

**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

NIAN VIEIRA FREIRE

**Comportamento Termodinâmico de Sistemas contendo Líquidos Iônicos nos
Processos de Separação: Experimental, Consistência, Modelagem e Simulação**

**Lorena
2024**

NIAN VIEIRA FREIRE

**Comportamento Termodinâmico de Sistemas contendo Líquidos Iônicos nos
Processos de Separação: Experimental, Consistência, Modelagem e Simulação**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências no 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
2024

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, 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)

Freire, Nian Vieira

Comportamento termodinâmico de sistemas contendo líquidos iônicos nos processos de separação: Experimental, consistência, modelagem e simulação / Nian Vieira Freire; orientador Pedro Felipe Arce Castillo - Versão Corrigida. - Lorena, 2024.
146 p.

Tese (Doutorado 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.
2024

1. Líquidos iônicos. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Equilíbrio líquido-vapor. 4. Equilíbrio líquido-líquido-vapor. 5. Modelagem termodinâmica. I. Título. II. Castillo, Pedro Felipe Arce, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Antônio Carlos Miranda Freire, e à minha mãe, Benedita de Souza Vieira Freire, por todo o apoio que me deram durante este período.

Ao Prof. Dr. Pedro Felipe Arce, pelo apoio, instrução e orientação durante o doutorado.

À Prof^a. Dr. Marivone Nunho Sousa, por permitir o uso de seu laboratório para a realização dos experimentos feitos neste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, que muito me ensinaram.

A Luis Gallo-García, pela ajuda no manuseio e reciclagem dos líquidos iônicos.

A Edson Igarashi, pela ajuda no conhecimento sobre Redes Neurais e Teste de Consistência Termodinâmica de Área.

A Franklin de Carvalho, pela ajuda no desenvolvimento no programa de curvas de calibração em Matlab.

A Matheus Nunes, pelo auxílio nas simulações em COSMO-RS.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

FREIRE, N. V. Comportamento termodinâmico de sistemas contendo líquidos iônicos nos processos de separação: Experimental, consistência, modelagem e simulação. 2024. 146 p. **Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2024.**

Os líquidos iônicos são sais fundidos que podem ser usados como solventes eficientes em diversos processos industriais, com a vantagem de serem pouco voláteis e facilmente reaproveitáveis. Assim, é interessante estudar o comportamento destes compostos em misturas, visando usar tais dados para tornar processos na indústria química mais eficientes e ecologicamente sustentáveis. O objetivo desta tese foi analisar o equilíbrio multifásico (ELL, ELV e ELLV) a baixas pressões e ELV a altas pressões, de sistemas contendo líquidos iônicos. Na primeira etapa da tese, foi verificado que é possível analisar o equilíbrio multifásico usando os equipamentos disponíveis (ebuliômetro de Othmer modificado para ELLV e ELV e célula de equilíbrio para ELL) em sistemas ternários de substâncias simples. A partir das curvas de calibração, conhecendo o índice de refração e densidade, foi possível determinar as composições de determinada fase no equilíbrio. Na segunda etapa da tese, foi estudado o sistema 1-butanol + acetato de n-butila + o líquido iônico [EMIM][EtSO₄] a 101,3 kPa em ELV, ELLV e ELL, obtendo assim o comportamento multifásico da mistura. Os dados obtidos foram submetidos a testes de consistência termodinâmica (ELV e ELLV) e de qualidade (ELL) e aqueles considerados consistentes foram modelados com a equação de estado PR-TV-CG e simulados com o modelo COSMO-RS (para ELL e ELV). A PR-TV-CG gerou desvios menores que 1,0% para temperatura, enquanto os desvios com COSMO ficaram abaixo de 5,0%. Também foi analisado o ELV a altas pressões dos sistemas binários CO₂ + líquidos iônicos {[EMIM][Cl], [EMIM][PF₆] e [HMIM][PF₆]} em célula de equilíbrio de alta pressão. A modelagem feita com PR-TV-CG gerou desvios de pressão por volta de 20,0%, revelando a perda de precisão do modelo a altas pressões. A simulação com Redes Neurais para estes sistemas mostrou desvios de pressão abaixo de 5,0%. Assim, os modelos termodinâmicos escolhidos nesta tese mostraram boa precisão e podem ser usados para simular processos industriais que operam com líquidos iônicos em equilíbrio multifásico.

Palavras-chave: Líquidos iônicos . Equilíbrio líquido-líquido . Equilíbrio líquido-vapor . Equilíbrio líquido-líquido-vapor . Modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

FREIRE, N. V. Thermodynamic behavior of systems containing ionic liquids in separation processes: Experimental, consistency, modeling and simulation. 2024. 146 p. **Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2024.**

Ionic liquids are melted salts which can be used as efficient solvents in many industrial processes, with the advantage of being low volatile and easily reusable. Thus, it is interesting to study the behavior of these compounds in mixture, aiming use these data to design more efficient and environmentally sustainable processes in chemical industry. The objective of this thesis was analyze the multiphasic equilibrium (LLE, VLE and VLLE) at low pressures and the VLE at high pressures of systems containing ionic liquids. In the first phase of the thesis, it was verified that is possible to analyze the multiphasic equilibrium using the available apparatus (modified Othmer ebulliometer for VLE and VLLE and equilibrium cell for ELL) in ternary systems of common compounds. Using calibration curves and knowing the refractive index and density, it was possible to determine the composition of each phase in equilibrium. In the second phase of the thesis, it was analyzed the 1-butanol + n-butyl acetate + ionic liquid [EMIM][EtSO₄] system at 101,3 kPa in VLE, VLLE and LLE, obtaining the multiphasic behavior of this mixture. Obtained data were submitted to thermodynamic consistency tests (VLE and VLLE) and quality tests (LLE) and the consistent data were modeled with the GC-VT-PR equation of state and simulated with COSMO-RS model (for VLE and LLE). The GC-VT-PR generated temperature deviations lower than 1,0%, while the deviations of COSMO model were lower than 5,0%. It was also analyzed the VLE at high pressures of the CO₂ + ionic liquids {[EMIM][Cl], [EMIM][PF₆] and [HMIM][PF₆]} in high pressure equilibrium cell. The modeling with GC-VT-PR equation generated pressure deviations of 20,0%, showing that the model loses the accuracy at high pressures. The simulation of these systems with Artificial Neural Networks presented pressure deviations lower than 5,0%. Thus, it is possible to verify that the chosen thermodynamic models in this thesis showed good accuracy and can be used to simulate industrial processes that work with these compounds at multiphasic equilibrium.

Keywords: Ionic liquids . liquid-liquid equilibrium . vapor-liquid equilibrium . vapor-liquid-liquid equilibria . Thermodynamic modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de cátions e ânions de líquidos iônicos	16
Figura 2 – Diagrama de fases do ELV metanol (1) + água (2) a 101,3 kPa.....	25
Figura 3 – Diagrama de fases do ELL água (1) + etanol (2) + acetato de etila (3) a 303,15 K	26
Figura 4 – Tipos de diagramas de ELLs ternários: (a) tipo I; (b) tipo II; (c) tipo III; (d) tipo IV; e (e) tipo 0.....	27
Figura 5 – Diagrama de fases do ELLV água (1) + álcool isoamílico a 101,3 kPa.....	28
Figura 6 – Esquema do funcionamento de uma rede neural artificial	31
Figura 7 – Perfil σ da água em 5 solventes diferentes	33
Figura 8 – Fluxograma do funcionamento dos algoritmos genéticos.....	34
Figura 9 – Equipamento experimental de equilíbrio líquido-vapor.....	36
Figura 10 – Equipamento de equilíbrio líquido-líquido	38
Figura 11 – Equipamento para o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões.....	39
Figura 12 – Refratômetro de bancada ABBE modelo AR1000C.....	40
Figura 13 – Densímetro Anton Paar portátil.....	41
Figura 14 – Constante ‘a’ presente na equação de Peng-Robinson com translação de volume + contribuição de grupos.....	49
Figura 15 – Esquema da pesquisa deste trabalho	56
Figura 16 – Curva binodal (•) e linhas de amarração (—) do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa e 298,15 K.....	63
Figura 17 – Diagrama T-x-y do ELV água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa	64
Figura 18 – Resultado (em fração mássica) da modelagem do ELL água + etanol + 1-butanol a 298,15 K.....	68
Figura 19 – Resultados das modelagens do ELV do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa	68
Figura 20 – Diagrama T-x-y do ELLV água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa.....	75
Figura 21 – Diagramas triangulares dos ELV e ELLV do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa.....	76
Figura 22 – Pontos de bolha do sistema CO ₂ + metanol a alta pressão.....	78
Figura 23 – Gráficos de fator de separação (S) e coeficiente de distribuição (D1) em função da fração molar de soluto na fase diluente.....	86
Figura 24 – Diagrama T-x-y do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 101,3 kPa	90
Figura 25 – Diagrama T-x-y do ELV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 101,3 kPa	91
Figura 26 – Diagrama ternário do ELL 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 308,15 K.....	91
Figura 27 – Diagrama de fases com ELLV e ELV do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO ₄] a 101,3 kPa	93
Figura 28 – Curvas de bolha do ELV CO ₂ + [EMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas.....	94
Figura 29 – Curvas de bolha do ELV CO ₂ + [HMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas	94
Figura 30 – Curvas de bolha do ELV CO ₂ + [EMIM][Cl] a diferentes temperaturas.....	95

Figura 31 – Perfil σ do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄].....	102
Figura 32 – Simulação em COSMO-RS do ELL do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 308,15 K.....	103
Figura 33 – Simulação em COSMO-RS do ELV do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 101,3 kPa	103
Figura 34 – Simulação em COSMO do ELL do sistema água + etanol +1-butanol a 298,15 K.....	105
Figura 35 – Simulação em COSMO do ELV do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equilíbrio de fases a baixas e altas pressões	17
Tabela 2 – Índices de refração e densidades dos reagentes utilizados a 298,15 K.....	35
Tabela 3 – Propriedades dos compostos utilizados	57
Tabela 4 – Valores encontrados de N e k_3 para os componentes usados.....	57
Tabela 5 – Valores dos grupos funcionais usados no método de Contribuição de Grupos ..	58
Tabela 6 – Valores dos parâmetros de interação de grupos para ELLV.....	59
Tabela 7 – Valores dos parâmetros de interação entre grupos para ELL	59
Tabela 8 – Valores dos parâmetros de interação entre grupos para ELV.....	60
Tabela 9 - Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema água + etanol + 1-butanol em ELL (298,15 K)	61
Tabela 10 - Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema água + etanol + 1-butanol em ELV (298,15 K).....	61
Tabela 11 – Linhas de amarração do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa e 298,15 K.....	62
Tabela 12 – Dados do ELV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa.....	63
Tabela 13 - Teste de qualidade dos dados experimentais utilizando o método de MARCILLA, RUIZ e GARCIA (1995) do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) (T=298,15 K)	66
Tabela 14 – Teste de consistência termodinâmica do ELV água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa	67
Tabela 15 – Resultados da modelagem do ELL água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 298,15 K com a EdE PR-TV-CG.....	67
Tabela 16 – Resultado da modelagem do ELV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 298,15 K com a EdE PR-TV-CG.....	68
Tabela 17 – Coeficientes da curva de calibração da fase aquosa do ELLV água + etanol + 1-butanol a 298,15 K.....	71
Tabela 18 – Coeficientes da curva de calibração da fase orgânica do ELLV água + etanol + 1-butanol a 298,15 K	71
Tabela 19 – Dados do ELLV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa.....	73
Tabela 20 – Resultados dos testes de consistência termodinâmica	74
Tabela 21 – Resultados para a modelagem do ELLV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa	75
Tabela 22 – Dados experimentais do sistema CO ₂ (1) + metanol (2) em ELV a altas pressões	77
Tabela 23 – Coeficientes da curva de calibração para a fase leve do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 298,15 K.....	80
Tabela 24 – Coeficientes da curva de calibração para a fase pesada do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 298,15 K.....	80
Tabela 25 – Dados experimentais do ELLV 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) a 101,3 kPa.....	81
Tabela 26 – Resultado do teste de consistência do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄]	82

Tabela 27 – Dados experimentais do ELV 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) a 101,3 kPa.....	83
Tabela 28 – Resultado do teste de consistência do ELV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄]	83
Tabela 29 – Coeficientes da curva de calibração para o ELL 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) a 308,15 K	84
Tabela 30 – Linhas de amarração do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) a 101,3 kPa e 308,15 K	84
Tabela 31 - Teste de qualidade dos dados experimentais utilizando o método de MARCILLA, RUIZ e GARCIA (1995) do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) (T=308,15 K)	85
Tabela 32 – Valores dos coeficientes de distribuição e fatores de separação para o sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) a 308,15 K	86
Tabela 33 – Dados experimentais dos sistemas binários CO ₂ (1) + LI (2) em ELV a altas pressões	87
Tabela 34 – Resultados do teste de consistência termodinâmica para os sistemas a altas pressões	88
Tabela 35 – Resultados da modelagem com PR-TV-CG para ELV e ELLV do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 101,3 kPa.....	89
Tabela 36 – Resultados da modelagem com PR-TV-CG para o ELL do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO ₄] a 308,15 K.....	89
Tabela 37 – Resultados da modelagem com PR-TV-CG para os ELVs dos sistemas CO ₂ + LI a altas pressões	89
Tabela 38 – Códigos SMILES para as substâncias usadas	96
Tabela 39 – Valores dos descritores moleculares das substâncias simples usadas.....	97
Tabela 40 – Valores dos descritores moleculares dos líquidos iônicos	98
Tabela 41 - Resultados para três variáveis dependentes para arquiteturas X-X-3 para sistemas de validação.....	99
Tabela 42 - Resultados da pressão como variável dependente para arquiteturas X-X-X-1 para os sistemas com líquidos iônicos	100
Tabela 43 – Propriedades físicas de alguns líquidos iônicos	107

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

[EMIM][Cl]	cloreto de 1-etil-3-metil-imidazólio
[EMIM][EtSO ₄]	etilsulfato de 1-etil-3-metil-imidazólio
[EMIM][PF ₆]	hexafluorofosfato de 1-etil-3-metil-imidazólio
[HMIM][PF ₆]	hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metil-imidazólio
A	constante adimensional da EdE PR-TV
a, b	constantes da EdE PR, PR-TV
a _{ij} , b _{ij}	parâmetros de cruzamento
a _{nm} , b _{nm} , c _{nm}	parâmetros de interação de grupos
B	constante adimensional da EdE PR-TV
COSMO	<i>C</i> onductor-lik <i>S</i> creening <i>M</i> odel
EdE	equação de estado
ELL	equilíbrio líquido-líquido
ELLV	equilíbrio líquido-líquido-vapor
ELV	equilíbrio líquido-vapor
g ^{E,R}	parte residual da energia livre de Gibbs em excesso
IR	ndice de refração
K	constante de equilíbrio termodinâmico
LI	líquido iônico
lw	fase pesada (<i>lower phase</i>)
M	massa de solução
MM	massa molecular
N, k ₃	parâmetro de componente puro da equação PR-TV
P	pressão
PC-SAFT	Perturbed Chain – Statistical Association Fluid Theory
PR	Peng-Robinson
PR-TV	Peng-Robinson com Translação de Volume
PR-TV-CG	Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos
Q _k	área superficial relativa do subgrupo k na UNIFAC
R	constante universal dos gases
R _k	volume superficial relativo do subgrupo k na UNIFAC
RMSE	raiz do erro quadrático médio
RNA	Redes Neurais Artificiais

t	fator de correção de volume da EdE PR-TV
T	temperatura
T*	constante adimensional da EdE PR-TV
UNIFAC	UNIQUAC <i>Functional-group Activity Coefficients</i>
up	fase leve (<i>upper phase</i>)
V	volume
w _i	fração mássica do componente 'i'
x _i	fração molar do componente 'i' na fase líquida
y _i	fração molar do componente 'i' na fase vapor
Z	fator de compressibilidade

Super-índices e sub-índices:

aq	fase aquosa
i,j	componentes i e j
k	sub-grupo k
L	fase líquida
nm	grupos n e m
org	fase orgânica
SAT	saturação
SOL	solução
V	fase vapor

Símbolos gregos:

α	função da temperatura para a constante 'a'
β	designação a uma fase específica da mistura
γ	coeficiente de atividade
δ	desvio do teste de qualidade
Θ_m	área superficial do grupo m
μ	potencial químico
ρ	densidade
σ	densidade de polarização de cargas elétricas no modelo COSMO
ϕ	coeficiente de fugacidade
ψ	parâmetro de interação entre grupos com dependência da temperatura
Γ_k	coeficiente de atividade do grupo estrutural k

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Características dos líquidos iônicos	16
1.2 Equilíbrio termodinâmico	16
1.3 Justificativas.....	18
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Uso dos líquidos iônicos	20
3.2 Biocombustíveis.....	20
3.3 Captura de gases do efeito estufa.....	22
3.4 Tipos de equilíbrio termodinâmico e diagramas de fases	23
3.4.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)	24
3.4.2 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)	25
3.4.3 Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV)	27
3.5 Equações de Estado e Modelagem.....	28
3.6 Simulação termodinâmica.....	29
3.6.1 Redes Neurais Artificiais	30
3.6.2 Descritores moleculares	31
3.6.3 SMILES	32
3.6.4 COSMO-RS	32
3.7 Algoritmos genéticos	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Reagentes	35
4.1 Avaliação experimental	35
4.1.1 Refratômetro	40
4.1.2 Densímetro.....	40
4.1.3 Curvas de calibração	41
4.2 Análise dos dados termodinâmicos.....	42
4.2.1 Teste de qualidade	42
4.2.2 Teste de consistência termodinâmica a baixas pressões	43
4.2.3 Teste de consistência termodinâmica a altas pressões.....	44
4.3 Equações de Estado	45
4.3.1 Equação de Peng-Robinson	45
4.3.2 Equação de Peng-Robinson com translação de volume	46
4.3.3 Equação de Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos	47
4.5 Modelagem Termodinâmica	51
4.5.1 Abordagem Gamma-Gamma (γ - γ).....	51
4.5.2 Abordagem Gamma-Phi (γ - ϕ)	52
4.5.3 Abordagem Gamma-Gamma-Phi (γ - γ - ϕ)	53
4.6 Estabilidade de fases	53
4.7 Coeficiente de distribuição e fator de separação.....	54
4.8 Execução da Simulação Termodinâmica	55

4.9 Cálculo de incertezas	55
4.10 Esquema de estudos	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 Propriedades termodinâmicas dos compostos.....	57
5.1.1 Parâmetros de componente puro	57
5.1.2 Parâmetros de contribuição de grupos	58
5.2 Resultados da validação do equipamento experimental para ELL e ELV	60
5.2.1 Curvas de calibração	60
5.2.2 Dados experimentais do ELL.....	62
5.2.3 Dados experimentais do ELV	63
5.2.4 Teste de qualidade e Consistência termodinâmica	64
5.2.5 Modelagem termodinâmica do ELL e ELV.....	67
5.3 Resultados da validação do equipamento experimental para ELLV	69
5.3.1 Curvas de calibração	69
5.3.2 Dados experimentais de validação do equipamento	72
5.3.3 Consistência termodinâmica	74
5.3.4 Modelagem termodinâmica do ELLV de validação	74
5.4 Discussão dos resultados de equilíbrio do sistema água + etanol + 1-butanol em ELL, ELV e ELLV para validação.....	76
5.5 Resultados da validação do ELV a altas pressões.....	77
5.6 Resultados do sistema com líquido iônico em ELL, ELV e ELLV	79
5.6.1 Resultados experimentais do ELLV	79
5.6.2 Resultados experimentais do ELV	82
5.6.3 Resultados experimentais do ELL	83
5.6.4 Resultados experimentais do ELV a alta pressão	86
5.7 Modelagem termodinâmica dos sistemas com líquido iônico	88
5.8 Simulação termodinâmica com RNA	96
5.9 Simulação termodinâmica com COSMO-RS	101
5.10 Propriedades e parâmetros de componente puro para outros líquidos iônicos ..	106
6 CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS	112
APÊNDICES.....	121
APÊNDICE A.....	122
APÊNDICE B	128
APÊNDICE C	134
APÊNDICE D.....	137
APÊNDICE E	144

1 INTRODUÇÃO

A indústria química sempre visa melhorar a eficiência de seus processos de separação, seja com equipamentos mais modernos ou com novos compostos. Neste cenário, os líquidos iônicos (LIs) se apresentam como os solventes neotéricos e são foco de grandes expectativas (EYCKENS; HERDENSON, 2019). Estes sais fundidos são ótimos solventes, não-voláteis e menos agressivos ao meio ambiente, representando um grupo de fluidos inovadores na engenharia e podem ser usados em processos de separação, substituição de solvente, purificação de gases, catálise homogênea e heterogênea, reações biológicas, etc. Sua presença em estado líquido a condições próximas às ambientais se deve ao fato destes compostos serem formados por íons assimétricos, com um cátion orgânico sendo maior do que o ânion, geralmente inorgânico e mais simples, o que os difere de sais inorgânicos. (DE LOS RIOS; FERNÁNDEZ, 2014; LEI *et al.*, 2017; VEKARIYA, 2017).

Apesar de serem substâncias já conhecidas desde o século XIX, apenas nos anos de 1980 estes compostos chamaram a atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades (WELTON, 2018). Por exemplo, em muitas aplicações em condições supercríticas, os LIs são usados em conjunto com o CO₂. Os LIs são não-voláteis, mas são substâncias altamente polares. Por outro lado, o CO₂ supercrítico é apolar, mas uma substância altamente volátil. A combinação destes dois tipos de solventes gera um sistema com algumas características únicas. A solubilidade do CO₂ supercrítico em vários LIs é muito elevada, embora a solubilidade de LIs no CO₂ supercrítico é considerada baixa. Este comportamento é muito interessante para processos a altas pressões para a recuperação de solutos orgânicos (KESKIN *et al.*, 2007; KROON; PETERS, 2014). Outro exemplo é a indústria do biodiesel, na qual os LIs podem ser usados para separar a mistura de ésteres graxos que compõe o biodiesel do álcool usado na reação de transesterificação em uma extração líquido-líquido, sendo mais poderoso para este fim do que outros solventes, garantindo maior rendimento no processo (ANDREANI; ROCHA, 2012; PESIC *et al.*, 2021).

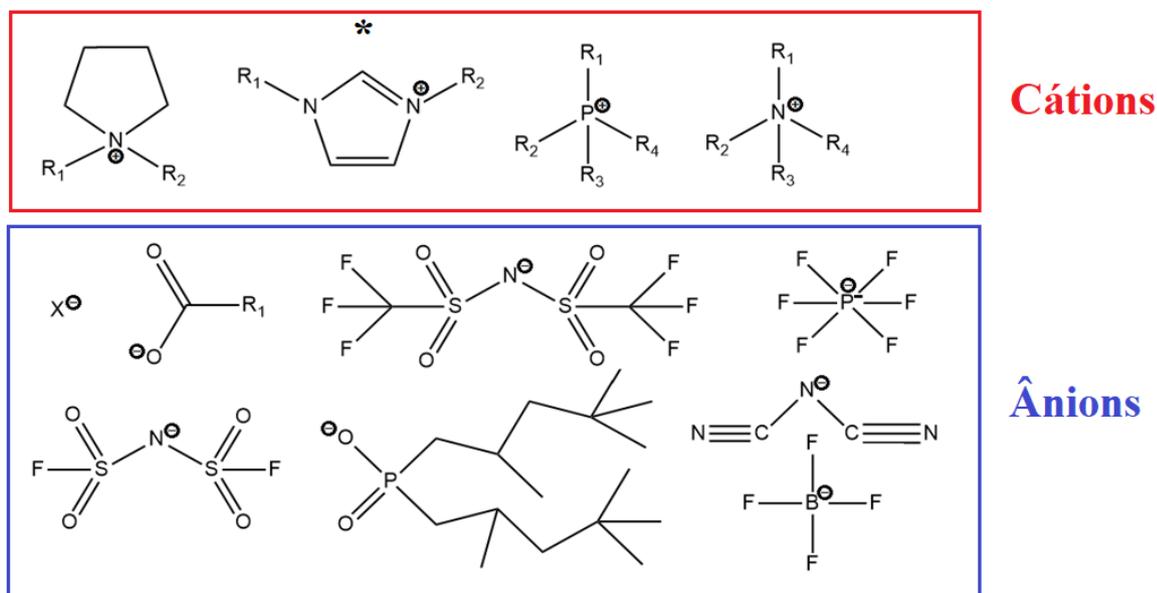
Além destas propriedades, muitos líquidos iônicos são biodegradáveis, não-inflamáveis e não-tóxicos para seres humanos, o que auxilia na busca por processos químicos mais sustentáveis e menos agressivos ao meio ambiente. E, como eles são pouco voláteis, não geram vapores que podem afetar pessoas ao redor. Por isso, eles também são foco de muitos estudos para usá-los como substitutos de solventes tradicionais na indústria química, como o ciclohexano, que são mais tóxicos e perigosos de serem manipulados (NASIRPOUR; MOHAMMADPOURFARD; HERIS, 2020).

1.1 Características dos líquidos iônicos

Os LIs são moléculas complexas, compostas por sais orgânicos líquidos a temperaturas inferiores a 100°C, termicamente estáveis e que podem ser usadas como solventes, reagentes e catalisadores. Seu uso como solvente, em especial, é o mais interessante, sendo estes compostos muito eficientes em processos de extração líquido-líquido, destilação azeotrópica e extrativa (DE LOS RIOS; FERNÁNDEZ, 2014; RODRIGUEZ, 2016; LI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017).

Estes compostos são atrativos devido a propriedades que os tornam mais seguros e ambientalmente seguros, sendo não-inflamáveis, não-voláteis, não-reativos com a água, térmica e quimicamente estáveis e facilmente reutilizáveis. Muitos compostos orgânicos e inorgânicos podem ser facilmente dissolvidos neles. Além disso, eles podem ser formados por uma variedade de cátions e ânions, dependendo de qual substância deseja-se dissolver. Algumas opções de cátions e ânions comuns na configuração dos líquidos iônicos estão presentes na Figura 1. Todavia, seu custo ainda é um empecilho, sendo substâncias muito caras (ZHANG *et al.*, 2016; GREER; JACQUEMIN; HARDACRE, 2020).

Figura 1 – Exemplos de cátions e ânions de líquidos iônicos



* R1-R2-imidazólio

Fonte: Arquivo pessoal.

1.2 Equilíbrio termodinâmico

Quando duas ou mais fases de misturas multicomponentes entram em contato, elas

tendem a transferir seus constituintes entre si até que a composição de cada uma delas fique constante. Neste momento, pode-se dizer que o equilíbrio foi atingido e as propriedades termodinâmicas do sistema não variam com o tempo (BRIGNOLE; PEREDA, 2013; GMEHLING *et al.*, 2012; MICHELSEN; MOLLERUP, 2007).

O equilíbrio de fases é atingido quando as condições do sistema analisado (pressão P , temperatura T e potencial químico μ) satisfazem aos critérios de equilíbrio mecânico ($P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi$), térmico ($T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$) e químico ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi$), sendo α , β e \dots π as fases presentes no sistema. O equilíbrio químico também pode ser representado pela fugacidade para o componente i : $\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \dots = \hat{f}_i^\pi$ (WALAS, 1985).

O estudo do comportamento de fases envolvendo as fases líquida (L) e vapor (V) pode ser feito a pressões baixas e moderadas (menores que 10,0 bar) utilizando as abordagens: γ - ϕ , γ - γ e γ - γ - ϕ para o equilíbrio líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV), respectivamente, ou a altas pressões (maiores que 10,0 bar) utilizando a abordagem ϕ - ϕ para o ELV. Usando os critérios do equilíbrio termodinâmico, na Tabela 1 são mostradas as diferentes abordagens usadas nesta tese.

Tabela 1 – Equilíbrio de fases a baixas e altas pressões

Baixas pressões	ELV	$x_i P_i^{sat} \gamma_i = y_i \hat{\phi}_i^V P$
	ELL	$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} = x_i^{L2} \gamma_i^{L2}$
	ELLV	$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} P_i^{SAT} = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} P_i^{SAT} = y_i \hat{\phi}_i^V P$
Altas pressões	ELV	$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V$

Fonte: Arquivo pessoal.

Nas equações da Tabela 1, i representa o componente i , x_i e y_i são as frações molares nas fases líquida L_i e vapor, respectivamente, P_i^{sat} é a pressão de saturação, γ_i é o coeficiente de atividade, $\hat{\phi}_i^L$ é o coeficiente de fugacidade. O coeficiente de atividade é obtido utilizando modelos de energia livre de Gibbs em excesso e o coeficiente de fugacidade é obtido utilizando uma equação de estado com regras de mistura e propriedades dos componentes envolvidos (HEMPTINNE, 2012).

1.3 Justificativas

Recentemente, os LIs ganharam popularidade como solventes únicos em diferentes áreas técnicas de separação. Devido às propriedades ajustáveis que podem ser selecionadas escolhendo constituintes catiônicos ou aniônicos apropriados (Figura 1), eles podem ser aplicados em cromatografia e métodos eletro-cromatográficos como modificadores de fase móvel ou estacionária e também em processos de separação como novos solventes e arrastadores (*entrainers*). Suas propriedades vantajosas, do ponto de vista dos mecanismos de separação, como boa estabilidade térmica, boa capacidade de extração para vários íons orgânicos e inorgânicos e a possibilidade de controlar a miscibilidade com água e solventes orgânicos, tornam essa classe de compostos uma alternativa atraente aos solventes orgânicos clássicos (NASIRPOUR; MOHAMMADPOURFARD; HERIS, 2020). Além disso, a substituição dos solventes orgânicos por LIs pode ser benigna ao meio ambiente por estes compostos serem não-inflamáveis e não-voláteis.

Os LIs são usados em diversas aplicações industriais, sendo que este estudo se focou em seu uso nas áreas de biocombustíveis e na captura de carbono (CHONG *et al.*, 2017). Na produção de biobutanol, por exemplo, os líquidos iônicos podem ser usados para retirar o butanol do seu meio reacional do processo de fermentação para impedir a inibição dos microrganismos fermentadores, enquanto eles também podem ser usados como solvente em destilações azeotrópicas para o bioetanol. Na captura de carbono, os LIs podem ser usados como solventes para solubilizar o CO₂ emitido por reações de combustão, reduzindo assim a poluição. Assim, o estudo do equilíbrio de fases de sistemas com LIs é importante para desenvolver tecnologias e processos para aumentar a eficiência destes setores.

O conhecimento das solubilidades mútuas de solventes moleculares e LIs, antes de suas aplicações industriais, também é muito importante, além de que muitos fatores que controlam o comportamento de fase destes compostos podem ser descritos com dados de equilíbrio de fases e equações de estado (EdE). Por outro lado, dados de equilíbrio termodinâmico de sistemas ternários contendo LIs ainda são escassos, sendo estes necessários para o projeto dos equipamentos utilizados nos processos de separação. A fim de aplicar esses novos compostos em diferentes processos, o estudo de suas propriedades físicas, puro ou misturado a outros solventes, e equilíbrio de fases (ELV, ELL e ELLV) é crucial do ponto de vista tecnológico e necessário para o projeto e controle de unidades de processamento e de separação.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese de doutorado é o estudo experimental e computacional de equilíbrios líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV) ternários a baixas pressões e equilíbrios líquido-vapor binários a altas pressões envolvendo líquidos iônicos. Os objetivos específicos são:

- 2.1. Predição das propriedades críticas dos líquidos iônicos utilizando métodos de contribuição de grupos;
- 2.2. Avaliação dos parâmetros de componente puro da EdE PR-TV-CG, N e k_3 , dos líquidos iônicos utilizando pressões de saturação e do volume do líquido saturado e determinação dos parâmetros de grupo de UNIFAC para os líquidos iônicos;
- 2.3. Validação do equipamento experimental do ELL, ELV e do ELLV para o sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa no contexto da produção de biobutanol, de modo a testar o equipamento e descrever e modelar o comportamento de sistemas com substâncias simples;
- 2.4. Determinação experimental de dados de ELL, ELV e ELLV de sistemas ternários contendo líquidos iônicos a baixas pressões, no contexto de biobutanol, e ELV binário com líquido iônico a altas pressões no contexto de captura de carbono;
- 2.5. Teste de qualidade (ELL) e análise da consistência termodinâmica (ELV e ELLV) dos dados experimentais;
- 2.6. Modelagem termodinâmica dos dados utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com Translação de Volume e Contribuição de Grupos (PR-TV-CG) e simulação com COSMO-RS e Redes Neurais Artificiais (RNA);
- 2.7. Desenvolvimento de interfaces gráficas no MatLab para facilitar a interação entre o usuário com os programas computacionais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Uso dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LI) são compostos muito versáteis. São sais fundidos menos nocivos do que os solventes tradicionais da Química, já que são termicamente estáveis, não-inflamáveis e não-reativos com a água, sendo sua principal característica a baixa volatilidade, tendo uma pressão de vapor quase nula. Além disso, são solventes muito eficientes, capazes de dissolver uma vasta gama de compostos, dependendo dos cátions e ânions que os formam. Assim, são solventes que chamam a atenção da indústria química devido à essa versatilidade (NASIRPOUR; MOHAMMADPOURFARD; HERIS, 2020).

Várias áreas da indústria química podem se favorecer de sua utilização, como nos processos de separação, como extração líquido-líquido em áreas como dessulfurização de gasolina e purificação de biodiesel, e destilação azeotrópica e extrativa. Eles também podem ser usados como catalisadores e reagentes em alguns processos bioquímicos (DE LOS RIOS; FERNÁNDEZ, 2014; PESIC *et al.*, 2021).

Para propiciar tais processos, dados sobre equilíbrios termodinâmicos envolvendo estes compostos são necessários. Todavia, na literatura, dados de equilíbrio de líquidos iônicos ainda são escassos. Assim, esta tese visou estudar equilíbrios de fases (ELL, ELV e ELLV) envolvendo líquidos iônicos e outros compostos comuns na indústria química, focando-se em seus usos nos setores de biocombustíveis (biobutanol) e captura de carbono.

3.2 Biocombustíveis

Com o advento da Revolução Industrial, o desmatamento de áreas florestadas para pecuária e agricultura extrativistas e do uso de combustíveis fósseis como carvão e petróleo para produzir energia, a humanidade desde então emitiu grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases na atmosfera terrestre. A grande concentração destes gases aumenta a retenção do calor emitido pelo Sol no planeta, gerando assim o fenômeno do efeito estufa e, conseqüentemente, o aquecimento global, o que pode ameaçar a vida no planeta elevando o nível do mar, aumentando a acidez dos oceanos e causando desastres climáticos mais destrutivos (HAJJARI *et al.*, 2017).

Neste contexto, acordos e reuniões internacionais começaram a ser realizados visando reduzir o aquecimento do planeta e diminuir a emissão de gases causadores do efeito estufa, como o Acordo de Paris, ratificado em 2015 que objetiva manter o aumento da temperatura do planeta abaixo de 2°C acima dos níveis pré-industriais (BRASIL, 2023).

Para atingir esta meta, uma das possíveis alternativas é a substituição dos combustíveis fósseis da matriz energética mundial por combustíveis renováveis e biocombustíveis, como o biodiesel, o bioetanol e o biobutanol. Sendo estes combustíveis derivados de fontes vegetais, animais ou de algas, estas fontes se renovam continuamente consumindo, direta ou indiretamente, o CO₂ emitido pela queima destes combustíveis para seu crescimento, acabando por terem um saldo quase neutro na emissão de gases estufa (CALLEGARI *et al.*, 2020).

O biobutanol, por exemplo, é o álcool 1-butanol produzido a partir do processo de fermentação acetona-butanol-etanol (ABE), o qual pode ser usado como biocombustível ou como aditivo, e também como solvente para óleos vegetais, resinas, ceras, tintas, gorduras, entre outros produtos (LIANG *et al.*, 2022). Entretanto, este processo necessita de otimizações para se tornar mais economicamente viável, já que o 1-butanol produzido pode inibir o processo de fermentação se acumulado na mistura, necessitando assim de controle durante o processo, e também de métodos eficientes para a separação e purificação do 1-butanol do meio reacional, usando, por exemplo, extração líquido-líquido ou destilação azeotrópica com líquidos iônicos para separar o 1-butanol da água e do acetato de n-butila que podem estar presentes na mistura. Os líquidos iônicos são interessantes para serem aplicados nesta separação pois podem substituir solventes mais voláteis, inflamáveis e nocivos usados para este fim, o que tornaria o processo mais seguro e ambientalmente amigável (HA *et al.*, 2010).

Muitos estudos já foram realizados neste sentido. Wang *et al.* (2021) estudaram a separação azeotrópica do acetato de n-butila e 1-butanol usando líquidos iônicos baseados em imidazólio com o ânion fosfato, enquanto Xu *et al.* (2017) investigaram a separação de misturas de álcoois e ésteres usando líquidos iônicos de imidazólio com o ânion hexafluorofosfato (PF₆). Davis e Morton (2008) e Dehury, Mahanta e Benerjee (2016) analisaram o uso de líquidos iônicos baseados em imidazólio com o ânion bis(trifluorometilsulfonyl)imida (Tf₂N) para separar o 1-butanol da água, enquanto Wu *et al.* (2003) estudaram líquidos iônicos com o ânion hexafluorofosfato para a mesma separação de componentes. Estes artigos se baseiam na separação de componentes da mistura da fermentação ABE utilizando do processo de extração líquido-líquido e obtiveram bons resultados, mostrando que o uso de líquidos iônicos para substituir solventes tradicionais usados na indústria química possui muito interesse e é foco de muitas pesquisas.

3.3 Captura de gases do efeito estufa

Além do uso de biocombustíveis, outros processos para reduzir as emissões de dióxido de carbono na atmosfera são foco de estudos. Um desses processos é a captura de carbono, utilização e estoque (*Carbon Capture, Utilization and Storage – CCUS*, em inglês). Essa tecnologia visa separar o dióxido de carbono dos gases derivados de reações de combustão, transportá-lo até locais apropriados, estocá-lo e utilizá-lo em outras aplicações. Neste processo, a etapa de separação do CO₂ dos outros gases é a mais importante e mais passível de melhorias, de modo a torná-la mais eficiente. Há diversos processos para separação de CO₂ de gases de pós-combustão, como a separação por membranas, técnicas criogênicas, adsorção e absorção (DING; LIU, 2020). Entre estes processos, a absorção de CO₂ por solventes é uma das mais promissoras, já que tem o potencial de operar em larga capacidade de processamento.

A captura de CO₂ por absorção pode ocorrer por via física ou química. Na absorção física, a captura do gás por solventes se dá pela Lei de Henry sob altas condições de pressão e baixas temperaturas. Embora este método permita uma fácil recuperação do solvente a partir de aquecimento ou despressurização, ele requer muita energia para pressurizar os gases de combustão e não obtém uma captura de gás tão alta quanto a via química. Já a via química envolve o uso de solventes que formam uma fraca ligação química com o CO₂, geralmente a partir de grupos amino, para capturar o gás e depois regenerar o solvente a partir de aquecimento. Este tipo de absorção apresenta maior capacidade de captura e pode ser realizado sob pressão atmosférica, embora ocorra um considerável aumento da viscosidade do solvente após a absorção do dióxido de carbono. Esses processos de absorção possuem boa seletividade e eficiência na captura do CO₂, embora ainda possuam vários problemas tecnológicos relacionados, como alta corrosão de equipamentos, alto gasto energético para recuperar os solventes e alta toxicidade dos solventes (OCHEDI *et al.*, 2021).

Estes processos de absorção podem usar diversos tipos de solventes, como soluções de aminas, líquidos iônicos e solvente eutéticos profundos. Os líquidos iônicos podem ser solventes muito promissores para este fim, pois possuem pressão de vapor quase desprezível, são termicamente estáveis, possuem seletividade e boa solubilidade com o CO₂ e são geralmente menos viscosos do que os solventes eutéticos. Muitos líquidos iônicos podem atuar como bons absorventes físicos de CO₂, necessitando, entretanto, operar sob altas pressões, por volta de 400 bar. Já líquidos iônicos com grupos amino em sua estrutura, como aqueles baseados em piridina, executam absorção tanto física quanto química e podem atingir capacidades de captura na faixa de 1,5 mol CO₂/mol solvente a condições

atmosféricas de pressão. Todavia, quando a absorção química do CO₂ ocorre, a viscosidade do líquido iônico aumenta consideravelmente, o que cria empecilhos para o seu fluxo e transporte (FOORGINEZHAD; YOU; JI, 2022).

Após capturado, o CO₂ é transportado até instalações onde ele pode ser armazenado em minerais no subsolo (estoque geológico) ou usado em outras aplicações industriais e comerciais como, por exemplo, para sintetizar carbonatos e polímeros. Muitas indústrias podem reduzir consideravelmente suas emissões ao adotarem a captura de carbono, como as indústrias de cimento e siderurgia, e, com esse método, é possível criar plantas industriais com quase zero emissão de CO₂, como biorrefinarias que produzem etanol. Sendo o dióxido de carbono um dos subprodutos da fermentação, aplicar métodos de captura e estoque de carbono pode levar estas instalações a serem plantas industriais verdes e acumular créditos de carbono (BAHMAN *et al.*, 2023).

3.4 Tipos de equilíbrio termodinâmico e diagramas de fases

Quando uma mistura de compostos, sob determinadas condições de temperatura e pressão, forma várias fases termodinâmicas, estas tendem a trocar matéria entre elas até se atingir um equilíbrio, onde o fluxo de massa entre elas se torne constante. Para qualquer tipo de equilíbrio, o equilíbrio entre as fases (α e β) do sistema é atingido quando as condições deste satisfazem aos critérios de equilíbrio mecânico, térmico e químico, mostradas nas Equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad (3.1)$$

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad (3.2)$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad (3.3)$$

As fases envolvidas em um equilíbrio termodinâmico podem ser inúmeras, como equilíbrio entre fases sólidas, líquidas e de vapor, podendo haver três ou mais fases presentes. Nos cálculos, o equilíbrio entre as fases é atingido nas condições de isofugacidade para o componente i na fase α e na β (SANDLER, 2006), como mostra a Equação 3.4.

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} \quad (3.4)$$

A partir dos dados obtidos experimentalmente ou por modelagem, é possível fazer um diagrama de fases, gráfico que mostra as condições de equilíbrio entre fases termodinamicamente distintas. No diagrama de fases, são construídas as curvas de equilíbrio, sendo estas as linhas que demarcam os limites e as condições para que múltiplas fases possam existir em equilíbrio.

Para substâncias puras, os diagramas de fases são feitos em função da pressão, temperatura e/ou volume do composto, sendo apresentados o ponto triplo, no qual há a coexistência dos estados sólido, líquido e gasoso, e o ponto crítico da substância, a partir do qual começa sua região supercrítica. Estes dois pontos ficam em conjunto com a região de saturação, a qual delimita as fases de líquido comprimido e vapor superaquecido. Para sistemas multicomponentes, os diagramas de fases são construídos em função da composição da mistura e da pressão (para sistemas isotérmicos) ou temperatura (para sistemas isobáricos) do sistema, onde, para cada fração molar dos componentes da mistura, há uma diferente condição de temperatura e pressão (SMITH; INOMATA; PETERS, 2013).

3.4.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

O equilíbrio líquido-vapor, como seu nome sugere, ocorre quando há um equilíbrio termodinâmico em um sistema onde há uma fase vapor e uma fase líquida. A curva que separa a região de saturação da fase vapor é denominada curva de orvalho, enquanto a que separa a região de saturação da fase líquida é a curva de bolha (Figura 2). Este tipo de equilíbrio é útil para estudar e simular principalmente processos de destilação, usados para separar compostos a partir de seus diferentes pontos de ebulição (PEREIRA, 2018). Com os diagramas de fases de ELV, é possível executar métodos gráficos como o de McCabe-Thiele, que é usado para definir o número de pratos teóricos em uma torre de destilação, além de ajudar a definir a temperatura necessária em cada estágio do processo.

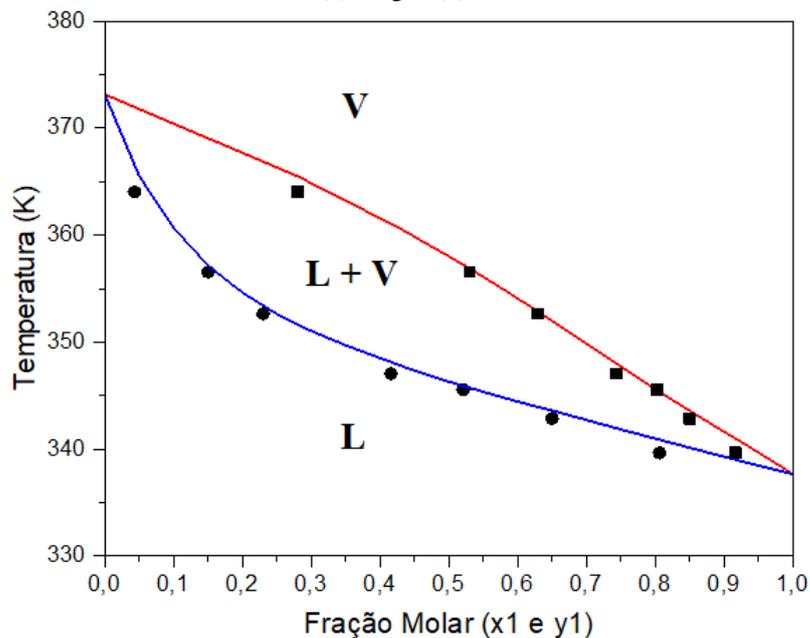
A análise do comportamento termodinâmico de um ELV pode ser feita usando várias abordagens, como a gamma-phi (γ - ϕ) e phi-phi (ϕ - ϕ). A primeira é utilizada para sistemas a pressões baixas e/ou moderadas (geralmente, até 10,0 bar), enquanto a segunda é utilizada para altas pressões. Essas abordagens são apresentadas nas Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$x_i P_i^{SAT} \gamma_i = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (3.5)$$

$$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V \quad (3.6)$$

Sendo x_i e y_i as frações molares do componente 'i' nas fases líquida e vapor, respectivamente, P_i^{sat} a pressão de saturação do componente 'i' na temperatura de equilíbrio, P a pressão do sistema, γ_i o coeficiente de atividade do componente 'i' e $\hat{\phi}_i$ o coeficiente de fugacidade do componente 'i' em uma determinada fase da mistura.

Figura 2 – Diagrama de fases do ELV metanol (1) + água (2) a 101,3 kPa



Fonte: (FREIRE, 2019)

3.4.2 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Este tipo de equilíbrio ocorre quando um sistema que apresenta duas fases líquidas atinge o equilíbrio, sendo este equilíbrio útil em diversos processos industriais, como extração líquido-líquido, desacidificação de óleos vegetais, entre outros.

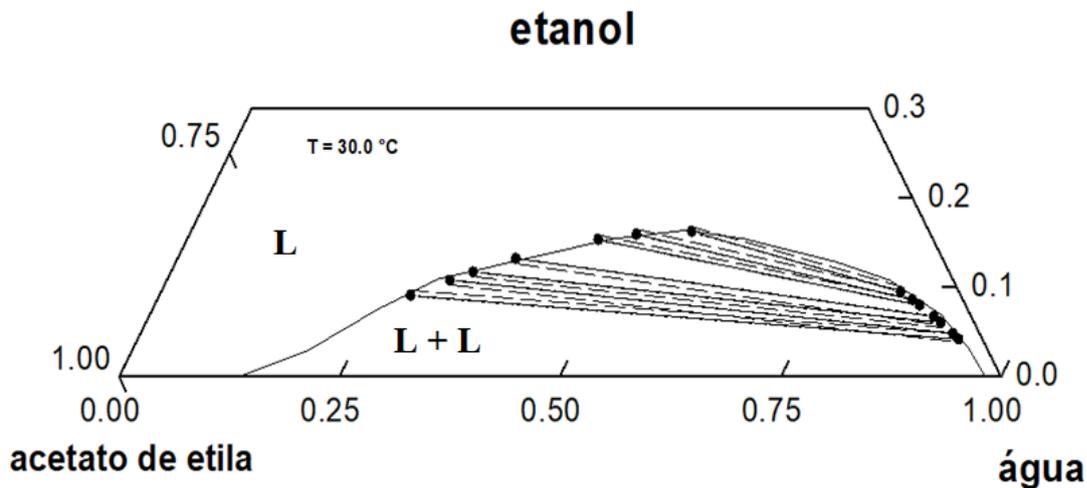
Nos diagramas de fases de equilíbrio entre duas fases líquidas, a região em que a mistura se encontra homogênea e a região em que há a formação de duas fases (heterogênea) são delimitadas pelas curvas binodais. As composições de equilíbrio são obtidas na intersecção das curvas binodais com as linhas de amarração, as quais ligam a curva da fase orgânica (ou leve), rica em um dos solventes, e a fase aquosa (ou pesada), rica em outro solvente (Figura 3). Outros componentes (solutos) podem ficar mais concentrados em uma fase líquida ou outra, dependendo de sua afinidade com os solventes (PEREIRA, 2018). As linhas de amarração podem ser usadas para projetar equipamentos e carregamentos para

processos de extração líquido-líquido, podendo prever a composição das fases líquidas formadas e qual das fases concentrará mais o soluto desejado.

Para este equilíbrio, utiliza-se a abordagem gamma-gamma (γ - γ) para a modelagem termodinâmica, conforme a Equação 3.7.

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} \quad (3.7)$$

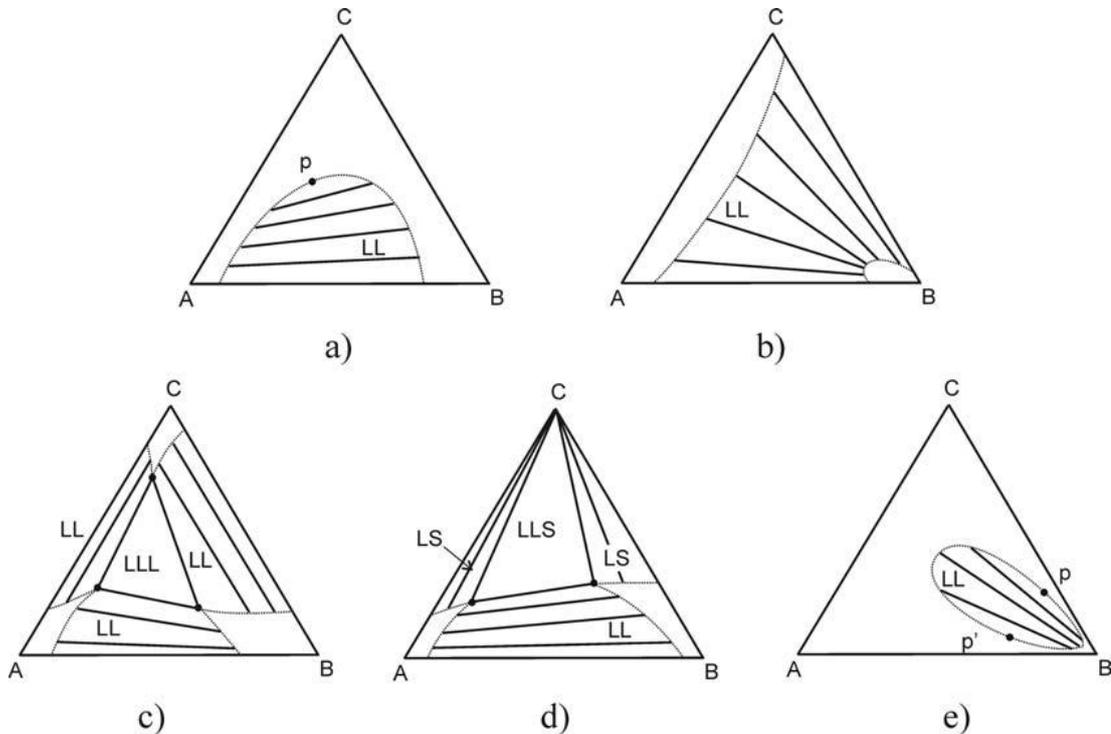
Figura 3 – Diagrama de fases do ELL água (1) + etanol (2) + acetato de etila (3) a 303,15 K



Fonte: Adaptado de (ROBLES *et al.*, 2020).

De acordo com o comportamento apresentados pela curva binodal e linhas de amarração, os equilíbrios líquido-líquido de sistemas ternários podem ser classificados em alguns tipos, os quais são mostrados na Figura 4, segundo a classificação de Treybal. Os diagramas de Tipo 0 não apresentam nenhum par parcialmente miscível. Os diagramas do Tipo I apresentam a formação de um par de componentes parcialmente miscível. Os diagramas do Tipo II apresentam a formação de dois pares de componentes parcialmente miscíveis, enquanto os diagramas do Tipo III apresentam a formação de três pares parcialmente miscíveis. Nos diagramas do Tipo IV há a formação de fases sólidas.

Figura 4 – Tipos de diagramas de ELLs ternários: (a) tipo I; (b) tipo II; (c) tipo III; (d) tipo IV; e (e) tipo 0



Fonte: (GOMIS *et al.*, 2011).

3.4.3 Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV)

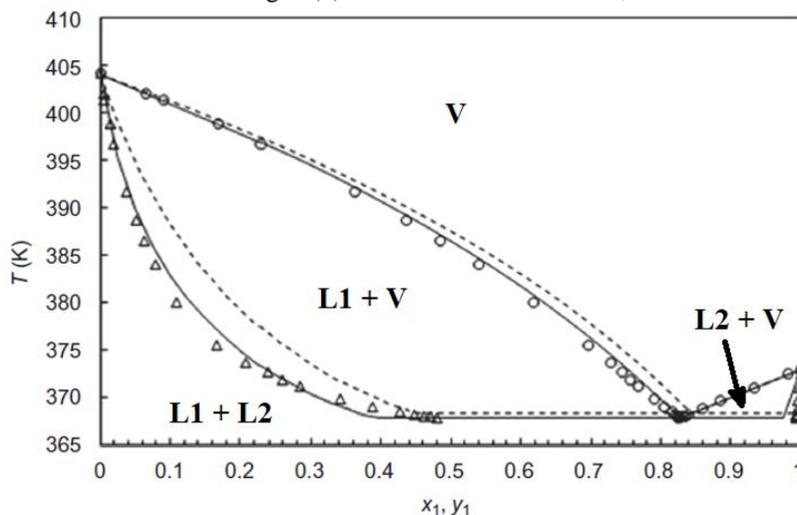
O equilíbrio líquido-líquido-vapor ocorre quando há um equilíbrio em um sistema que apresenta duas fases líquidas e uma fase vapor, sendo um equilíbrio mais raro, que ocorre em alguns sistemas sob condições de temperatura, pressão e em uma faixa de composições bem específicas, sendo caracterizado pela formação de um azeótropo heterogêneo. Fora das condições deste azeótropo, o sistema volta a se comportar como um ELL ou como um ELV (Figura 5). O ELLV pode ocorrer em alguns processos industriais, como na produção de bebidas destiladas e na produção de álcool hidratado (PEREIRA, 2018). Para a modelagem deste equilíbrio, é usada a abordagem gamma-gamma-phi (γ - γ - ϕ), de acordo com a equação:

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} P_i^{SAT} = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} P_i^{SAT} = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (3.8)$$

Entretanto, este tipo de equilíbrio é de difícil modelagem, tendo em vista a quantidade de fases em equilíbrio, cada uma com diferentes comportamentos e quantidades de componentes. Para tornar a modelagem mais simples, há duas opções: (1) sabendo composição do carregamento do sistema e as quantidades de mols em cada fase ao final, calcular as composições das fases a partir de cálculos de *flash* com duas etapas; (2) com

apenas os dados das composições de equilíbrio, como é apresentado na maior parte da literatura sobre o tema, considerar que o sistema é constituído por dois equilíbrios líquido-vapor, onde as duas fases líquidas estão em equilíbrio com a mesma fase vapor, e usar as frações molares de ambas as fases líquidas como valores de entrada para os cálculos (WYCZESANY, 2014).

Figura 5 – Diagrama de fases do ELLV água (1) + álcool isoamílico a 101,3 kPa



Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2018).

3.5 Equações de Estado e Modelagem

Na indústria química, tanto na síntese como nos processos de separação, é necessário o conhecimento das propriedades dos componentes envolvidos para simular os processos mais importantes em programas especializados para aumentar a eficiência da planta e dos equipamentos.

Com os líquidos iônicos, por exemplo, conhecer o comportamento deles em mistura com compostos específicos é de suma importância para o *design* de plantas de processos de separação em que eles serão usados, como extração líquido-líquido e destilação. Para isso, modelos computacionais utilizam equações de estado para os cálculos de propriedades componentes sob diferentes condições de pressão e temperatura e composição.

A primeira equação de estado foi a Lei dos Gases Ideais, possuindo a estrutura:

$$PV = RT \quad (3.9)$$

Esta equação de estado supõe um comportamento ideal para os gases, desconsiderando as forças de atração e repulsão que existem entre as moléculas. Desta

forma, seus resultados somente apresentam boa precisão para compostos simples a condições normais de temperatura e pressão.

A partir dos estudos de Van der Waals sobre fluidos, surgiu a primeira equação cúbica de estado que levava em consideração as forças intermoleculares (Equação 3.10). Embora esta equação funcione somente para alguns compostos apolares e sob condições normais de temperatura e pressão, ela gera resultados mais precisos do que os da lei dos gases ideais, além de que os conceitos por ela implementados foram usados como base para a elaboração de outras equações de estado (SCHMID, GMEHLING, 2010).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.10)$$

Sendo que o primeiro termo da equação representa as forças repulsivas e o segundo termo as forças atrativas entre as moléculas. As constantes ‘a’ e ‘b’ são calculadas a partir das propriedades críticas dos componentes envolvidos. Com mais estudos, outras equações de estado surgiram, gerando resultados mais precisos e operando com substâncias mais complexas, como a equação de Peng-Robinson (Equação 3.11) (PENG; ROBINSON, 1976).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.11)$$

Esta equação modela com precisão substâncias polares e apolares sob várias condições de temperatura e pressão, podendo ser usada para substâncias simples e para misturas e soluções, usando as regras de mistura mais apropriadas. Ela ainda pode ser melhorada com implementos como os métodos de Translação de Volume e Contribuição de Grupos (PR-TV-CG), o que melhora sua precisão.

Existem também as equações de estado não-lineares, como a PC-SAFT (*Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory*), que fornecem resultados mais precisos, necessitando, entretanto, do cálculo de vários parâmetros próprios desta equação para sua resolução (GROSS; SADOWSKI, 2000).

3.6 Simulação

Simulação é o processamento de dados de equilíbrio de fases realizado por modelos como redes neurais artificiais e COSMO, o qual foca-se na predição de dados experimentais. As redes neurais realizam uma simulação termodinâmica com processamento matemático

usando descritores moleculares, enquanto o COSMO realiza uma simulação molecular usando a densidade cargas das moléculas do sistema para prever suas interações.

Na simulação com redes neurais, foca-se nas rotinas de treinamento da rede com um conjunto de dados experimentais e descritores moleculares para encontrar o melhor modelo matemático às informações de entrada (variáveis independentes). Quando o modelo ótimo é obtido e testado, é executada a predição dos dados que não foram utilizados nas etapas de treinamento e teste. Assim que é obtido um modelo matemático, uma etapa de testes é realizada utilizando parte dos dados remanescentes e, com o ótimo modelo encontrado após as iterações com determinada arquitetura, é executada a etapa de predição com os dados que não foram usados nas etapas de treinamento e de teste (ARCE; VIEIRA; IGARASHI, 2018).

3.6.1 Redes Neurais Artificiais

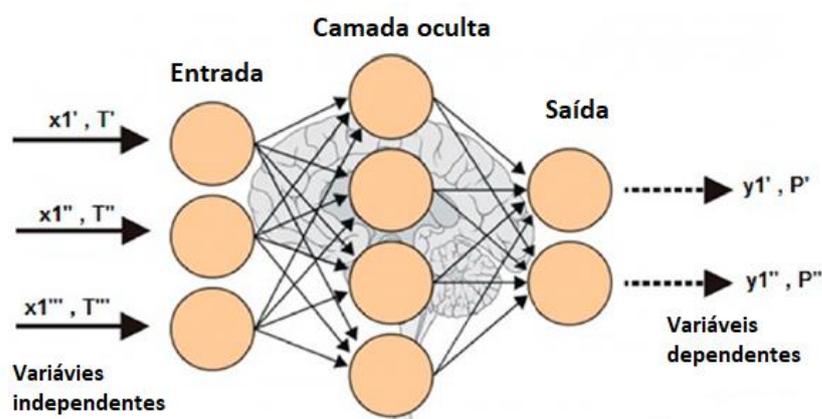
As redes neurais artificiais (RNA) são ferramentas computacionais que foram inspiradas no comportamento dos sistemas nervosos naturais. As unidades desta ferramenta, semelhante aos neurônios, se organizam em uma estrutura em camadas as quais possuem um número definido de neurônios (Figura 6). A camada de entrada recebe os dados das propriedades dos componentes e os dados dos sistemas (variáveis independentes). Atribuindo valores de pesos e deslocamentos por fator viés de cada neurônio através de camadas ocultas intermediárias de neurônios, relaciona-se as variáveis de entrada e saída da rede, encontrando uma relação entre as variáveis através de laços de cálculos de rotinas de otimização e armazenando os valores de pesos e vieses que geram o menor desvio entre os dados experimentais e calculados da variável dependente (TASKINEN; YLIRUUSI, 2003).

O processo de funcionamento das redes neurais se divide em três etapas: aprendizado, teste e predição. Na etapa de aprendizado, parte dos dados de entrada são usados para alimentar e treinar a rede para que seja construído um modelo matemático que represente esses dados, com parâmetros ajustados para relacionar as variáveis independentes e dependentes. Na etapa de teste, uma parte dos dados de alimentação, a qual não foi usada durante a etapa de aprendizado, é utilizada para verificar a acurácia e o desempenho do modelo matemático construído, visando gerar os menores desvios. Por fim, na etapa de predição, o modelo receberá dados de entrada de variáveis independentes e trabalhará para gerar variáveis dependentes coerentes com o modelo construído e testado, as quais são os resultados esperados da simulação (ARCE; VIEIRA; IGARASHI, 2018).

As RNA podem ser muito úteis para a predição de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases, usando o processo de aprendizagem da rede ao invés dos algoritmos

convencionais da modelagem, principalmente em situações onde a relação entre as variáveis não é bem conhecida, mas há dados disponíveis para o treinamento da rede (LONEY; SIMON; GAO, 2003). No uso de RNA para modelagem termodinâmica de sistemas em equilíbrio, as variáveis de entrada podem ser os dados experimentais de temperatura, pressão e composição das fases, juntamente com as propriedades das substâncias envolvidas (IGARASHI, 2017; ARCE; VIEIRA; IGARASHI, 2018).

Figura 6 – Esquema do funcionamento de uma rede neural artificial



Fonte: Adaptado de (ARCE; VIEIRA; IGARASHI, 2018).

3.6.2 Descritores moleculares

Os descritores moleculares podem ser utilizados na interpretação de propriedades das moléculas e em modelos para prever propriedades de interesse. Os descritores moleculares e digitais podem ser calculados usando programas como o Dragon 7[®] (KODE, 2016), o qual oferece mais de 5000 descritores moleculares divididos em 30 blocos lógicos. Para calcular os descritores moleculares, o *software* Dragon requer arquivos de estrutura molecular, que devem ser previamente gerados em outros programas de desenho químico. Os SMILES possuem vários formatos, como o (.smi) (ARCE; VIEIRA; IGARASHI, 2018).

Assim, os descritores moleculares podem ser definidos como a transformação da estrutura química de uma substância em números úteis ou em resultados padronizados, permitindo assim um tratamento matemático das informações químicas da molécula (TODESCHINI; CONSONNI, 2000). Dessa maneira, os descritores moleculares são classificados em duas categorias: medições experimentais, que representam as propriedades físico-químicas da molécula; e teóricos, que são derivados de sua representação simbólica.

3.6.3 SMILES

SMILES (Sistema Simplificado de Entrada de Linha de Dados Moleculares) é uma notação em cadeia utilizada para descrever a natureza e a topologia de estruturas moleculares, usando para isso caracteres suportados por linguagens computacionais simples (SMILES, 2021). Cada caractere do código SMILE é parte de uma especificação original do *American Standard Code for Information Interchange* (ASCII). Os átomos das moléculas são representados por seus símbolos químicos, enquanto a carga dos átomos é dada pelos símbolos de '+' e '-' e os tipos de ligações químicas entre eles são dados por '-' para ligações simples, '=' para ligação dupla, '#' para ligação tripla e ':' para ligação aromática, podendo-se omitir '-' e ':' para átomos adjacentes. Ramificações em moléculas são representadas pela estrutura do ramo entre parênteses.

3.6.4 COSMO-RS

O Conductor-like Screening Model (COSMO) é um modelo de simulação contínuo dielétrico de carga de superfície aparente desenvolvido por Klamt e Schüürmann (1993) que estima interações entre um soluto (descrito por sua distribuição de cargas elétricas) e um solvente condutor (descrito por sua constante dielétrica e baseando-se na energia livre de Gibbs de solvatação e eletrostática).

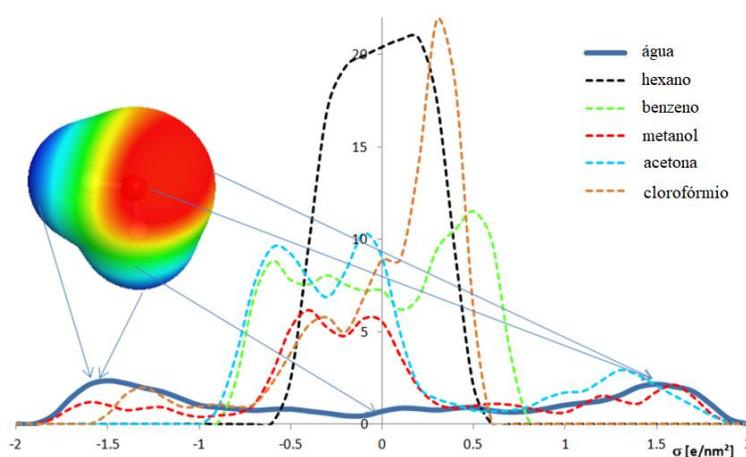
Com sua extensão para Solventes Realistas (COSMO-RS), originalmente desenvolvida pela companhia química Bayer[®], a determinação de constante de Henry e de coeficientes de atividade para soluções foi melhorada e tornou mais eficiente a verificação das interações entre moléculas em sistemas com solventes polares.

O modelo COSMO-RS é composto por duas etapas: a primeira consiste nos cálculos químicos quânticos de todos os componentes de interesse envolvendo o modelo de solução contínua do COSMO, usando a densidade de polarização de cargas (σ) em segmentos específicos das moléculas, suas geometrias e as interações entre as cargas. A segunda etapa consiste na estatística termodinâmica das interações moleculares, onde a densidade de polarização de cargas é usada para quantificar as interações energéticas na superfície segmentada das moléculas. Nesta etapa, as forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e suas dependências em relação à temperatura do sistema são consideradas (KLAMT, 2015).

No tratamento estatístico termodinâmico, a distribuição tridimensional das densidades de polarização de cargas na superfície de cada molécula é convertida em uma função de superfície, chamada de perfil σ (sigma), a qual descreve a quantidade da superfície molecular com polaridade σ na superfície de uma molécula específica e detalha a

distribuição da polaridade das moléculas. De acordo com as interações de superfície descritas nestas duas etapas, a análise estatística termodinâmica é feita com um conjunto de equações não-lineares de coeficiente de atividade na superfície de cada segmento das moléculas, chamadas de equações COSMOSPACE. O resultado dessas equações é uma função de resposta de energia livre do solvente, chamada potencial- σ , que representa o potencial químico da superfície de cada segmento de polaridade σ no solvente do sistema (KLAMT, 2011). Exemplo de perfil σ pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Perfil σ da água em 5 solventes diferentes



Fonte: (KLAMT, 2015)

Na figura 7, que ilustra a densidade de cargas de uma molécula de água, a região vermelha indica maior densidade de cargas, ou seja, a região mais negativa, enquanto a região azul indica menor densidade de cargas, ou seja, a região mais positiva da molécula. A região verde representa uma região de densidade eletrônica neutra.

Por fim, os potenciais químicos dos compostos do sistema são calculados pelo potencial σ de cada segmento de superfície das moléculas e corrigidos por termos empíricos derivados da área de superfície e do volume das moléculas dos solutos e dos solventes (FERREIRA *et al.*, 2014).

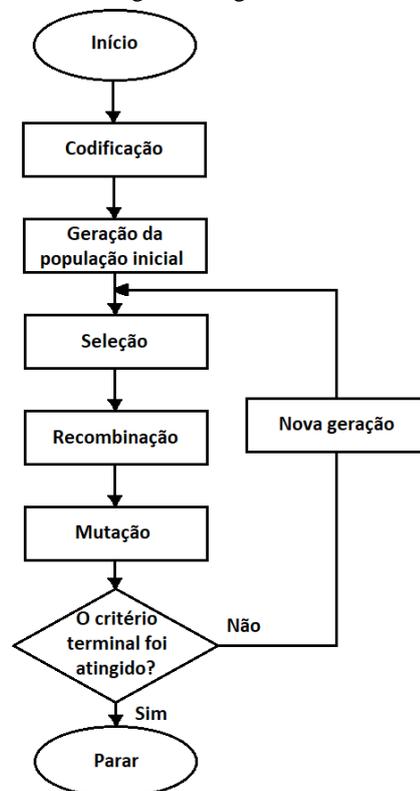
3.7 Algoritmos genéticos

O algoritmo genético é membro da família de algoritmos de computação evolucionários, os quais foram baseados na evolução natural, selecionando os melhores valores e passando-os adiante. Ele é uma técnica de otimização heurística que pode ser

utilizada para encontrar soluções para problemas tanto de máximos quanto de mínimos (SINGH, R. K.; PANCHAL; SINGH, B. K., 2018).

Estes algoritmos se iniciam criando randomicamente uma população de cromossomos artificiais, os quais são *strings* que representam uma solução para um problema e possuem uma função de ajuste, que mede o quanto a solução gerada por eles conseguiu resolver o problema especificado. A partir desta função de ajuste, são geradas outras gerações de cromossomos, dentro das quais são selecionados aqueles que geram os melhores ajustes ao problema e estes são usados para gerar novas gerações. Este processo é denominado recombinação (*crossover*) e permite que o algoritmo “evolua” até encontrar a melhor solução para o problema dado que satisfaça ao critério de término. Todavia, este método nem sempre consegue localizar o ótimo global da solução do problema, podendo encontrar, ao invés disso, ótimos locais que não satisfazem tão bem o problema. Para resolver este obstáculo, é possível associar os algoritmos genéticos a outros métodos de otimização ou controlar os chutes iniciais do algoritmo, permitindo assim a determinação do ótimo global do problema e dos parâmetros que permitem este resultado (MCCALL, 2005). O fluxograma de funcionamento dos algoritmos genéticos está presente na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma do funcionamento dos algoritmos genéticos



Fonte: Adaptado de (SINGH, R. K.; PANCHAL; SINGH, B. K., 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Nos experimentos, foram utilizados os reagentes: etanol; água bidestilada; n-butanol; acetato de n-butila; e o líquido iônico [EMIM][EtSO₄]. Os valores de índice de refração (IR) e densidade (ρ) dos reagentes puros foram medidos usando refratômetro ABBE (modelo AR1000C) e densímetro (Anton Paar modelo DMA 35 NEX) na temperatura de análise (298,15 K) e são mostrados na Tabela 2. Os reagentes [EMIM][PF₆] e CO₂ não possuem medições porque eles são, respectivamente, sólido e gasoso a 298,15 K e 101,3 kPa.

Tabela 2 – Índices de refração e densidades dos reagentes utilizados a 298,15 K

Substância	Número CAS	Fornecedor	Pureza	Medidos		Literatura	
				IR	ρ [g.cm ⁻³]	IR	ρ [g.cm ⁻³]
Etanol	64-17-5	Synth	≥ 99,8	1,3565	0,7910	1,3593 ^a	0,7851 ^a
Metanol	67-56-1	Sigma-Aldrich	≥ 99,9	1,3280	0,7880	1,3270 ^a	0,7896 ^a
Água	7732-18-5	Quimidrol	bidestilada	1,3337	1,0230	1,3326 ^a	0,9970 ^a
1-butanol	71-36-3	Synth	≥ 99,8	1,3955	0,8116	1,3973 ^a	0,8010 ^a
Acetato de n-butila	123-86-4	Synth	≥ 99,8	1,3905	0,8812	1,3931 ^b	0,8757 ^b
Dióxido de carbono	124-38-9	White Martins AS	≥ 99,5	-	-	-	-
[EMIM][EtSO ₄]	342573-75-5	*	≥ 98,8	1,4783	1,2356	1,4787 ^c	1,2367 ^c
[EMIM][PF ₆]	153371-19-0	*	≥ 99,6	-	-	-	-
[HMIM][PF ₆]	304680-35-1	*	≥ 99,6	-	1,2930	-	1,2937 ^d
[EMIM][Cl]	65039-09-0	*	≥ 99,5	-	1,1631	-	1,1640 ^e

Incertezas padrões: $u(T) = 0,01$ K; $U_c(\rho) = 0,001$ g.cm⁻³, $U_c(IR) = 0,002$ (nível de confiança=0,95; k=2).

^a (HERRÁEZ; BELDA, 2006); ^b (ARALAGUPPI *et al.*, 1999); ^c (FRÖBA; KREMER; LEIPERTZ, 2008);

^d (PEREIRO; LEGIDO; RODRÍGUEZ, 2007); ^e (KLINOV *et al.*, 2014)

* Zhongheng Rujie Trading Co. Ltd

Fonte: Arquivo pessoal.

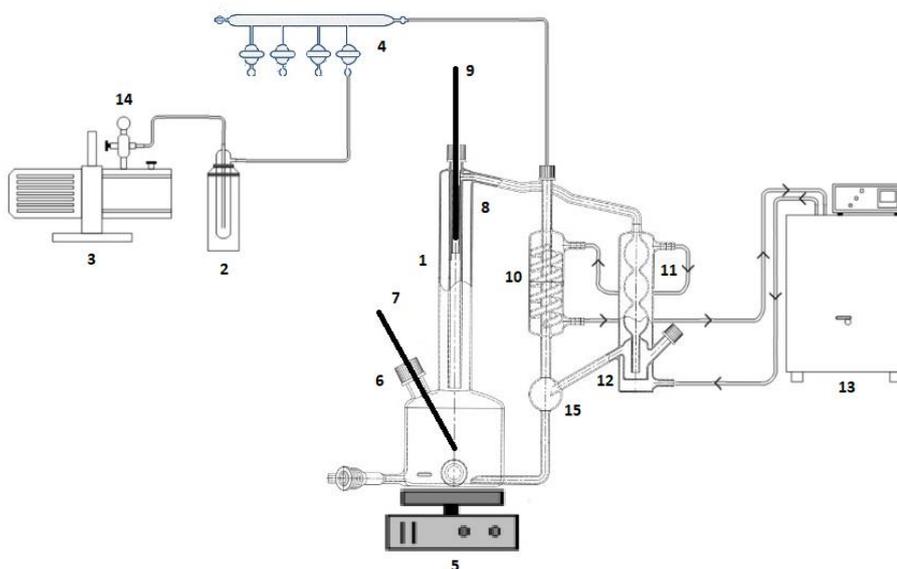
4.1 Avaliação experimental

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido-vapor a baixa pressão foram obtidos utilizando um ebulliômetro de recirculação interna de fase vapor construído em vidro borossilicato, presente na Figura 9. Este ebulliômetro foi

desenvolvido por Othmer e Zens (1960) e posteriormente modificado por Oliveira (1999). Este equipamento é caracterizado por ser simples de montar e operar.

Este equipamento é composto por uma célula de circulação (1) e dispositivos auxiliares como traps (2), bomba manométrica (3), linhas de vácuo com 4 torneiras de saída (4) e agitador magnético com aquecimento (5). A solução estudada é preparada e introduzida na célula através de sua entrada (6), onde se encontra também o medidor de temperatura da fase líquida (7). A fase vapor é formada através do aquecimento da fase líquida e/ou da diminuição de pressão. O vapor formado passa pelo gargalo do ebuliômetro (8), onde está alocado um segundo medidor de temperatura (9) para a fase vapor, situado entre a célula e o primeiro condensador (10), o qual é mantido a $15,0^{\circ}\text{C}$ para condensar a fase vapor formada. O vapor condensa no segundo condensador (11) e retorna para a fase líquida (célula de equilíbrio) (12), a fim de manter a composição da solução constante durante todo o experimento. O controle do processo de ebulição é realizado pela vazão do vapor condensado. O componente (13) é um banho termostático, que mantém a temperatura da água de resfriamento e (14) é uma válvula agulha para controlar a pressão do sistema. O visor de vazão de condensado (15) permite a contagem de gotas de vapor condensado por minuto, sendo este um dos parâmetros utilizados para verificar se o sistema analisado atingiu o equilíbrio termodinâmico, em conjunto com a constância da temperatura por um período superior a uma hora (FREIRE, 2019).

Figura 9 – Equipamento experimental de equilíbrio líquido-vapor



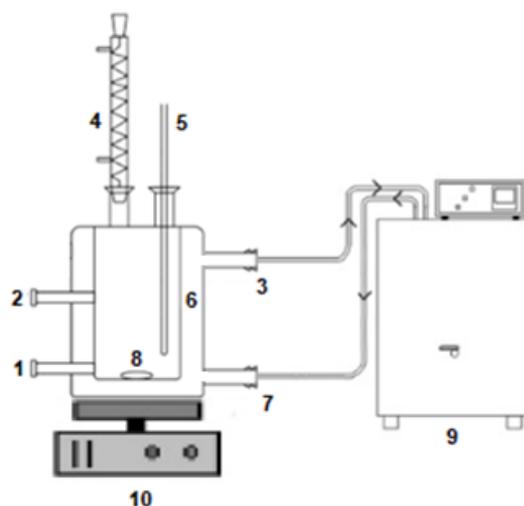
Fonte: Arquivo pessoal.

Nos sistemas com acetato de n-butila e 1-butanol, a fim de homogeneizar a fase de vapor condensado formada, visto que os componentes nem sempre se solubilizam completamente entre si, foi colocado um agitador magnético com agitação leve para misturar este condensado em seu recipiente. Já para as duas fases líquidas formadas na célula de equilíbrio no ELLV, cada uma foi retirada com cuidado usando pipetas de Pasteur após a agitação cessar e as fases líquidas se separarem completamente.

Para a obtenção dos dados do equilíbrio líquido-líquido, foi montado um dispositivo composto por uma célula do tipo frasco “encamisado”, construído em vidro borossilicato, o que permite a visualização das duas fases líquidas imiscíveis, conforme é mostrado na Figura 10. A célula contém coletores laterais (1 e 2) usados para a retirada das amostras das duas fases líquidas formadas sem a necessidade de retirada da tampa da célula, não havendo perturbação do equilíbrio. Nestes coletores, são alocados septos de borracha ou silicone, os quais impedem o vazamento de líquido de dentro da célula, mas permitem a entrada da agulha da seringa para a coleta de amostras. A célula possui locais, representados por 3 e 7, para conectar mangueiras para a circulação de água oriunda do banho termostático (9) pela camisa, o que controla a temperatura do líquido no interior da célula. Para o aquecimento e agitação da solução, uma chapa aquecedora com agitação magnética é colocada abaixo da célula, com o equipamento possuindo controle de temperatura e velocidade de agitação (10) e barra magnética (8). A célula contém ainda duas tampas de teflon que a vedam com um aro de borracha. A primeira tampa pode ser utilizada para permitir o acoplamento de um condensador de refluxo (4); para introduzir as espécies químicas no interior da célula; ou ainda para ser vedada com uma rolha quando não for usada. A segunda tampa é destinada para o termômetro (5).

A construção da curva de calibração é feita a partir de titulação de soluções binárias com um terceiro componente para cada região da curva. Por exemplo, para o sistema em ELL feito, 1-butanol + acetato de n-butila + LI, a parte da curva binodal referente à fase leve foi titulada com acetato de n-butila a partir de uma mistura binária de 1-butanol e LI, enquanto a parte da curva referente à fase pesada foi titulada com LI a partir de uma mistura binária de 1-butanol e acetato de n-butila. O ponto da curva binodal é verificado a partir da formação do ponto de névoa (*cloud point*), caracterizado por uma turbidez formada no sistema líquido sob agitação. Com os volumes dos componentes usados, as composições do ponto são conhecidas e suas propriedades (índice de refração e densidade) são medidas e registradas. Os equipamentos a baixas pressões montados podem ser observados nas figuras do Apêndice C.

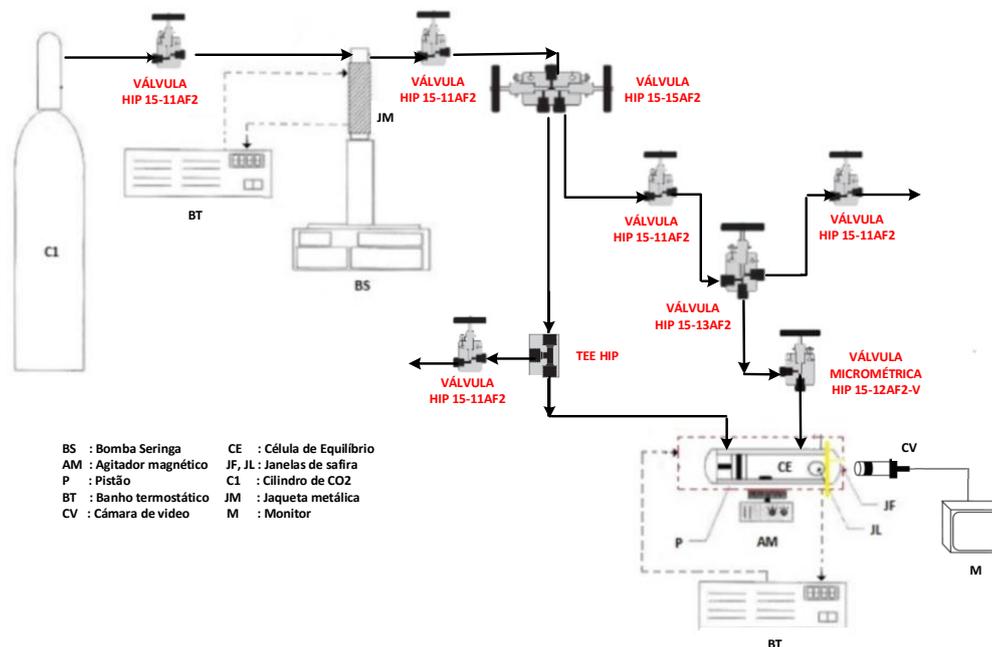
Figura 10 – Equipamento de equilíbrio líquido-líquido



Fonte: Arquivo pessoal.

Para a análise experimental do ELV a altas pressões, o equipamento experimental, apresentado na Figura 11, é composto pela célula de equilíbrio (CE) com pistão, produzida em aço inoxidável sob medida com capacidade máxima de 25,0 mL, a qual é conectada em uma bomba seringa (BS), ISCO 260D, com um cilindro interno de 266,0 mL que pode atingir até 500,0 bar de pressão de trabalho. Com o objetivo de direcionar o carregamento de gás oriundo do cilindro (C1) para o interior da célula, são usados tubos de aço inoxidável no equipamento, os quais também direcionam o gás para o pistão (P) para ajustar da pressão do sistema. A célula de equilíbrio possui duas janelas feitas em safira, sendo uma lateral (JL), a qual serve para iluminar o interior da célula, e uma frontal (JF), a qual é usada para monitorar o sistema a partir de uma câmera de vídeo (CV) ligada a um monitor (M). Um agitador magnético (AM), localizado abaixo da célula de equilíbrio, é usado para homogeneização da mistura em análise. A célula também é conectada a um banho termostático (BT), ETHYK, Modelo 521-2D, para controlar a temperatura em seu interior. Uma bomba seringa é conectada a um outro banho por meio de uma jaqueta metálica (JM) de aço inoxidável para o controle da temperatura do gás injetado. Com o equipamento montado, o monitoramento das condições de análise é realizado por um transdutor e controlador PID, ICS 400, o qual processa as informações vindas dos sensores de temperatura (modelo STR-100) e de pressão (modelo TP25A), que estão conectados à célula de equilíbrio (IGARASHI, 2022).

Figura 11 – Equipamento para o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões



Fonte: (IGARASHI, 2022).

No experimento, foi inserida uma quantidade conhecida de líquido iônico na célula e, em seguida, uma quantidade de CO₂ foi inserida pela bomba de seringa sob condições específicas de pressão e temperatura, com a densidade deste CO₂ adicionado sendo calculada no decorrer do processo. A célula foi então selada e começou a agitação constante da mistura. A temperatura de análise no interior da célula foi ajustada e foi pressurizado o sistema até a formação de uma fase homogênea, a qual deve se manter estável por ao menos 30 minutos. Com esta estabilidade sendo atingida, a pressão foi gradualmente sendo reduzida a uma taxa de 0,05 a 0,2 MPa.min⁻¹ até ocorrer o aparecimento de uma segunda fase no sistema, correspondente ao ponto de bolha.

Para determinar as composições de equilíbrio do sistema, foi empregado o método sintético-estático, o qual permite detectar visualmente o equilíbrio de fases e dispensa amostragens durante o procedimento experimental (DOHRN; PEPER; FONSECA, 2010). Neste método, quantidades molares conhecidas de soluto e solvente são inseridas na célula do equipamento e, uma vez atingido o equilíbrio e sabendo a pressão e a temperatura do sistema, a determinação das composições de equilíbrio é feita por balanço de massa. Todos os pontos dos sistemas ternários em ELV, ELLV e ELL, bem como os do ELV binário a altas pressões, foram feitos em triplicata.

4.1.1 Refratômetro

Para determinar as composições das fases formadas, foram usadas as técnicas de refratometria e densimetria. A técnica de refratometria consiste na medição do índice de refração de uma substância pura ou mistura, ou seja, medir o desvio que o meio líquido provoca na luz com um específico comprimento de onda. Nesta tese, para mensurar o índice de refração, foi usado um refratômetro ABBE de bancada AR1000C (Figura 12). Este aparelho tem a capacidade de medir valores de IR desde 1,3200 até 1,7000 e resolução de 0,0002. O equipamento opera até 50,0°C e usa aproximadamente 0,3 ml de amostra.

Figura 12 – Refratômetro de bancada ABBE modelo AR1000C



Fonte: (IONLAB, 2021)

4.1.2 Densímetro

Em auxílio à refratometria, a técnica de densimetria também foi usada para calcular as frações molares das misturas. Ela consiste no uso de densímetro Anton Paar modelo DMA 35 NEX portátil (Figura 13), que necessita de aproximadamente 2,0 mL de amostra para mensurar a densidade de uma amostra baseando-se no princípio de oscilação de tubo em U, com resolução de 0,0002 g/cm³ e que opera entre 273,15 e 313,15 K. O tubo oscilador do densímetro é imerso em um tubo Falcon de 10,0 mL, preenchido com 5,0 mL de amostra, e o botão da bomba é pressionada e solta. As soluções foram preparadas com uma balança eletrônica (Qhaus Instruments Co., Ltd), com resolução de 0,0001 g.cm⁻³.

Figura 13 – Densímetro Anton Paar portátil



Fonte: (ANTON PAAR, 2023).

4.1.3 Curvas de calibração

As curvas de calibração são importantes na análise de amostras, convertendo suas propriedades, como índice de refração, densidade, viscosidade, velocidade do som no meio, etc., em sua composição. Para isso, são analisadas as propriedades de várias amostras com composições conhecidas e são mensuradas as propriedades escolhidas. Com isso, é construída uma curva de calibração, na qual um modelo matemático irá converter a propriedade mensurada em valores de composição. Entretanto, em sistemas ternários, um mesmo valor de uma certa propriedade pode representar um conjunto de composições diferentes, devido à proporção entre as quantidades de seus constituintes. Assim, o uso de dois parâmetros de análise serve para garantir que a composição calculada representa a amostra obtida. Neste trabalho, as propriedades escolhidas foram o índice de refração e a densidade. As curvas de calibração foram feitas em Matlab[®] com um algoritmo que, além de construí-las usando polinômios de 5º grau, de acordo com as Equações 4.1 e 4.2, também calcula a composição das amostras quando a curva já foi concluída. A temperatura das curvas de calibração é controlada a partir de um banho ultratermostático.

Os números subscritos após os coeficientes das Equações 4.1 e 4.2 representam o componente que eles representam e os exponenciais aos quais suas composições estão elevadas.

$$\begin{aligned}
IR(x_1, x_2) = & A_{00} + A_{10}x_1 + A_{01}x_2 + A_{20}x_1^2 + A_{11}x_1x_2 + A_{02}x_2^2 + A_{30}x_1^3 \\
& + A_{21}x_1^2x_2 + A_{12}x_1x_2^2 + A_{03}x_2^3 + A_{40}x_1^4 + A_{31}x_1^3x_2 + A_{22}x_1^2x_2^2 \\
& + A_{13}x_1x_2^3 + A_{04}x_2^4 + A_{50}x_1^5 + A_{41}x_1^4x_2 + A_{32}x_1^3x_2^2 + A_{23}x_1^2x_2^3 \\
& + A_{14}x_1x_2^4 + A_{05}x_2^5
\end{aligned} \tag{4.1}$$

$$\begin{aligned}
\rho(x_1, x_2) = & A'_{00} + A'_{10}x_1 + A'_{01}x_2 + A'_{20}x_1^2 + A'_{11}x_1x_2 + A'_{02}x_2^2 \\
& + A'_{30}x_1^3 + A'_{21}x_1^2x_2 + A'_{12}x_1x_2^2 + A'_{03}x_2^3 + A'_{40}x_1^4 \\
& + A'_{31}x_1^3x_2 + A'_{22}x_1^2x_2^2 + A'_{13}x_1x_2^3 + A'_{04}x_2^4 + A'_{50}x_1^5 \\
& + A'_{41}x_1^4x_2 + A'_{32}x_1^3x_2^2 + A'_{23}x_1^2x_2^3 + A'_{14}x_1x_2^4 + A'_{05}x_2^5
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Segundo Mohammed, Abdullah e Kashmoula (2011), é recomendável construir uma curva de calibração por fase em um ELLV, devido à grande presença de um dos componentes em uma fase, que tem uma concentração quase nula em outra. Assim, foram feitas quatro curvas de calibração por sistema: uma curva de índice de refração x composição e uma curva de densidade x composição para a fase líquida orgânica e uma curva de índice de refração x composição e uma de densidade x composição para a fase líquida aquosa. Para a fase vapor, os valores de índice de refração e densidade de suas amostras foram coletados e avaliados, para ver a qual curva de calibração pode-se recorrer para calcular suas composições.

Para ELL e ELV, foram feitas apenas duas curvas de calibração para os sistemas (índice de refração x composição e densidade x composição), já que os dados experimentais somente formam duas fases com composições bem distintas.

4.2 Análise dos dados termodinâmicos

4.2.1 Teste de qualidade

De acordo com Marcilla, Ruiz e Garcia (1995), os dados experimentais de um equilíbrio líquido-líquido podem ser avaliados a partir de balanços de massa, ou seja, com a comparação entre a soma das massas calculadas das fases líquidas do sistema e o valor real da massa total utilizada no experimento. Um desvio geral no balanço de massa (δ) inferior a 0,5% garante uma boa qualidade dos dados experimentais. Este balanço de massa de cada componente pode ser realizado, para sistemas ternários, de acordo com as Equações 4.3, 4.4 e 4.5.

$$M^{sol} x_1^{sol} = M^{L1} x_1^{L1} + M^{L2} x_1^{L2} \quad (4.3)$$

$$M^{sol} x_2^{sol} = M^{L1} x_2^{L1} + M^{L2} x_2^{L2} \quad (4.4)$$

$$M^{sol} x_3^{sol} = M^{L1} x_3^{L1} + M^{L2} x_3^{L2} \quad (4.5)$$

Onde x_1^{L1} , x_1^{L2} , x_2^{L1} , x_2^{L2} , e x_3^{L1} , x_3^{L2} representam as composições dos componentes 1, 2 e 3 nas fases líquidas L1 e L2 no equilíbrio. Em termos matriciais, este sistema de equações algébricas lineares pode ser expresso da seguinte forma:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} M^{sol} x_1^{sol} \\ M^{sol} x_2^{sol} \\ M^{sol} x_3^{sol} \end{bmatrix}}_M = \underbrace{\begin{bmatrix} x_1^{L1} & x_1^{L2} \\ x_2^{L1} & x_2^{L2} \\ x_3^{L1} & x_3^{L2} \end{bmatrix}}_B \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} M^{L1} \\ M^{L2} \end{bmatrix}}_P \quad (4.6)$$

Explicitando o vetor P, tem-se:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (4.7)$$

Onde B^T representa a matriz transposta de B e, considerando a matriz $(B^T B)$ como X, X^{-1} representa a inversa da matriz X. Solucionando numericamente a Equação 4.7, os valores de M^{L1} e M^{L2} são obtidos e a soma de M^{L1} e M^{L2} pode ser comparada ao valor de M^{sol} . O desvio geral no balanço de massa pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\delta(\%) = 100 \cdot \frac{|(M^{L1} + M^{L2}) - M^{sol}|}{M^{sol}} \quad (4.8)$$

4.2.2 Teste de consistência termodinâmica a baixas pressões

A análise da consistência termodinâmica de ELV e ELLV a baixas pressões pode ser realizada utilizando diversos métodos e modelos termodinâmicos. Esta análise tem como objetivo verificar se o modelo termodinâmico escolhido é capaz de se ajustar aos dados experimentais respeitando o critério proposto na equação de Gibbs-Duhem (SMITH; VISCO JR., 2004). Se, segundo os critérios do teste de consistência escolhido, os dados experimentais obtidos forem considerados consistentes termodinamicamente, eles poderão ser utilizados na modelagem termodinâmica. Aqueles considerados termodinamicamente inconsistentes foram posteriormente refeitos no laboratório.

Para os sistemas a baixas pressões, foi usado o teste L-W (WISNIAK, 1993), o qual é baseado na energia livre de Gibbs em excesso do sistema. Neste teste, são calculados dois parâmetros, L_i e W_i , de acordo com as Equações 4.9 e 4.10.

$$L_i = \frac{\sum T_k^{SAT} x_k \Delta S_k^{SAT}}{\sum x_k \Delta S_k^{SAT}} - T \quad (4.9)$$

$$W_i = \frac{RT}{\sum x_k \Delta S_k^{SAT}} \left[\sum x_k \ln \gamma_k - \sum x_k \ln \left(\frac{y_k}{x_k} \right) \right] \quad (4.10)$$

Onde T_k^{SAT} é a temperatura de saturação do componente k e ΔS_k^{SAT} é a entropia de saturação do componente k, calculada de acordo com a equação:

$$\Delta S_k^{SAT} = \frac{RT}{T_k^{SAT} - T} \ln \left(\frac{P}{P_k^{SAT}} \right) \quad (4.11)$$

Onde P_k^{SAT} é a pressão de vapor do componente k à temperatura T.

Os parâmetros L_i e W_i são utilizados para calcular as variáveis L e W (Equação 4.12), os quais devem idealmente ser iguais. Assim, a diferença entre estes valores é utilizada para calcular o desvio D (Equação 4.13). Se o valor do desvio D for menor que 5,0%, os pontos do sistema analisado são considerados termodinamicamente consistentes.

$$L = \int_0^1 L_i dx_1 = \int_0^1 W_i dx_1 = W \quad (4.12)$$

$$D = 100 \frac{|L-W|}{L+W} \quad (4.13)$$

4.2.3 Teste de consistência termodinâmica a altas pressões

A análise da consistência termodinâmica de ELV a altas pressões, para verificar se o modelo termodinâmico escolhido é capaz de se ajustar exatamente aos dados experimentais respeitando o critério da equação de Gibbs-Duhem, é feito usando o Teste das Áreas proposto por Valderrama, Reátegui e Sanga (2008) para sistemas com líquidos iônicos. Como, nestes sistemas, alguns componentes já estão na região supercrítica, não há, portanto, valores de propriedades de saturação, os quais são usados no Teste L-W. Desta forma, o Teste das Áreas se foca em comparar duas áreas A_p e A_ϕ , calculados a partir dos parâmetros do modelo termodinâmico usado. Estas áreas são dadas pelas equações em forma integral para sistemas binários isotérmicos:

$$A_p = \int \frac{1}{P x_2} dP \quad (4.14)$$

$$A_\phi = \int \frac{1}{(Z-1)\phi_2} d\phi_2 + \int \frac{x_1}{x_2(Z-1)\phi_1} d\phi_1 \quad (4.15)$$

Sendo P a pressão do sistema, ϕ o coeficiente de fugacidade de um dos componentes na fase líquida, Z o fator de compressibilidade da fase líquida e x_i a fração molar de um dos componentes líquida. Somente a fase líquida é analisada porque, como líquidos iônicos são pouco voláteis, é mais interessante analisar a solubilidade do gás na fase líquida do que a fase vapor formada.

Esses valores de áreas são usados para calcular o desvio ΔA_i , o qual deve ser menor que 20,0% para os dados serem considerados termodinamicamente consistentes, sendo ‘n’ o número de pontos analisados.

$$\Delta A_i = 100 \sum_{i=1}^n \left| \frac{A_\phi - A_p}{A_p} \right|_i \quad (4.16)$$

4.3 Equações de Estado

4.3.1 Equação de Peng-Robinson

A equação base de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) é escrita como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4.17)$$

Em termos do fator de compressibilidade (Z), pode ser também definida como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (4.18)$$

As variáveis A e B apresentadas são dependentes da pressão e da temperatura do sistema e das constantes “a” e “b”, sendo obtidas através das equações:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (4.19)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.20)$$

As constantes “a” e “b” presentes na equação de estado são obtidas a partir de regras de mistura (vdWI) (equações 4.21 e 4.22).

$$a = \sum_i^c x_i a_i \quad (4.21)$$

$$b = \sum_i^c x_i b_i \quad (4.22)$$

As constantes de cada substância pura, a_i e b_i , são determinadas a partir de suas respectivas temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (w), de acordo com as equações:

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (4.23)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{R T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (4.24)$$

$$\alpha(T) = [1 + M_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (4.25)$$

$$T_{r,i} = \frac{T_{c,i}}{T} \quad (4.26)$$

$$M_i = 0,37464 + 1,54226 w_i - 0,26992 w_i^2 \quad (4.27)$$

4.3.2 Equação de Peng-Robinson com translação de volume

A equação de Peng-Robinson pode ser melhorada com o método de translação de volume, o qual adiciona o fator 't' para corrigir o volume calculado (TSAI; CHEN, 1998), o que o torna mais próximo do valor de volume experimental, de acordo com a equação:

$$V = V_{calc} + t \quad (4.28)$$

Com a adição deste termo, a equação de Peng-Robinson assume a estrutura:

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (4.29)$$

Em termos do fator de compressibilidade (Z), pode ser definida como:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (4.30)$$

$$\alpha = B + 3T^* - 1 \quad (4.31)$$

$$\beta = A - 3B^2 + 3T^{*,2} + 2BT^* - 2B - 2T^* \quad (4.32)$$

$$\gamma = B^3 + T^{*,3} + B^2 - T^{*,2} + BT^{*,2} - 3B^2 T^* - 2BT^* + AT^* - AB \quad (4.33)$$

Sendo A, B e T* calculados pelas equações:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (4.19)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.20)$$

$$T^* = \frac{tP}{RT} \quad (4.34)$$

Sendo que as constantes 'a', 'b' e 't' calculadas pelas seguintes regras de mistura:

$$a = \sum_i^c x_i a_i \quad (4.21)$$

$$b = \sum_i^c x_i b_i \quad (4.22)$$

$$t = \sum_i^c x_i t_i \quad (4.35)$$

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (4.23)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (4.24)$$

$$t_i = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \left[k_{1,i} + k_{2,i} (1 - T_{R,i}^{2/3}) + k_{3,i} (1 - T_{R,i}^{2/3})^2 \right] \quad (4.36)$$

Onde:

$$\alpha(T) = \left[1 + M_i (1 - T_{R,i}) + N_i (1 - T_{R,i}) (0,7 - T_{R,i}) \right]^2 \quad (4.37)$$

Sendo N e k₃ parâmetros de componente puro obtidos através de dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado dos componentes puros, calculados por métodos presentes na literatura (ARCE; VIEIRA; IGARASHI, 2018) e k₁, k₂ e M termos dependentes do fator acêntrico (w_i), conforme é mostrado nas Equações 4.38, 4.39 e 4.40:

$$k_{1,i} = 0,00185 + 0,00438w_i + 0,36322w_i^2 - 0,90831w_i^3 + 0,55885w_i^4 \quad (4.38)$$

$$k_{2,i} = -0,00542 - 0,51112k_{3,i} + 0,04533k_{3,i}^2 + 0,07447k_{3,i}^3 - 0,03831k_{3,i}^4 \quad (4.39)$$

$$M_i = 0,20473 + 0,83548w_i - 0,18470w_i^2 + 0,16675w_i^3 - 0,09881w_i^4 \quad (4.40)$$

4.3.3 Equação de Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos

A equação de Peng-Robinson com translação de volume (PR-TV) tem a estrutura:

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (4.30)$$

Na qual as constantes da mistura são:

$$b = \sum_i^c x_i b_i \quad (4.22)$$

$$t = \sum_i^c x_i t_i \quad (4.35)$$

Sendo a constante “a” calculada conforme o apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Constante ‘a’ presente na equação de Peng-Robinson com translação de volume + contribuição de grupos

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T}\right)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right]$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n}$$

$$g^{ER} = R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i^R \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \cdot x_j}$$

$$a(T) = b \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g^{ER}}{-0.53087}$$

Fonte: SCHMID; GMEHLING, 2012.

Na Figura 14, o termo $a_{ii}(T)$ é determinado a partir da equação:

$$a_{ii}(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (4.23)$$

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

$$a = b \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g^{E,R}}{-0,53087} \quad (4.41)$$

A parte residual da energia livre de Gibbs em excesso, $g^{E,R}$, é definida como:

$$g^{E,R} = RT \sum x_i \ln \gamma_i^R \quad (4.42)$$

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

Para o cálculo dos coeficientes de atividade foi também usado o modelo UNIFAC-Dortmund, no qual este parâmetro é determinado a partir do coeficiente de atividade combinatorial (γ^C) e residual (γ^R) (GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993).

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^C) + \ln(\gamma_i^R) \quad (4.43)$$

A parte residual do coeficiente é calculada conforme mostrado na Figura 13. Já a parte combinatorial é calculada conforme a sequência de equações:

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (4.44)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4.45)$$

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad (4.46)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (4.47)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad (4.48)$$

$$\ln(\gamma_i^C) = 1 - V'_i + \ln(V'_i) - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right) \right] \quad (4.49)$$

Neste trabalho, algoritmos genéticos foram implementados nos programas desenvolvidos para determinar os parâmetros de interação de grupos para o modelo UNIFAC-Dortmund, bem como auxiliar na convergência da modelagem dos equilíbrios a altas pressões. A função objetivo usada para todos os equilíbrios de fases (ELV, ELL e ELLV) foi o critério de isofugacidade das abordagens de cada tipo de equilíbrio.

4.5 Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica dos dados experimentais considerados consistentes em equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor foi feita usando a abordagem gamma-phi (γ - ϕ) para ELV, gamma-gamma-phi para ELLV e gamma-gamma para ELL. Essas abordagens são utilizadas quando a pressão do sistema é considerada baixa ou moderada (entre 1,0 e 10,0 bar), sendo esta a faixa de pressão analisada neste trabalho. Na modelagem termodinâmica, foi usada a equação de estado de Peng-Robinson com Translação de Volume e Contribuição de Grupos (PR-TV-CG), onde o coeficiente de atividade (γ) é calculado a partir do método de contribuição de grupos UNIFAC modificado (SCHMID; GMEHLING, 2012) e o coeficiente de fugacidade (ϕ) é calculado pela equação de estado PR-TV-CG.

4.5.1 Abordagem Gamma-Gamma (γ - γ)

Para a modelagem de equilíbrios líquido-líquido, onde há duas fases líquidas (orgânica e aquosa) é usada a abordagem gamma-gamma (γ - γ) para determinar a fugacidade do componente “i” nas fases L1 e L2 em termos do coeficiente de atividade.

$$\hat{f}_i^{L1} = x_i^{L1} \cdot \gamma_i^{L1} \cdot P_i^{SAT,L1} \cdot f_i^0 \quad (4.50)$$

$$\hat{f}_i^{L2} = x_i^{L2} \cdot \gamma_i^{L2} \cdot P_i^{SAT,L2} \cdot f_i^0 \quad (4.51)$$

Sendo x_i e γ_i a fração molar e o coeficiente de atividade de “i” nas fases líquidas L1 e L2, respectivamente; P_i^{SAT} a pressão de saturação do composto “i”; e f_i^0 a fugacidade no estado padrão. Logo, em um estado de equilíbrio, tem-se:

$$x_i^{L1} \cdot \gamma_i^{L1} \cdot P_i^{SAT,L1} \cdot f_i^0 = x_i^{L2} \cdot \gamma_i^{L2} \cdot P_i^{SAT,L2} \cdot f_i^0 \quad (4.52)$$

O coeficiente de atividade (γ) é determinado pelo método UNIFAC Dortmund (SCHMID; GMEHLING, 2012), usando parâmetros de grupo próprios para ELL. Sendo as pressões de saturação P_i^{SAT} iguais para ambas as fases, pois a temperatura de equilíbrio é constante, a abordagem pode ser representada pela seguinte equação:

$$x_i^{L1} \cdot \gamma_i^{L1} = x_i^{L2} \cdot \gamma_i^{L2} \quad (4.53)$$

4.5.2 Abordagem Gamma-Phi (γ - ϕ)

Esta abordagem representa as fugacidades da fase líquida utilizando o coeficiente de atividade (γ) e um valor de fugacidade de referência:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (4.54)$$

Com a fugacidade da fase vapor calculada usando o coeficiente de fugacidade (ϕ):

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (4.55)$$

Há simplificações nos coeficientes de atividade e fugacidade de referência:

- a) os coeficientes de atividade são independentes da pressão.
- b) o volume molar da fase líquida é independente da pressão, sendo igual ao volume do líquido saturado (V^{sat}). Assim, é determinada a correção de Poynting:

$$POY_i = \exp\left[\frac{V_i^{\text{sat}}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}})\right] \quad (4.56)$$

Sendo que a fugacidade de referência pode ser expressa como:

$$f_i^0 = P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} POY_i \quad (4.57)$$

Com estas substituições, o critério de equilíbrio pode ser reescrito como:

$$y_i \phi_i^V P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} POY_i \quad (4.58)$$

Nesta abordagem, uma dada equação de estado, através de seus coeficientes de fugacidade (ϕ), é usada para prever o comportamento termodinâmico e as não-idealidades da fase vapor de um sistema, enquanto, para prever a fase líquida, é usado um modelo de energia livre de Gibbs em excesso com coeficientes de atividade (γ). Esta abordagem pode ser aplicada a uma grande variedade de misturas e soluções, sendo mais adequada a pressões abaixo de 10,0 bar. Este tipo de limitação se deve porque os modelos de energia de Gibbs em excesso são determinados a pressões baixas e moderadas.

Na determinação dos coeficientes de fugacidade, foi usada a Equação 4.59. Nela, para dada fase β , o coeficiente de fugacidade é calculado a partir da equação PR-TV-CG.

$$\ln(\widehat{\phi}_i^\beta) = (Z^\beta + T^{*\beta} - 1) \left(2 \frac{\sum_i^c x_i b_{ij}}{b^\beta} - 1 \right) - \ln(Z^\beta + T^{*\beta} - B^\beta) + \left(\frac{a_i + \frac{g_i^{E,R}}{b_i - 0.53087}}{2\sqrt{Z}TR} \right) \ln \left[\frac{Z^\beta + T^{*\beta} + (1 - \sqrt{Z})B^\beta}{Z^\beta + T^{*\beta} + (1 + \sqrt{Z})B^\beta} \right] \quad (4.59)$$

4.5.3 Abordagem Gamma-Gamma-Phi (γ - γ - ϕ)

Para modelar os sistemas em equilíbrio líquido-líquido-vapor, com duas fases líquidas (L1 e L2) e uma fase vapor, usa-se a abordagem gamma-gamma-phi (γ - γ - ϕ), dada pela equação:

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} P_i^{SAT} = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} P_i^{SAT} = y_i \widehat{\phi}_i^V P \quad (4.60)$$

Onde os coeficientes de atividade (γ) são calculados usando o método de UNIFAC Dortmund (SCHMID; GMEHLING, 2012) com valores de parâmetros de interação de grupos próprios para ELLV. O coeficiente de fugacidade (ϕ) é calculado da mesma forma da usada na abordagem gamma-phi para ELV, usando a equação de estado PR-TV-CG. Considerando que a mesma fase vapor está em equilíbrio com ambas as fases líquidas, a igualdade pode ser dividida em duas.

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} P_i^{SAT} = y_i P \widehat{\phi}_i^V \quad (4.61)$$

$$x_i^{L2} \gamma_i^{L2} P_i^{SAT} = y_i P \widehat{\phi}_i^V \quad (4.62)$$

4.6 Estabilidade de fases

Em um equilíbrio líquido-líquido, a estabilidade termodinâmica consiste nas condições de temperatura e composição para a existência de um sistema homogêneo, com apenas uma fase líquida se formando. Estas condições se localizam acima da curva espinodal, a qual é determinada a partir da minimização da segunda derivada da energia de Gibbs adimensional da mistura usando os parâmetros obtidos durante a modelagem termodinâmica (ARCE; ARCE Jr.; RODRIGUEZ, 2021), de acordo com a equação:

$$\theta = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial^2 x_1} & \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial^2 x_2} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.63)$$

Enquanto a curva binodal de um equilíbrio líquido-líquido determina o estado de

equilíbrio de fases entre duas fases líquidas, a curva espinodal define o limite de estabilidade do sistema, formando assim uma região entre essas duas curvas onde é possível ainda haver uma miscibilidade parcial entre as duas fases líquidas. Nas condições limites da estabilidade abaixo da curva espinodal, a mistura sempre se separará em duas fases líquidas, não havendo mais miscibilidade parcial entre elas. As curvas binodal e espinodal convergem no ponto crítico do sistema, determinado pelo sistema de equações:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \theta}{\partial x_1} & \frac{\partial \theta}{\partial x_2} \\ \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial^2 x_2} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.64)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \theta}{\partial x_2} & \frac{\partial \theta}{\partial x_1} \\ \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2(G^M/RT)}{\partial^2 x_1} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.65)$$

O teste de estabilidade de fases é útil para determinar a confiabilidade dos dados experimentais obtidos e para definir as limitações do modelo termodinâmico escolhido para prever e/ou correlacionar os dados do sistema. Além disso, a estabilidade também pode ser usada para estudar a existência de possíveis regiões de miscibilidade parcial e de comportamento de fases homogêneo no sistema (MARCILLA *et al.*, 2010).

4.7 Coeficiente de distribuição e fator de separação

A análise de condições de separação efetiva do soluto em solventes específicos é vital na indústria processos químicos que envolvam equilíbrio líquido-líquido em misturas multicomponentes. Para verificar a capacidade de um solvente em extrair um soluto de um dos diluentes da mistura pelo processo de extração líquido-líquido, é avaliado o valor do fator de separação ou seletividade (S), sendo ele definido como o quociente entre os coeficientes de distribuição do soluto (D_1) e diluente (D_2), os quais são dados pelas equações:

$$D_1 = \frac{x_1^I}{x_1^II} \quad (4.66)$$

$$D_2 = \frac{x_2^I}{x_2^II} \quad (4.67)$$

Onde x_i^{II} é a fração molar do componente i na fase líquida II e x_i^{I} é a fração molar do componente i na fase I, obtidos a partir das linhas de amarração do sistema (WANG *et al.*, 2021). Com esses parâmetros, o fator de separação S é definido como:

$$S = \frac{D_1}{D_2} = \frac{(x_1^{\text{II}}/x_1^{\text{I}})}{(x_2^{\text{II}}/x_2^{\text{I}})} \quad (4.68)$$

Valores do fator de separação maiores do que 1,0 garantem uma separação eficiente do soluto em um processo de extração líquido-líquido envolvendo o diluente e o solvente analisados.

4.8 Execução da Simulação Termodinâmica

A simulação em redes neurais foi realizada um programa com interface gráfica em Matlab® pelo grupo de estudo do professor orientador. O programa recebe os dados de entrada (descritores moleculares, propriedades críticas e dados de treinamento, teste e predição) de uma planilha específica no Excel. A interface gráfica do programa pode ser vista no Anexo E (Figura E.5). Os descritores moleculares foram calculados pelo software Dragon 7®, com os códigos smiles em formato (.smi).

Já a simulação com COSMO-RS foi realizada no software COSMOthermX (COSMOLOGIC, 2019), versão 18.0.1 utilizando a base de dados do programa.

4.9 Cálculo de incertezas

As incertezas combinadas das medições foram calculadas aplicando a lei de propagação de incertezas assumindo distribuição retangular e com os valores de incertezas dos equipamentos envolvidos nos experimentos e a média dos dados experimentais, que foram feitos em triplicata (EFRENOVA; CHUNOVKINA, 2017).

A incerteza padrão de uma propriedade M (podendo ser a temperatura, índice de refração, densidade ou composição molar) do sistema foi calculada a partir da equação:

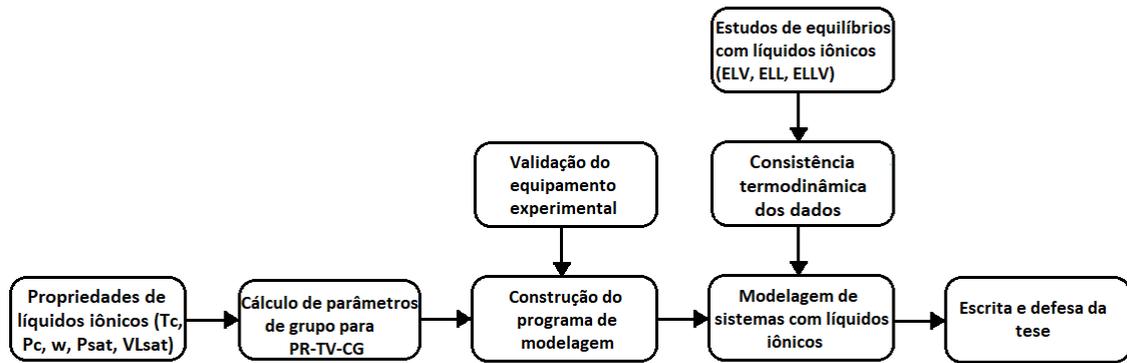
$$u(M) = \left[\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^N (M_k - \bar{M})^2 \right]^{1/2} \quad (4.69)$$

Na qual 'n' é o número de dados experimentais, M_k é o valor da propriedade M medida (temperatura, índice de refração, densidade ou fração molar) e \bar{M} é o valor médio das medidas repetidas para o mesmo ponto.

4.10 Esquema de estudos

O esquema da pesquisa deste trabalho foi construído de acordo com a coleta de dados experimentais dos sistemas de validação e da criação de interfaces gráficas em MatLab. Este esquema pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Esquema da pesquisa deste trabalho



Fonte: Arquivo pessoal.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Propriedades termodinâmicas dos compostos

As propriedades críticas dos componentes usados são mostradas na Tabela 3. Com exceção da água, metanol, etanol e CO₂, todos os compostos, inclusive LIs, tiveram suas propriedades calculadas pelo método de contribuição de grupos desenvolvido por Valderrama e Robles (2007). As propriedades da água foram obtidas da literatura (SATO *et al.*, 1991), enquanto as do CO₂ e álcoois foram obtidas da base de dados DIPPR (2000).

Tabela 3 – Propriedades dos compostos utilizados

Componente	T _c [K]	P _c [MPa]	w	MM [g/mol]
1-butanol	549,3	4,09	0,595	74,121
Acetato de n-butila	570,4	3,12	0,442	116,160
Água	647,1	22,05	0,345	18,015
Metanol	512,6	8,10	0,566	32,040
Etanol	513,9	6,30	0,649	46,070
Dióxido de carbono	304,1	7,37	0,228	44,010
[EMIM][EtSO ₄]	1067,5	4,46	0,374	236,29
[EMIM][PF ₆]	674,0	1,95	0,708	256,13
[HMIM][PF ₆]	764,9	1,55	0,870	312,24
[EMIM][Cl]	723,2	3,60	0,573	146,60

Fonte: Arquivo pessoal

5.1.1 Parâmetros de componente puro

Para modelar os sistemas usando a equação PR-TV-CG, os parâmetros de componente puro, N e k₃, foram calculados baseados em valores de pressão de vapor e densidade de líquido saturado de cada uma das substâncias puras. Os valores obtidos estão na Tabela 4. As pressões de vapor e volume específico de líquido saturado do líquido iônico foram calculados pelo método analítico de Valderrama e Forero (2012) e pelo método de contribuição de grupos de Qiao *et al.* (2010), respectivamente.

Tabela 4 – Valores encontrados de N e k₃ para os componentes usados

Componente	N	k ₃	ΔP	ΔV	Referência para P ^{SAT} e V _L ^{SAT}
1-butanol	0,5394	0,1670	0,17	0,09	(LIDE, 1990; ORTEGA, 1982)
Acetato de n-butila	0,2129	0,2421	0,98	0,49	(LIDE, 1990; DIPPR, 2000)
Água	0,1046	0,0030	0,76	1,19	(SATO <i>et al.</i> , 1991)
Metanol	0,0383	-0,0432	0,71	2,46	(LIDE, 1990; ORTEGA, 1982)
Etanol	0,1958	0,0559	0,83	0,73	(LIDE, 1990; ORTEGA, 1982)
Dióxido de carbono	0,1279	0,3056	0,06	1,73	(DIPPR, 2000)
[EMIM][EtSO ₄]	0,2543	0,0498	0,01	0,02	Calculado nesta tese
[EMIM][PF ₆]	1,0672	-0,2850	17,27	1,63	Calculado nesta tese
[HMIM][PF ₆]	1,3343	-0,3080	18,14	0,52	Calculado nesta tese
[EMIM][Cl]	0,4705	-0,1440	16,89	5,83	Calculado nesta tese

Fonte: Arquivo pessoal

Os valores de desvio relativo de pressão e volume foram calculados pelas equações 5.1 e 5.2, onde ‘n’ é a quantidade de dados analisados.

$$\Delta P = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \quad (5.1)$$

$$\Delta V = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|V_{exp} - V_{calc}|}{V_{exp}} \quad (5.2)$$

5.1.2 Parâmetros de contribuição de grupos

Antes de executar a modelagem dos dados experimentais, foram calculados os valores dos parâmetros de interação de grupos (a_{nm} , b_{nm} e c_{nm}) para os grupos das moléculas usadas. Para isso, foram modelados dados da literatura de sistemas contendo compostos com grupos funcionais em comum usando uma função de minimização dos erros relativos de pressão, temperatura e fração molar das fases líquida (ELL) ou vapor (ELV e ELLV) com o propósito de otimizar os valores dos parâmetros de interação de modo a gerarem os menores valores erros relativos destas propriedades.

No método de contribuição de grupos, foram usados os valores de área superficial relativa do grupo k (Q_k) (SCHMID; GMEHLING, 2012) e de volume relativo do grupo k (R_k) (GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993), presentes na Tabela 5. Os valores de área superficial e volume relativos dos grupos funcionais dos líquidos iônicos ([MIM][ânion]) foram obtidos dos trabalhos de Guangming *et al.* (2014) e Lei *et al.* (2009).

Tabela 5 – Valores dos grupos funcionais usados no método de Contribuição de Grupos

Id	Grupo Principal	Sub-grupo	Q_k	R_k
1	CH ₂	CH ₃	1,2958	0,6325
		CH ₂	0,9471	0,6325
		CH	0,2629	0,6325
5	OH	OH (primário)	1,0189	1,2302
		OH (secundário)	0,9326	1,0630
6	CH ₃ OH	CH ₃ OH	0,8779	0,8585
7	H ₂ O	H ₂ O	1,5576	1,7334
11	CCOO	CCOO	1,4200	1,2700
151	CO ₂	CO ₂	0,9820	1,0000
-	[MIM][EtSO ₄]	[MIM][EtSO ₄]	3,6114	4,4225
-	[MIM][PF ₆]	[MIM][PF ₆]	4,6930	7,6909
-	[MIM][Cl]	[MIM][Cl]	4,9741	5,7073

Fonte: (SCHMID; GMEHLING, 2012; GMEHLING, LI; SCHILLER, 1993; GUANGMING *et al.*, 2014; LEI *et al.*, 2009).

Segundo Furzer (1984) e Voutsas *et al.* (2006), para ELLV, são necessários valores de parâmetros de contribuição de grupos diferentes dos usados para ELL e ELV, tendo em vista que os parâmetros de ELV não se adequam à parte do sistema em ELL e vice-versa, apresentando uma baixa performance na modelagem. Este baixo desempenho pode ser devido também ao caráter iônico dos LIs presentes nos sistemas. Assim, foram necessários parâmetros próprios para este tipo de equilíbrio. Os valores dos parâmetros calculados neste trabalho para ELLV estão presentes na Tabela 6. Nas Tabelas 7 e 8, estão os valores dos parâmetros de grupo específicos para ELL e ELV, respectivamente, obtidos de acordo com os métodos de Schmid e Gmehling (2012). Cada tipo de equilíbrio de fases precisa de parâmetros de grupo próprios, de modo a minimizar o desvio relativo da modelagem. Nas tabelas, também estão incluídos os valores dos parâmetros calculados para as interações entre grupos funcionais comuns e o grupo funcional dos líquidos iônicos baseados em imidazólio. Os valores foram calculados usando programas em Matlab® com algoritmos genéticos com minimização do critério de isofugacidade e da diferença de temperatura e composição experimentais e calculadas.

Tabela 6 – Valores dos parâmetros de interação de grupos para ELLV

Grupo n	Grupo m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
CH ₂	OH	3598,6	-10,847	0	2291,3	-7,254	0
CH ₂	H ₂ O	-12316,0	33,759	0	-9507,2	26,038	0
CH ₂	CCOO	4146,6	-7,473	0	2425,6	-3,153	0
CH ₂	[MIM][EtSO ₄]	-0,888	-0,650	0	-34,896	-0,526	0
OH	H ₂ O	2500,7	-7,056	0	-7006,5	19,770	0
OH	CCOO	1442,7	0,031	0	1905,1	-2,330	0
OH	[MIM][EtSO ₄]	33,797	13,105	0	76,906	1,437	0
H ₂ O	CCOO	1855,4	-0,895	0	1334,9	0,024	0
CCOO	[MIM][EtSO ₄]	-50,261	1,348	0	13,953	39,190	0

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros de interação entre grupos para ELL

Grupo n	Grupo m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
CH ₂	OH	2607,1	-10,903	0	5214,1	-18,586	0
CH ₂	H ₂ O	7210,8	-25,641	0	3160,8	-12,140	0
CH ₂	CCOO	1564,7	-7,444	0	2321,2	-8,490	0
CH ₂	[MIM][EtSO ₄]	-760,1	2,024	0	-298,0	1,907	0
OH	H ₂ O	4373,0	-15,890	0	-3589,3	12,596	0
OH	CCOO	-3284,3	9,225	0	-4456,8	23,219	0
OH	[MIM][EtSO ₄]	1,2	-1,284	0	1667,7	8,081	0
H ₂ O	CCOO	1638,2	-6,975	0	1486,3	-6,926	0
CCOO	[MIM][EtSO ₄]	162,8	2,769	0	2369,9	9,636	0

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 8 – Valores dos parâmetros de interação entre grupos para ELV

Grupo n	Grupo m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
CH ₂	OH	1809,5	-0,486	-0,00232	725,7	-0,905	0,00315
CH ₂	H ₂ O	2096,9	-1,656	0,59001	56,59	0,588	0,00045
CH ₂	CCOO	183,6	1,575	-0,00219	779,9	-4,574	0,00580
CH ₂	CO ₂	-1117,2	2,529	0	-485,89	0,757	0
CH ₂	[MIM][EtSO ₄]	-1223,7	-0,200	0	-2223,7	14,701	0
CH ₂	[MIM][PF ₆]	-1301,5	3,194	0	727,0	-3,314	0
CH ₂	[MIM][Cl]	-576,9	0,910	0	2141,5	-7,502	0
OH	H ₂ O	-789,5	2,818	-0,00195	478,3	-0,539	-0,00204
OH	CCOO	-1967,8	4,320	0	4072,2	-9,721	0
OH	[MIM][EtSO ₄]	118,9	21,498	0	649,3	15,802	0
H ₂ O	CCOO	7710,4	-22,426	0	17512,0	-51,817	0
CCOO	[MIM][EtSO ₄]	-1290,9	0,899	0	2491,7	15,197	0
CO ₂	CH ₃ OH	-1146,8	4,213	0	2666,1	-7,370	0
CO ₂	[MIM][PF ₆]	3395,1	-1,989	0	893,0	5,859	0
CO ₂	[MIM][Cl]	1692,3	0,729	0	-5390,2	-12,961	0

Fonte: Arquivo pessoal

5.2 Resultados da validação do equipamento experimental para ELL e ELV

5.2.1 Curvas de calibração

Para descrever e modelar o comportamento dos sistemas com substâncias simples em vários tipos de equilíbrios termodinâmicos e para observar o comportamento completo de um dos sistemas ternários usados para validar o equipamento experimental, foi feita a análise do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e líquido-vapor (ELV) do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa. Como referências para o planejamento dos experimentos, foram usados dados de composição e temperatura da literatura (RUIZ; PRATS; GOMIS, 1984; NEWSHAM; VAHDAT, 1977).

As curvas de calibração para o ELL e o ELV também foram feitas usando índices de refração e a densidades, no mesmo programa com interface gráfica desenvolvida em Matlab[®]. Os coeficientes das equações polinomiais do índice de refração e densidade para o ELL e o ELV, a 298,15 K, estão presentes nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. As características das amostras usadas para construir as curvas de calibração dos ELLV e do ELL e ELV estão presentes no Apêndice B, construídas em fração mássica dos componentes, índice de refração e densidade.

Tabela 9 - Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema água + etanol + 1-butanol em ELL (298,15 K)

Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]
A₀₀	-3621,7	2237,5	A₂₁	31763,0	-112050,0	A₀₄	554690,0	-275210,0
A₁₀	27309,0	-15000,0	A₁₂	-32238,0	26475,0	A₅₀	21458,0	-5873,2
A₀₁	-4284,6	-5225,5	A₀₃	-361770,0	-159980,0	A₄₁	26889,0	-44234,0
A₂₀	-80014,0	38421,0	A₄₀	-79096,0	26973,0	A₃₂	113900,0	35093,0
A₁₁	3821,3	42200,0	A₃₁	-58168,0	119350,0	A₂₃	-550780,0	-377820,0
A₀₂	28983,0	-2409,7	A₂₂	-109560,0	-60220,0	A₁₄	-181290,0	36159,0
A₃₀	113970,0	-46756,0	A₁₃	944440,0	564590,0	A₀₅	-2882500,0	64602,0

Fonte: Arquivo pessoal

O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) das curvas de calibração são:

- Curva de IR do ELL água + etanol + 1-butanol: $R^2 = 0,9999$; RMSE = 0,0005;
- Curva de ρ do ELL água + etanol + 1-butanol: $R^2 = 0,9999$; RMSE = 0,0010;

Os coeficientes R^2 e RMSE foram determinados a partir das equações:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (5.3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i)^2}{n}} \quad (5.4)$$

Onde n é o número de dados, Y_i é o valor da variável medida experimentalmente, \bar{Y} é a média dos valores de Y_i e \hat{Y}_i é o valor calculado a partir do modelo matemático construído. O coeficiente R^2 mede o ajuste do modelo estatístico construído, enquanto o RMSE mede a diferença entre os valores observados e os previstos pelo modelo.

Tabela 10 - Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema água + etanol + 1-butanol em ELV (298,15 K)

Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]
A₀₀	1,3517	0,8522	A₂₁	37,4344	-26,0061	A₀₄	2,7849	3,1725
A₁₀	1,5886	-0,2762	A₁₂	16,4289	-28,7890	A₅₀	7,3669	-0,8574
A₀₁	0,0559	-0,4111	A₀₃	-2,1665	-3,7581	A₄₁	24,8290	-12,7532
A₂₀	-10,1062	1,8549	A₄₀	-21,4511	2,4850	A₃₂	34,7389	-38,4844
A₁₁	-8,1168	7,9272	A₃₁	-54,0094	30,9875	A₂₃	23,7317	-44,1151
A₀₂	0,5159	1,9193	A₂₂	-50,2259	65,1710	A₁₄	5,0835	-16,1538
A₃₀	22,5909	-3,0313	A₁₃	-15,1207	37,8135	A₀₅	-1,1908	-0,9731

Fonte: Arquivo pessoal

O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) das curvas de calibração são:

- Curva de IR do ELV do sistema água + etanol + 1-butanol: $R^2 = 0,9539$; RMSE = 0,0034;
- Curva de ρ do ELV do sistema água + etanol + 1-butanol: $R^2 = 0,9954$; RMSE = 0,0048;

5.2.2 Dados experimentais do ELL

Com as curvas de calibração feitas para o ELL, o comportamento termodinâmico do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) foi analisado a 101,3 kPa e 298,15 K. Na Tabela 11, estão presentes as composições das linhas de amarração obtidas experimentalmente deste sistema. Enquanto, na Figura 16, foi construído o diagrama com a curva binodal e as linhas de amarração do sistema. O diagrama com as linhas de amarração foi feito com os dados experimentais obtidos, enquanto os pontos da curva binodal foram retirados da literatura (RUIZ; PRATS; GOMIS, 1984), verificando que os pontos experimentais obtidos ficaram bem próximos a eles.

Tabela 11 – Linhas de amarração do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa e 298,15 K

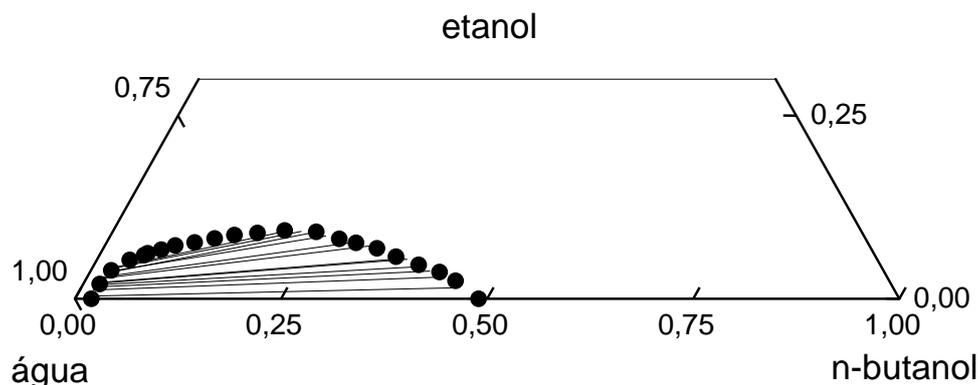
N	Fase Orgânica					Fase Aquosa				
	IR	ρ^*	x_1	x_2	x_3	IR	ρ^*	x_1	x_2	x_3
1	1,3785	0,9120	0,6698	0,0897	0,2405	1,3482	1,0120	0,9444	0,0350	0,0205
2	1,3780	0,9160	0,6796	0,0918	0,2286	1,3496	1,0100	0,9355	0,0409	0,0236
3	1,3890	0,8840	0,5297	0,0150	0,4553	1,3412	1,0320	0,9797	0,0036	0,0167
4	1,3880	0,8900	0,5432	0,0296	0,4272	1,3430	1,0240	0,9717	0,0120	0,0162
5	1,3872	0,8860	0,5509	0,0379	0,4112	1,3439	1,0280	0,9675	0,0162	0,0163
6	1,3865	0,8920	0,5573	0,0441	0,3986	1,3445	1,0260	0,9646	0,0189	0,0165
7	1,3852	0,8900	0,5701	0,0539	0,3760	1,3450	1,0200	0,9621	0,0211	0,0168
8	1,3850	0,8940	0,5723	0,0552	0,3725	1,3452	1,0220	0,9611	0,0220	0,0169
9	1,3822	0,9000	0,6073	0,0720	0,3207	1,3465	1,0200	0,9542	0,0277	0,0181
10	1,3812	0,9020	0,6224	0,0771	0,3005	1,3470	1,0160	0,9514	0,0299	0,0187
11	1,3794	0,9100	0,6529	0,0857	0,2614	1,3487	1,0140	0,9413	0,0371	0,0215
12	1,3775	0,9180	0,6898	0,0940	0,2163	1,3500	1,0100	0,9328	0,0426	0,0247

Incertezas padrões das propriedades medidas são: $u(T) = 0,1$ K; $u(P) = 0,01$ bar; $U_c(\rho) = 0,002$ g.cm⁻³; $U_c(IR) = 0,002$ (com nível de confiança = 0,95).

* $\rho = \text{g/cm}^3$.

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 16 – Curva binodal (•) e linhas de amarração (—) do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa e 298,15 K



Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.3 Dados experimentais do ELV

Feitas as curvas de calibração para o ELV, o comportamento termodinâmico do ELV do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa, foi analisado. Na Tabela 12, são apresentados os dados experimentais obtidos e, na Figura 17, é mostrado o diagrama de fases do sistema ternário, comparando os pontos de Bolha e Orvalho obtidos com os encontrados na literatura (NEWSHAM; VAHDAT, 1977).

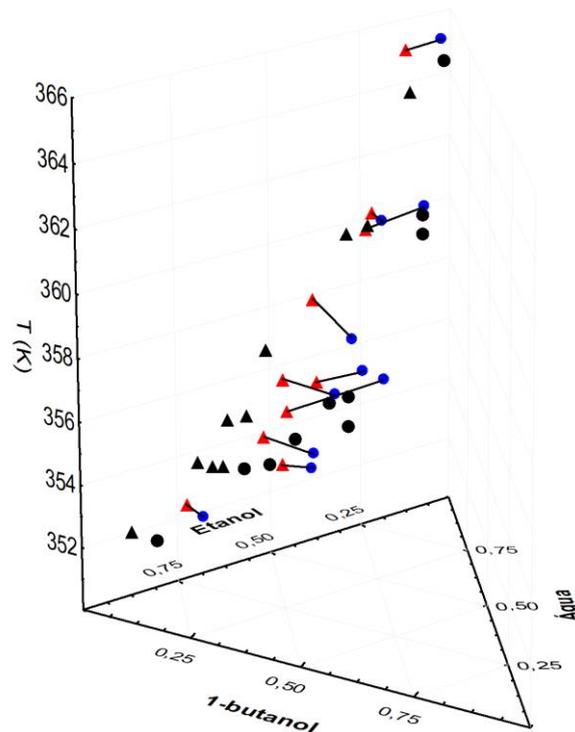
Tabela 12 – Dados do ELV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa

N	T [K]	IR	ρ [g.cm ⁻³]	x ₁	x ₂	x ₃	IR	ρ [g.cm ⁻³]	y ₁	y ₂	y ₃
1	365,15	1,3356	1,0140	0,9698	0,0223	0,0079	1,3540	0,9760	0,8483	0,1292	0,0225
2	360,45	1,3626	0,9520	0,8193	0,0908	0,0899	1,3685	0,8960	0,6183	0,2587	0,1230
3	360,85	1,3775	0,8980	0,6088	0,2191	0,1721	1,3680	0,9100	0,6462	0,2389	0,1149
4	353,25	1,3667	0,8800	0,4783	0,4018	0,1199	1,3630	0,8740	0,4533	0,4792	0,0675
5	356,15	1,3737	0,8640	0,4141	0,3592	0,2267	1,3638	0,8740	0,4374	0,4767	0,0859
6	358,65	1,3795	0,8520	0,3174	0,3341	0,3485	1,3665	0,8780	0,4832	0,3995	0,1173
7	354,75	1,3580	0,9520	0,7838	0,1898	0,0264	1,3620	0,8820	0,4988	0,4583	0,0429
8	352,55	1,3644	0,8360	0,2095	0,6922	0,0983	1,3603	0,8420	0,2506	0,7287	0,0207
9	353,95	1,3693	0,8640	0,4377	0,4047	0,1576	1,3634	0,8660	0,4675	0,5170	0,0155
1	355,75	1,3669	0,9060	0,6415	0,2577	0,1008	1,3645	0,8840	0,5263	0,3869	0,0868

Incertezas padrões das propriedades medidas são: $u(T) = 0,1$ K; $u(P) = 0,01$ bar; $U_c(\rho) = 0,002$ g.cm⁻³; $U_c(IR) = 0,002$ (com nível de confiança = 0,95).

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 17 – Diagrama T-x-y do ELV água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa (• = Bolha; ▲ = Orvalho; • ▲ = Dados experimentais de NEWSHAM; VAHDAT, 1977)



Fonte: Arquivo pessoal

Como pode ser observado, é possível verificar que o comportamento da curva de bolha (•) e de orvalho (▲) deste trabalho ficaram semelhantes ao da literatura (NEWSHAM; VAHDAT, 1997).

5.2.4 Teste de qualidade e Consistência termodinâmica

Obtidos os dados experimentais do ELL e ELV do sistema água + etanol + 1-butanol, estes foram submetidos a um teste de qualidade (ELL) e ao teste L-W (ELV) para verificar se os dados experimentais são termodinamicamente consistentes. Os resultados dos testes são mostrados nas Tabelas 13 e 14.

Dos resultados apresentados na Tabela 13, pode-se observar que todos os desvios individuais de cada linha de amarração foram menores que 0,5%. O desvio geral (*average*) foi de 0,41% para o sistema ternário feito à temperatura de 298,15 K. A partir destes desvios, pode-se deduzir que os dados experimentais do ELL do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) apresentam uma boa qualidade.

Quanto aos dados da Tabela 14, observa-se que todos os pontos do ELV do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) à 101,3 kPa foram considerados

termodinamicamente consistentes de acordo com o critério do teste empregado (desvios menores que 5,0%), com os pontos apresentando um desvio máximo de 1,90% e com o sistema apresentado um desvio geral de 1,00%.

Tabela 13 - Teste de qualidade dos dados experimentais utilizando o método de MARCILLA, RUIZ e GARCIA (1995) do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) (T=298,15 K)



Solução inicial				Fase Orgânica			Fase Aquosa			M ^{ORG}	M ^{AQ}	M ^{sol} (calc)	δ [%]
M ^{sol}	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃				
7,4461	0,8387	0,0070	0,1543	0,6698	0,0897	0,2405	0,9444	0,0350	0,0205	2,2541	5,2148	7,4689	0,31
7,4924	0,8387	0,0134	0,1479	0,6796	0,0918	0,2286	0,9355	0,0409	0,0236	2,3474	5,1784	7,5258	0,45
7,5010	0,8355	0,0207	0,1438	0,5297	0,0150	0,4553	0,9797	0,0036	0,0167	2,3846	5,1487	7,5333	0,43
7,5233	0,8337	0,0272	0,1390	0,5432	0,0296	0,4272	0,9717	0,0120	0,0162	2,4481	5,1143	7,5624	0,50
7,5819	0,8339	0,0339	0,1322	0,5509	0,0379	0,4112	0,9675	0,0162	0,0163	2,5563	5,0985	7,6548	0,46
7,5899	0,8308	0,0412	0,1280	0,5573	0,0441	0,3986	0,9646	0,0189	0,0165	2,6048	5,0154	7,6202	0,40
7,6397	0,8312	0,0463	0,1225	0,5701	0,0539	0,3760	0,9621	0,0211	0,0168	2,6978	4,9973	7,6951	0,42
7,6976	0,8322	0,0517	0,1162	0,5723	0,0552	0,3725	0,9611	0,0220	0,0169	2,7907	4,9563	7,7470	0,44
7,7229	0,8309	0,0575	0,1116	0,6073	0,0720	0,3207	0,9542	0,0277	0,0181	2,9206	4,8474	7,7680	0,48
7,8199	0,8341	0,0621	0,1039	0,6224	0,0771	0,3005	0,9514	0,0299	0,0187	3,0870	4,7845	7,8715	0,46
7,8845	0,8348	0,0482	0,1170	0,6529	0,0857	0,2614	0,9413	0,0371	0,0215	4,7241	3,0948	7,8189	0,43
7,9016	0,8356	0,0541	0,1103	0,6898	0,0940	0,2163	0,9328	0,0426	0,0247	4,6874	3,1354	7,8228	0,49
												δ médio =	0,41

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 14 – Teste de consistência termodinâmica do ELV água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa

Ponto	L	W	D [%]	Consistência
1	5,329	5,402	0,68	Consistente
2	19,050	18,777	0,72	Consistente
3	22,115	21,407	1,63	Consistente
4	18,050	17,809	0,67	Consistente
5	21,588	21,005	1,37	Consistente
6	24,002	23,105	1,90	Consistente
7	17,598	17,555	0,12	Consistente
8	11,504	11,338	0,73	Consistente
9	24,019	23,252	1,62	Consistente
10	19,508	19,229	0,72	Consistente
Sistema			1,00	Consistente

Fonte: Arquivo pessoal

5.2.5 Modelagem termodinâmica do ELL e ELV

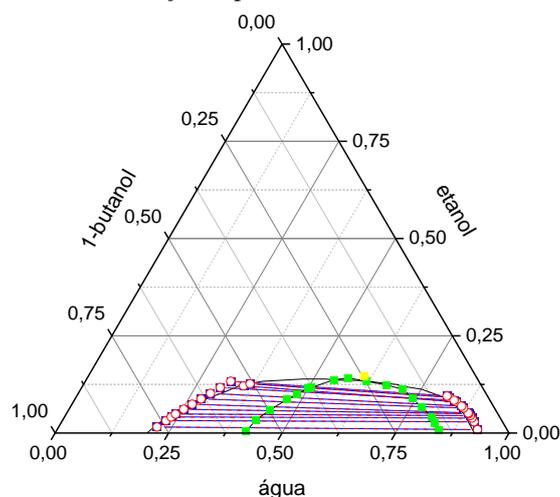
Após verificar que todos os pontos obtidos foram considerados consistentes termodinamicamente, tanto para o ELL quanto para o ELV, foi feita a modelagem dos dados experimentais obtidos usando a equação PR-TV-CG. Os resultados da modelagem do ELL são mostrados na Tabela 15, enquanto os resultados do ELV estão na Tabela 16. Os resultados da modelagem estão presentes na Figura 18 para o ELL, e na Figura 19 para o ELV. O ponto crítico obtido pela estabilidade de fases para o ELL foi: $x_1=0,8387$; $x_2=0,0792$; $x_3=0,0821$ (molar) ou $w_1=0,6083$; $w_2=0,1467$; $w_3=0,2449$ (mássica). A interface gráfica do programa de ELL é mostrada no Apêndice E (Figura E.2). O diagrama foi feito em fração mássica para aumentar o tamanho da região de duas fases do sistema.

Tabela 15 – Resultados da modelagem do ELL água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 298,15 K com a EdE PR-TV-CG

Pontos	$\Delta x_{1,org}$ [%]	$\Delta x_{2,org}$ [%]	$\Delta x_{1,aq}$ [%]	$\Delta x_{2,aq}$ [%]
1	0,23	0,35	0,10	0,29
2	0,19	0,43	0,11	0,24
3	0,92	0,81	0,09	1,41
4	0,71	0,91	0,09	0,84
5	0,42	0,54	0,09	0,62
6	0,21	0,73	0,09	0,53
7	0,78	0,54	0,91	0,48
8	0,55	0,72	0,09	0,46
9	0,31	0,44	0,10	0,36
10	0,45	0,75	0,10	0,67
11	0,37	0,69	0,10	0,54
12	0,54	0,58	0,05	0,47
Desvio:	0,45	0,62	0,31	0,58

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 18 – Resultado (em fração mássica) da modelagem do ELL água + etanol + 1-butanol a 298,15 K. (— = curva binodal; — = linha de amarração exp; — = linha calc; ● = curva espinodal; ● = ponto crítico)



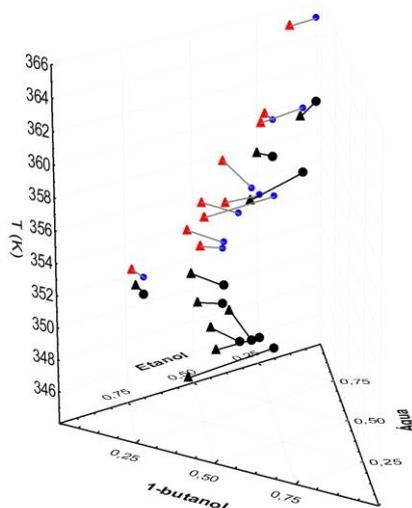
Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 16 – Resultado da modelagem do ELV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 298,15 K com a EdE PR-TV-CG

Pontos	T [K]	y_1	y_2	ΔT [%]	Δy_1 [%]	Δy_2 [%]
1	359,94	0,806	0,102	1,43	4,99	21,05
2	356,36	0,512	0,307	1,13	17,19	18,67
3	358,61	0,610	0,271	0,62	5,60	13,44
4	349,75	0,443	0,488	0,99	2,27	1,84
5	348,13	0,464	0,444	2,25	6,08	6,86
6	349,23	0,501	0,379	2,63	3,68	5,13
7	344,96	0,421	0,527	2,76	15,60	14,99
8	351,50	0,267	0,712	0,30	6,54	2,29
9	351,22	0,475	0,508	0,77	1,60	1,74
10	346,70	0,477	0,426	2,54	9,37	10,10
Desvio médio do sistema:				1,54	7,29	9,61

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 19 – Resultados das modelagens do ELV do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa (● = Bolha exp.; ▲ = Orvalho exp.; ▲ = Orvalho calc., ● = Bolha calc.)



Fonte: Arquivo pessoal

Os desvios relativos foram calculados a partir das equações 5.5, 5.6 e 5.7.

$$\Delta T = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}} \quad (5.5)$$

$$\Delta y_1 = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|y_{1,exp} - y_{1,calc}|}{y_{1,exp}} \quad (5.6)$$

$$\Delta x_i = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|x_{i,exp} - x_{i,calc}|}{x_{i,exp}} \quad (5.7)$$

Analisando os resultados da modelagem, é possível notar que os erros relativos foram bem pequenos para as frações molares do ELL, menores que 1,0%. Para o ELV, o erro da temperatura também foi baixo (menor do que 2,0%) e os erros das frações de vapor também se mostraram pequenos, considerando que são erros relativos e os valores de y_1 e y_2 são pequenos. Isso mostra a eficácia da equação PR-TV-CG em modelar vários tipos de equilíbrio termodinâmico, desde que se definam bem os valores dos parâmetros de interação de grupos.

5.3 Resultados da validação do equipamento experimental para ELLV

O equipamento experimental, constituído por um ebuliômetro de Othmer modificado, foi testado para verificar se é possível analisar o comportamento termodinâmico do ELLV. Para tal, foi testado o sistema ternário substâncias simples: água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa.

Os resultados obtidos deste sistema ternário foram comparados com dados da literatura (IWAKABE; HOSUGE, 2001).

5.3.1 Curvas de calibração

Foram feitas curvas de calibração próprias para a fase aquosa e para a orgânica. Para a fase vapor, foi escolhida a curva de calibração da fase que cobre os valores de índice de refração e densidade obtidos. Em todos os sistemas analisados, a fase vapor possuiu valores de índice de refração e densidade mais próximos da fase aquosa do que da orgânica. Assim, as curvas da fase aquosa foram usadas para calcular suas composições.

Os coeficientes das curvas de calibração feitas para os ELLV a 298,15 K em função do índice de refração e densidade são apresentados nas Tabelas 17 e 18 para as

fases aquosa e orgânica do sistema água + etanol + 1-butanol, respectivamente. Os pontos usados para construir as curvas estão presentes no Apêndice B.

O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) das curvas de calibração para o sistema em ELLV são:

- Fase aquosa do ELLV em função de IR: $R^2 = 0,9933$; RMSE = 0,0009;
- Fase aquosa do ELLV em função de ρ : $R^2 = 0,9996$; RMSE = 0,0017;
- Fase orgânica do ELLV em função de IR: $R^2 = 0,9999$; RMSE = 0,0001;
- Fase orgânica do ELLV em função de ρ : $R^2 = 0,9984$; RMSE = 0,0018;

Tabela 17 – Coeficientes da curva de calibração da fase aquosa do ELLV água + etanol + 1-butanol a 298,15 K

Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]
A₀₀	11,56	-10,67	A₂₁	-1872,1	3814,4	A₀₄	20788,0	25098,0
A₁₀	-64,99	82,22	A₁₂	-8004,8	1052,2	A₅₀	-24,96	53,32
A₀₁	-224,68	164,56	A₀₃	-9417,2	-8702,3	A₄₁	-340,92	1687,7
A₂₀	159,25	-227,51	A₄₀	109,88	-204,61	A₃₂	-3287,5	5940,9
A₁₁	1097,6	-1368,6	A₃₁	1339,7	-4294,5	A₂₃	-15437,0	-8194,4
A₀₂	2118,2	516,77	A₂₂	9245,5	-7097,8	A₁₄	-21946,0	-16517,0
A₃₀	-189,39	308,27	A₁₃	24487,0	18289,0	A₀₅	-27890,0	-49751,0

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 18 – Coeficientes da curva de calibração da fase orgânica do ELLV água + etanol + 1-butanol a 298,15 K

Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]
A₀₀	26,09	90,73	A₂₁	-157700,0	-59194,0	A₀₄	-891250,0	2228800,0
A₁₀	-232,59	-371,98	A₁₂	356580,0	-146810,0	A₅₀	63779,0	-26162,0
A₀₁	-260,08	-2753,8	A₀₃	-225630,0	138460,0	A₄₁	-627410,0	467310,0
A₂₀	-1091,3	-2137,7	A₄₀	-60307,0	901,21	A₃₂	2086600,0	-2514900,0
A₁₁	15657,0	28201,0	A₃₁	562290,0	-195190,0	A₂₃	-2607600,0	4404300,0
A₀₂	-22919,0	295,72	A₂₂	-1677700,0	1569700,0	A₁₄	41393,0	-1099900,0
A₃₀	17517,0	10511,0	A₁₃	2016500,0	-2954600,0	A₀₅	1851600,0	-3748100,0

Fonte: Arquivo pessoal

5.3.2 Dados experimentais de validação do equipamento

Inserindo quantidades específicas dos compostos no ebuliômetro a fim de formar ELLV, foi esperado o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico, caracterizado pela constância da temperatura e da taxa de gotas de condensado por minuto durante um período igual ou maior que 60 minutos. Atingido o equilíbrio, as amostras de cada fase foram retiradas com seringas e/ou pipetas de Pasteur, dependendo da altura das fases líquidas formadas, e tiveram suas densidades e índices de refração medidos. Por meio das curvas de calibração, foi possível calcular as composições de cada fase. Os valores obtidos estão nas Tabelas 19.

Pelos dados obtidos, nota-se quão pequena é a região de ELLV do sistema de água + etanol + 1-butanol, onde há pouca variação das composições e temperaturas. Durante os experimentos, foi possível observar claramente a formação de duas fases líquidas a essas concentrações no carregamento e após cessar a agitação do experimento quando se atinge o equilíbrio (Apêndice C – Figura C.3). Adicionar maiores quantidades de etanol faria os sistemas passarem de ELLV para ELV, indicando que é este o componente de maior influência no tipo de equilíbrio que o sistema terá.

Tabela 19 – Dados do ELLV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa

Ponto	T [K]	IR (aq)	ρ^* (aq)	x_1 (aq)	x_2 (aq)	IR (org)	ρ^* (org)	x_1 (org)	x_2 (org)	IR (vap)	ρ^* (vap)	y_1	y_2
1	363,65	1,3398	1,0120	0,9082	0,0052	1,3431	0,8900	0,6843	0,0657	1,3472	1,0000	0,7859	0,0157
2	363,95	1,3380	1,0120	0,9079	0,0050	1,3416	0,9100	0,6741	0,0648	1,3464	1,0060	0,7892	0,0184
3	363,75	1,3372	1,0120	0,9075	0,0047	1,3406	0,8960	0,6423	0,0555	1,3443	1,0100	0,7918	0,0137
4	363,85	1,3391	1,0060	0,9072	0,0058	1,3404	0,8980	0,6417	0,0551	1,3435	1,0140	0,7924	0,0132
5	363,55	1,3373	1,0100	0,9080	0,0049	1,3408	0,8940	0,6831	0,0663	1,3455	0,9980	0,7855	0,0149
6	363,65	1,3383	1,0040	0,9081	0,0048	1,3423	0,8940	0,6841	0,0660	1,3477	1,0040	0,7876	0,0156
7	363,75	1,3375	1,0120	0,9083	0,0048	1,3410	0,9020	0,6855	0,0633	1,3458	1,0100	0,7903	0,0144
8	363,85	1,3370	1,0080	0,9087	0,0045	1,3403	0,8980	0,7170	0,0451	1,3435	1,0100	0,7932	0,0132

Incertezas padrões das propriedades medidas são: $u(T) = 0,1$ K; $u(P) = 0,01$ bar; $U_c(\rho) = 0,002$ g.cm⁻³; $U_c(IR) = 0,002$ (com nível de confiança = 0,95).

* ρ (densidade) em g.cm⁻³.

Fonte: Arquivo pessoal

5.3.3 Consistência termodinâmica

Os dados experimentais de ELLV foram submetidos ao teste L-W para verificar sua consistência termodinâmica, como pode ser observado na Tabela 20. Como todos os desvios, D, foram menores que 5,0%, todos os pontos foram considerados termodinamicamente consistentes.

Tabela 20 – Resultados dos testes de consistência termodinâmica

L	W	D [%]
16,14	16,02	0,37
16,21	16,07	0,41
16,79	16,65	0,41
16,81	16,67	0,42
16,20	16,08	0,37
16,14	16,02	0,37
16,14	16,02	0,38
15,43	15,34	0,29
D médio		0,37

Fonte: Arquivo pessoal

5.3.4 Modelagem termodinâmica do ELLV de validação

A partir da modelagem termodinâmica, foram obtidos os resultados presentes na Tabelas 21 para o sistema água + etanol + 1-butanol. O diagrama de fases com os dados experimentais é mostrado na Figura 20 para o sistema em ELLV. No Apêndice E, é apresentada as interfaces gráficas desenvolvidas em Matlab para a modelagem de ELLV usando a equação PR-TV-CG e para a construção das curvas de calibração (Figuras E1 e E3, respectivamente). Os erros relativos foram calculados a partir das Equações 5.3-5.5. A função objetivo usada na modelagem é mostrada na Equação 5.6.

$$\Delta T = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}|}{T_{\text{exp}}} \quad (5.3)$$

$$\Delta y_1 = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{calc}}|}{y_{1,\text{exp}}} \quad (5.4)$$

$$\Delta y_2 = \frac{100\%}{n} \sum \frac{|y_{2,\text{exp}} - y_{2,\text{calc}}|}{y_{2,\text{exp}}} \quad (5.5)$$

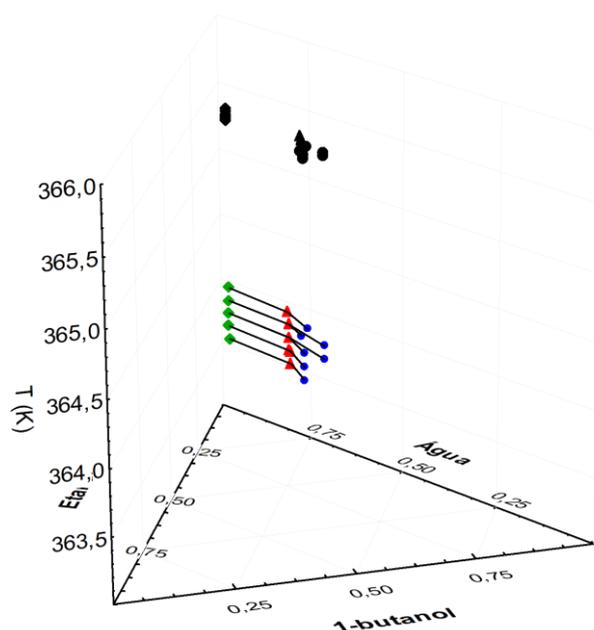
$$FO = \sum \left(\left| x_{i,\text{org}} \gamma_{i,\text{org}} P_i^{\text{SAT}} - y_i \hat{\phi}_i^V P \right| + \left| x_{i,\text{aq}} \gamma_{i,\text{aq}} P_i^{\text{SAT}} - y_i \hat{\phi}_i^V P \right| \right) \quad (5.6)$$

Tabela 21 – Resultados para a modelagem do ELLV água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa

Ponto	T [K]	y_1	y_2	ΔT [%]	Δy_1 [%]	Δy_2 [%]
1	365,23	0,747	0,017	0,43	4,99	12,10
2	365,32	0,748	0,020	0,38	5,21	11,41
3	365,30	0,751	0,015	0,43	5,20	11,68
4	365,28	0,752	0,015	0,39	5,14	12,88
5	365,25	0,746	0,017	0,47	5,00	11,41
6	365,25	0,748	0,017	0,44	5,07	11,54
7	365,26	0,750	0,016	0,41	5,14	11,80
8	365,24	0,752	0,015	0,38	5,18	12,12
Desvio médio do sistema:				0,42	5,11	11,87

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 20 – Diagrama T-x-y do ELLV água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa (● = fase orgânica; ◆ = fase aquosa; ▲ = fase vapor; ● = fase orgânica calc; ◆ = fase aquosa calc; ▲ = fase vapor calc)



Fonte: Arquivo pessoal

Pelos resultados da modelagem, é possível observar que os desvios relativos da temperatura ficaram na faixa de 0,5%, os quais são bem pequenos. Quanto às frações molares na fase vapor, embora os erros de y_1 e y_2 tenham sido altos, na faixa dos 5,0%, como eles são erros relativos e os valores de y_1 e, principalmente, de y_2 , são pequenos, esta é uma tendência esperada, já que este pequeno valor no denominador da equação de erro relativo aumenta o valor do resultado. Todavia, mesmo com este valor de erro relativo, os valores calculados destas frações molares ficaram bem próximos aos dados experimentais. Assim, é possível observar que a equação PR-TV-CG modela bem

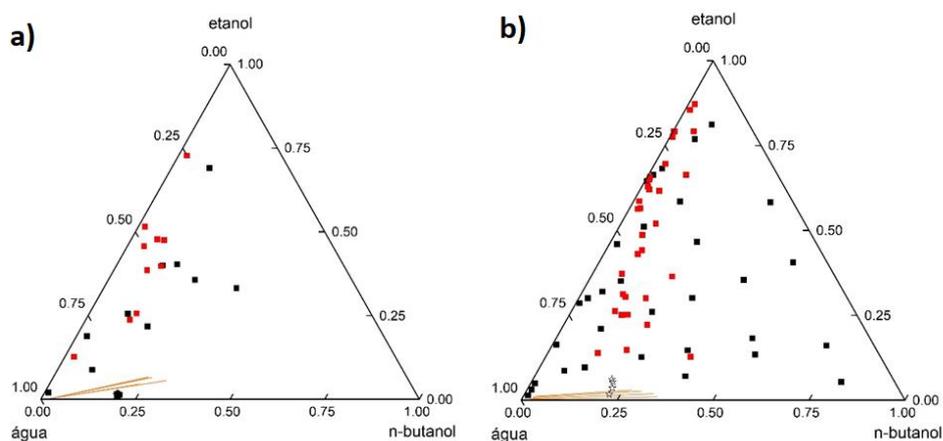
sistemas em ELLV. Deve ter, para isso, uma determinação adequada dos parâmetros de grupo do método de UNIFAC Dortmund para estes tipos de equilíbrio, tendo eles uma grande influência sobre a eficiência da modelagem.

Analisando os dados experimentais obtidos, percebe-se que a região de ELLV de todos os sistemas é pequena e possui composições e temperaturas que variam em uma faixa de valores limitada, geralmente com concentrações baixas do soluto (componente 2), que é comportamento esperado, já que este tipo de equilíbrio termodinâmico é dependente de condições específicas de temperatura, pressão e composição. Este comportamento, observando os erros obtidos, foi bem modelado pela PR-TV-CG.

5.4 Discussão dos resultados de equilíbrio do sistema água + etanol + 1-butanol em ELL, ELV e ELLV para validação

O sistema água + etanol + 1-butanol foi escolhido para determinar seu comportamento termodinâmico multifásico nos equilíbrios de ELL, ELV e ELLV para a validação do equipamento experimental. Na Figura 21, são apresentados os diagramas triangulares do ELV e ELLV experimentais obtidos na primeira parte da tese e com dados da literatura (IWAKABE; HOSUGE, 2001; NEWSHAM; VAHDAT, 1977) do sistema água + etanol + 1-butanol. Os dados obtidos nesta tese estão no diagrama da esquerda (a), enquanto os da literatura estão no da direita (b). Analisando a semelhança das figuras, com a região de ELLV com localização bem similar e com tamanhos semelhantes entre os trabalhos, verifica-se que o equipamento experimental (ebuliômetro de Othmer modificado) é possível de ser usado para analisar o equilíbrio líquido-líquido-vapor de sistemas ternários.

Figura 21 – Diagramas triangulares dos ELV e ELLV do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa (a - tese, b - literatura) (■ = Bolha; ■ = Orvalho; ☆ = fase vapor ELLV; — = linha de amarração ELLV)



Fonte: Arquivo pessoal.

A partir dos diagramas de fase do ELL, é possível verificar que a região de duas fases do sistema água + etanol + 1-butanol se forma em concentrações pequenas de etanol e coincide com a região de duas fases do ELLV. Assim, os pontos com pouco etanol, com aquecimento, formam um ELLV. Quando a concentração deste componente é aumentada, já não se formam mais duas fases líquidas e o sistema se torna um ELV. Este comportamento era esperado, já que o 1-butanol é pouco solúvel em água, cabendo ao etanol, que é um soluto solúvel em ambos os compostos, permitir que os dois solventes se misturem em certas concentrações.

Comparando os dados experimentais obtidos com os dados experimentais da literatura, é possível notar que eles ficaram bem próximos. As linhas de amarração entre as fases líquidas do ELLV e os pontos de fase vapor do ELLV ficaram bem próximos um do outro. O comportamento da fase vapor do ELV, com uma composição rica em etanol e água (os componentes mais voláteis) e ficando mais à esquerda do diagrama triangular, é visto em ambos os diagramas, com pontos de fase líquida com mais 1-butanol (o componente menos volátil) ao centro. Durante o planeamento do experimento, tomou-se cuidado para colocar etanol suficiente no carregamento do ELV para evitar que, caso este soluto tivesse uma considerável quantidade convertida em vapor, ainda houvesse o suficiente como líquido para permitir que a água e o 1-butanol se mantivessem em uma só fase líquida.

5.5 Resultados da validação do ELV a altas pressões

Para a validação do equipamento experimental para o ELV a altas pressões, foi analisado o sistema CO₂ + metanol utilizando o método sintético-estático para dispensar amostragens e determinar as composições do equilíbrio a partir da quantidade usada de reagentes durante o experimento. Os dados de equilíbrio estão presentes na Tabela 22.

Tabela 22 – Dados experimentais do sistema CO₂ (1) + metanol (2) em ELV a altas pressões

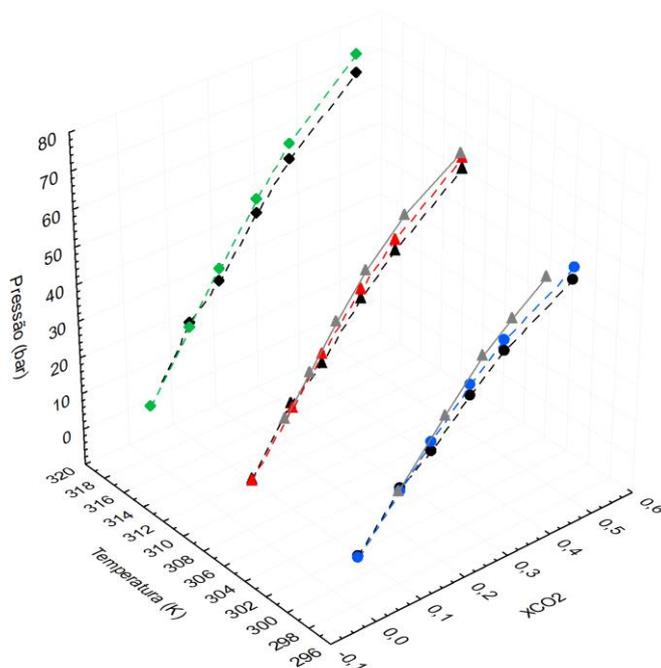
T = 298,15 K		T = 308,15 K		T = 318,15 K	
x ₁	P [bar]	x ₁	P [bar]	x ₁	P [bar]
0,0142	2,0	0,0142	2,8	0,0142	3,6
0,1054	14,7	0,1054	17,7	0,1054	20,7
0,1754	24,1	0,1754	28,7	0,1754	33,4
0,2632	34,6	0,2632	41,3	0,2632	48,1
0,3397	42,4	0,3397	50,8	0,3397	59,3
0,4961	53,2	0,4961	64,6	0,4961	75,9

Incerteza expandida (nível de confiança = 95%, k=2): u(T) = 0.10 K; u(P) = 0.20 bar.
Fonte: Arquivo pessoal

Os dados de solubilidade obtidos foram plotados em um diagrama de fases, apresentado na Figura 22, juntamente com os resultados da modelagem com a equação PR-TV-CG. Os pontos obtidos às temperaturas de 298,15 e 308,15 K foram comparados com os presentes no trabalho de Bezanhtak *et al.* (2002). Como é possível verificar, os pontos obtidos neste trabalho ficaram bem próximos aos pontos da literatura, mostrando que o procedimento experimental foi bem-sucedido e preciso.

Com os parâmetros de interação de grupos da UNIFAC-Dortmund calculados a partir dos dados de pontos de bolha para sistemas semelhantes presentes na literatura e utilizando a abordagem phi-phi, a modelagem obteve bons resultados, com desvios relativos de pressão de 10,79%, 7,19% e 6,94% para as temperaturas de 298,15 K, 308,15 K e 318,15 K, respectivamente. Isso mostra a precisão do modelo PR-TV-CG para sistemas a altas pressões com substâncias simples como o metanol e o dióxido de carbono. Percebe-se também, pelo diagrama, que os resultados da modelagem começam a perder a precisão quanto mais a pressão do sistema aumenta, sendo os resultados mais precisos localizados a pressões mais baixas. Isso mostra algo apontado por Schmid e Gmehling (2012), que a equação PR-TV-CG provê melhores resultados a pressões baixas e moderadas, já que a metodologia deste modelo foi desenvolvida a partir de dados de energia livre de Gibbs calculada a baixas pressões.

Figura 22 – Pontos de bolha do sistema CO₂ + metanol a alta pressão (● = 298.15 K exp; ▲ = 308.15 K exp; ◆ = 318.15 K exp; ● = 298.15 K calc; ▲ = 308.15 K calc; ◆ = 318.15 K calc; ▲ = Bezanhtak *et al.*, 2002)



Fonte: Arquivo pessoal.

5.6 Resultados do sistema com líquido iônico em ELL, ELV e ELLV

5.6.1 Resultados experimentais do ELLV

Para analisar o comportamento de fases de soluções contendo líquido iônico, foi estudado o ELLV do sistema ternário 1-butanol + acetato de n-butila + o líquido iônico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM][EtSO₄]). O procedimento seguido para este sistema foi o mesmo empregado para o sistema de validação do equipamento.

Primeiramente, foram feitas as curvas de calibração para as fases aquosa e orgânica do sistema. Entretanto, considerando que o líquido iônico é pouco volátil e não irá evaporar, foi considerada que a fase vapor seria isenta de líquido iônico, o que pode ser verificado a partir de análises de densidade e IR da fase vapor, já que a adição de líquido iônico aumenta consideravelmente o IR da solução. A ausência de líquido iônico na fase vapor em ELLV ternários com líquidos iônicos pode ser vista em artigos da literatura (CAI *et al.*, 2014; NAVARRO *et al.*, 2018). Assim, foi feita também uma curva de calibração somente para fase vapor. Todas as curvas de calibração foram feitas a 298,15 K. Os pontos usados podem ser vistos no Apêndice B.

O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) das curvas de calibração para o ELLV são:

- Fase leve do ELLV em função de IR: $R^2 = 0,9988$; RMSE = 0,0001;
- Fase leve do ELLV em função de ρ : $R^2 = 0,9983$; RMSE = 0,0005;
- Fase pesada do ELLV em função de IR: $R^2 = 0,9999$; RMSE = 0,0001;
- Fase pesada do ELLV em função de ρ : $R^2 = 0,9981$; RMSE = 0,0013;
- Fase vapor do ELLV em função de ρ : $R^2 = 0,9824$; RMSE = 0,0145;

Os valores dos coeficientes das equações polinomiais para as fases leve e pesada podem ser vistos nas Tabelas 23 e 24, respectivamente. A equação em função da densidade para a determinação da composição da fase vapor é:

$$\rho = -0,0611 \times w_1 + 0,8774 \quad (5.7)$$

Com estas curvas de calibração, foi possível analisar as amostras de cada fase obtidas durante a análise experimental. Assim, em triplicata, foram obtidos os pontos experimentais presentes na Tabela 25. A fase leve (up = upper phase) é constituída majoritariamente por pelo éster acetato, enquanto a fase pesada (lw = lower phase) é a qual concentra a maior parte do líquido iônico.

Tabela 23 – Coeficientes da curva de calibração para a fase leve do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 298,15 K

Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]
A₀₀	-52284	290114	A₂₁	4072527	-19463971	A₀₄	-90816	23350559
A₁₀	468469	-3158092	A₁₂	2011875	-28970901	A₅₀	486133	4733210
A₀₁	212695	-967691	A₀₃	254850	-10701711	A₄₁	1586539	-190829
A₂₀	-1541518	11667700	A₄₀	-1733783	-296610	A₃₂	1910947	-4441197
A₁₁	-1598534	9765772	A₃₁	-4273308	15105446	A₂₃	1019005	-6044719
A₀₂	-336078	1068080	A₂₂	-3550057	33526110	A₁₄	220100	-639177
A₃₀	2372985	-19463971	A₁₃	-1101912	513420000	A₀₅	11634	-96936

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 24 – Coeficientes da curva de calibração para a fase pesada do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 298,15 K

Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]
A₀₀	1,2508	2,0739	A₂₁	1793,9	-8094,0	A₀₄	-686,9688	8127,7
A₁₀	9,8003	-23,0437	A₁₂	-1937,9	3872,6	A₅₀	2893,3	-12452,0
A₀₁	-0,6037	-9,3342	A₀₃	620,4468	-211,7162	A₄₁	-38394,0	130830,0
A₂₀	-152,2951	104,0337	A₄₀	4136,3	-9540,4	A₃₂	145510,0	-390230,0
A₁₁	4,5684	512,9379	A₃₁	-23122,0	27218,0	A₂₃	-187600,0	423620,0
A₀₂	7,5397	-171,5817	A₂₂	22787,0	8238,8	A₁₄	98616,0	-192510,0
A₃₀	482,2695	1498,1	A₁₃	-6141,5	-25047,0	A₀₅	-17509,0	30540,0

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 25 – Dados experimentais do ELLV 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 101,3 kPa

Ponto	T [K]	IR (lw)	ρ^* (lw)	x_1 (lw)	x_2 (lw)	IR (up)	ρ^* (up)	x_1 (up)	x_2 (up)	IR (vap)	ρ^* (vap)	y_1	y_2
1	395,1	1,4729	1,1815	0,1947	0,0925	1,3924	0,8662	0,0542	0,9456	1,3894	0,8691	0,1976	0,8024
2	394,3	1,4713	1,1761	0,1999	0,1021	1,3932	0,8680	0,0686	0,9312	1,3891	0,8682	0,2172	0,7828
3	393,3	1,4694	1,1693	0,2065	0,1138	1,3942	0,8703	0,0863	0,9135	1,3887	0,8671	0,2412	0,7588
4	392,4	1,4662	1,1519	0,2151	0,1193	1,3922	0,8758	0,1269	0,8728	1,3869	0,8626	0,3317	0,6683
5	391,6	1,4635	1,1369	0,2225	0,1243	1,3905	0,8806	0,1619	0,8378	1,3855	0,8588	0,4069	0,5931
6	390,7	1,4588	1,1217	0,2868	0,1474	1,3909	0,8759	0,1637	0,8355	1,3857	0,8585	0,4116	0,5884
7	389,5	1,4535	1,1045	0,3593	0,1736	1,3915	0,8695	0,1662	0,8324	1,3860	0,8582	0,4180	0,5820
8	388,5	1,4482	1,0987	0,3653	0,1869	1,3912	0,8888	0,2763	0,7215	1,3860	0,8574	0,4327	0,5673
9	387,1	1,4305	1,0262	0,3668	0,2577	1,3937	0,9036	0,2813	0,7154	1,3822	0,8544	0,4862	0,5138
10	386,3	1,4246	0,9954	0,3716	0,3194	1,3915	0,8592	0,2939	0,7059	1,3839	0,8524	0,5205	0,4795

Incertezas padrões das propriedades medidas são: $u(T) = 0,1$ K; $u(P) = 0,01$ bar; $U_c(\rho) = 0,002$ g.cm⁻³; $U_c(IR) = 0,002$ (com nível de confiança = 0,95).

* ρ (densidade) em g.cm⁻³.

Fonte: Arquivo pessoal

Com os pontos experimentais calculados, foi feita o teste de consistência dos dados com o teste L-W. Os resultados da consistência estão presentes na Tabela 26. Como é possível observar, todos os pontos experimentais foram considerados termodinamicamente consistentes, com desvios menores que 5,0%.

Tabela 26 – Resultado do teste de consistência do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄]

Ponto	L _i	W _i	D _i [%]
1	0,6172	0,6257	0,6855
2	1,0561	1,0739	0,8396
3	1,6687	1,7037	1,0402
4	2,4084	2,4690	1,2430
5	2,9992	3,0853	1,4148
6	5,1346	5,3213	1,7854
7	8,2138	8,6011	2,3033
8	9,5174	10,0210	2,5774
9	9,4027	9,2999	2,7270
10	9,0870	9,6051	2,7715
D (sistema):			2,4287

Fonte: Arquivo pessoal

5.6.2 Resultados experimentais do ELV

Para o cálculo das composições das amostras obtidas no equilíbrio líquido-vapor do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 101,3 kPa, foram usadas as curvas de calibração da fase orgânica e vapor já construídas para o ELLV do mesmo sistema a 298,15 K. Durante o planejamento do experimento, foi verificado que a fase orgânica do ELLV possuía a maior aproximação com as composições da fase líquida do ELV, por isso essa curva de calibração deste equilíbrio foi construída com os mesmos pontos usados do ELLV, com a adição de mais alguns.

As composições obtidas para o ELV são mostradas na Tabela 27. Assim como no ELLV, não foi identificado líquido iônico na fase vapor, o que era esperado, considerando a pressão de vapor negligenciável que tais substâncias possuem.

Com os pontos obtidos, eles foram submetidos ao teste de consistência L-W e os resultados estão presentes na Tabela 28. Como é possível observar, todos os pontos se mostraram consistentes, com desvios menores que 3,0%.

Tabela 27 – Dados experimentais do ELV 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 101,3 kPa

Ponto	T [K]	IR	ρ^*	x ₁	x ₂	IR	ρ^*	y ₁	y ₂
1	385,0	1,4272	0,9789	0,4462	0,2452	1,3817	0,8231	0,7407	0,2593
2	385,3	1,4255	0,9995	0,4490	0,2548	1,3835	0,8488	0,5798	0,4202
3	386,8	1,4219	0,9473	0,3750	0,3256	1,3890	0,8454	0,6372	0,3672
4	386,2	1,4183	0,9280	0,4678	0,2714	1,3900	0,8468	0,6113	0,3887
5	408,0	1,4721	1,1998	0,2072	0,0030	1,3847	0,8343	0,7896	0,2104
6	395,8	1,4669	1,1701	0,2112	0,1181	1,3891	0,8476	0,5988	0,4012
7	388,0	1,4614	1,1449	0,2459	0,2028	1,3880	0,8610	0,3651	0,6349
8	389,3	1,4539	1,1007	0,3485	0,1578	1,3855	0,8516	0,5339	0,4661
9	389,0	1,4456	1,0456	0,5140	0,2017	1,3875	0,8444	0,6480	0,3520
10	386,6	1,4378	1,0244	0,4613	0,2265	1,3882	0,8502	0,5571	0,4429

Incertezas padrões das propriedades medidas são: $u(T) = 0,1$ K; $u(P) = 0,01$ bar; $U_c(\rho) = 0,002$ g.cm⁻³; $U_c(IR) = 0,002$ (com nível de confiança = 0,95).

* ρ (densidade) em g.cm⁻³.

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 28 – Resultado do teste de consistência do ELV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄]

Ponto	L _i	W _i	D _i [%]
1	71,8445	71,5182	0,2276
2	62,3833	63,2028	0,6525
3	70,4033	69,9091	0,3522
4	54,2357	54,9963	0,6963
5	161,2996	152,3377	2,8574
6	149,3354	141,9381	2,5397
7	125,7707	122,3547	1,3767
8	110,7567	108,1718	1,1807
9	65,5263	64,7216	0,6178
10	72,904	72,1711	0,5052
D (sistema):			1,2758

Fonte: Arquivo pessoal

5.6.3 Resultados experimentais do ELL

Antes de ser feita a análise das linhas de amarração do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 308,15 K, foi estudada a curva binodal do sistema a mesma temperatura a partir da verificação do ponto de névoa (*cloud point*). Os pontos da curva binodal serviram para construir a curva de calibração do sistema para converter o índice de refração e a densidade das amostras na composição de cada fase líquida formada. Os pontos da curva binodal podem ser vistos no Apêndice B. Os coeficientes do polinômio da curva de calibração podem ser vistos na Tabela 29, enquanto as linhas de amarração experimentais são mostradas na Tabela 30 e o resultado do teste de qualidade na Tabela 31.

Tabela 29 – Coeficientes da curva de calibração para o ELL 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 308,15 K

Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]	Coef.	IR	ρ [g.cm ⁻³]
A₀₀	1,4689	2,1553	A₂₁	762,8715	651,1395	A₀₄	-226,0769	3770,6997
A₁₀	-0,4971	80,0436	A₁₂	-482,0100	4662,5998	A₅₀	-437,6394	-2265,4001
A₀₁	0,5832	-72,2129	A₀₃	133,8458	-3694,8003	A₄₁	-441,9532	4715,5989
A₂₀	-12,1103	1119,6001	A₄₀	951,6972	868,9471	A₃₂	713,6994	1505,6021
A₁₁	26,0284	-2514,1010	A₃₁	-447,7860	-4730,5012	A₂₃	95,6852	-1226,7002
A₀₂	-16,5790	1314,8003	A₂₂	-831,3683	66,2690	A₁₄	-309,0818	148,9978
A₃₀	-450,3538	-719,2572	A₁₃	771,8090	-2427,3974	A₀₅	108,1438	-1319,7985

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 30 – Linhas de amarração do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 101,3 kPa e 308,15 K

N	Fase Acetato					Fase Líquido Iônico				
	IR	ρ^*	w ₁	w ₂	w ₃	IR	ρ^*	w ₁	w ₂	w ₃
1	1,3863	0,8685	0,0373	0,9556	0,0071	1,4704	1,2002	0,0278	0,0667	0,9055
2	1,3865	0,8691	0,0581	0,9329	0,0090	1,4670	1,1622	0,0454	0,0795	0,8751
3	1,3868	0,8712	0,0882	0,8984	0,0134	1,4570	1,1230	0,0722	0,1168	0,8110
4	1,3871	0,8733	0,1193	0,8637	0,0170	1,4525	1,1206	0,0961	0,1467	0,7572
5	1,3876	0,8753	0,1488	0,8289	0,0223	1,4498	1,0958	0,1111	0,1667	0,7222
6	1,3881	0,8775	0,1813	0,7944	0,0243	1,4451	1,0695	0,1253	0,1847	0,6900
7	1,3891	0,8829	0,2356	0,7256	0,0388	1,4408	1,0561	0,1389	0,2001	0,6610
8	1,3905	0,8882	0,2759	0,6740	0,0501	1,4395	1,0105	0,1457	0,2203	0,6340

Incertezas padrões das propriedades medidas são: $u(T) = 0,1$ K; $u(P) = 0,01$ bar; $U_c(\rho) = 0,002$ g.cm⁻³; $U_c(IR) = 0,002$ (com nível de confiança = 0,95).

* ρ (densidade) em g/cm³.

Fonte: Arquivo pessoal

O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) das curvas de calibração para o ELL são de 0,9999 e 0,0001, respectivamente, para a curva de IR, e de 0,9999 e 0,0002, respectivamente, para a curva de densidade.

O teste de qualidade foi feito com os dados das linhas de amarração convertidos para base molar. Como é possível observar, todos os dados apresentaram um desvio menor que 0,5%, com um desvio médio do sistema de 0,266%, o que garante a boa qualidade dos dados obtidos.

Com os dados experimentais tendo boa qualidade, foram calculados os fatores de separação e coeficientes de distribuição. Considerando D1 o coeficiente de distribuição do soluto (1-butanol) e D2 do diluente (acetato de n-butila), os valores calculados destes parâmetros são mostrados na Tabela 32. A fase rica em líquido iônico foi considerada como a fase II e a fase rica em acetato de n-butila foi considerada a fase I.

Tabela 31 - Teste de qualidade dos dados experimentais utilizando o método de MARCILLA, RUIZ e GARCIA (1995) do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) (T=308,15 K)

Solução inicial				Fase Acetato			Fase Líquido Iônico			M ^{ORG}	M ^{AQ}	M ^{sol} (calc)	δ [%]
M ^{sol}	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃				
0,0352	0,0558	0,8483	0,0959	0,0575	0,9391	0,0034	0,0785	0,1202	0,8013	0,0313	0,0041	0,0354	0,369
0,0366	0,0917	0,8154	0,0929	0,0886	0,9071	0,0043	0,1226	0,1370	0,7404	0,0322	0,0044	0,0366	0,080
0,0383	0,1324	0,7800	0,0876	0,1325	0,8612	0,0063	0,1802	0,1860	0,6338	0,0336	0,0049	0,0385	0,407
0,0534	0,1773	0,7368	0,0859	0,1766	0,8155	0,0079	0,2252	0,2193	0,5555	0,0462	0,0074	0,0536	0,306
0,0538	0,2248	0,6940	0,0812	0,2174	0,7724	0,0102	0,2504	0,2397	0,5099	0,0460	0,0078	0,0538	0,104
0,0608	0,2443	0,6768	0,0789	0,2606	0,7285	0,0109	0,2729	0,2566	0,4705	0,0531	0,0080	0,0611	0,499
0,0621	0,3217	0,6012	0,0771	0,3315	0,6514	0,0171	0,2933	0,2696	0,4371	0,0535	0,0086	0,0621	0,065
0,0662	0,4064	0,5273	0,0663	0,3824	0,5959	0,0217	0,3005	0,2899	0,4096	0,0566	0,0094	0,0660	0,301
												δ médio =	0,266

Fonte: Arquivo pessoal

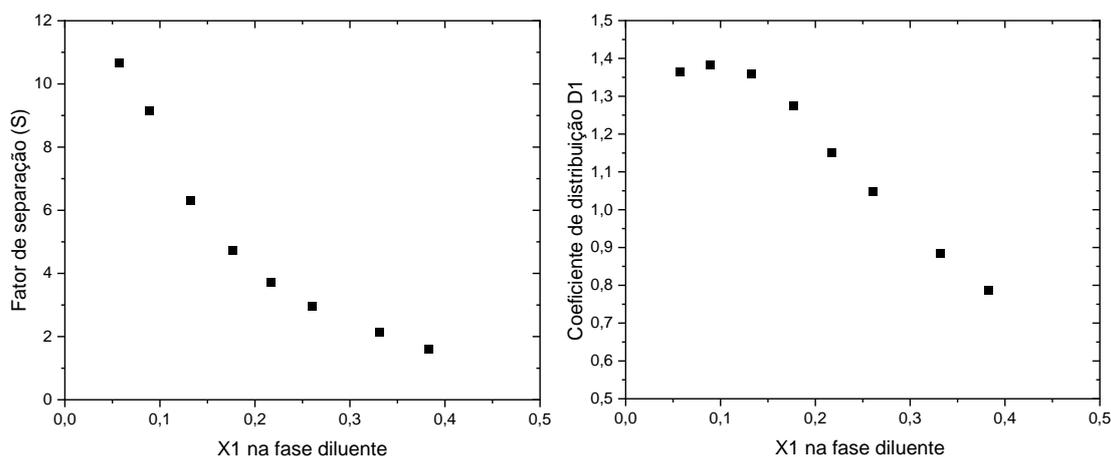
Tabela 32 – Valores dos coeficientes de distribuição e fatores de separação para o sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 308,15 K

Ponto	D1	D2	S
1	1,3652	0,1280	10,6662
2	1,3837	0,1510	9,1620
3	1,3600	0,2160	6,2969
4	1,2752	0,2689	4,7420
5	1,1518	0,3103	3,7115
6	1,0472	0,3522	2,9730
7	0,8848	0,4139	2,1377
8	0,7858	0,4865	1,6153

Fonte: Arquivo pessoal

Como é possível observar na Tabela 32, o líquido iônico [EMIM][EtSO₄] é um eficaz agente extrator para a separação do 1-butanol de uma mistura com acetato de n-butila a 308,15 K, já que ele possui mais afinidade com o álcool, o que concentra o éster na outra fase líquida. Isso é verificado considerando que todos os valores do fator de separação *S* são maiores do que 1,0, revelando a seletividade do líquido iônico com o álcool e separando-o do éster. Na Figura 23, podem ser observados os gráficos do comportamento do fator de separação (*S*) e do coeficiente de distribuição do soluto (*D1*) em função da fração molar do soluto (1-butanol) na fase diluente, rica em acetato.

Figura 23 – Gráficos de fator de separação (*S*) e coeficiente de distribuição (*D1*) em função da fração molar de soluto na fase diluente



Fonte: Arquivo pessoal

5.6.4 Resultados experimentais do ELV a alta pressão

No equipamento para altas pressões, foram analisados três sistemas binários de CO₂ + LI a três diferentes valores de temperaturas. Os líquidos iônicos estudados foram hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM][PF₆]), hexafluorofosfato de 1-

hexil-3-metilimidazólio ([HMIM][PF₆]) e cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM][Cl]). Os dados experimentais obtidos de solubilidade do CO₂ nos líquidos iônicos estão presentes na Tabela 33.

Tabela 33 – Dados experimentais dos sistemas binários CO₂ (1) + LI (2) em ELV a altas pressões

Sistema CO ₂ + [EMIM][PF ₆]					
T = 303,15 K		T = 313,15 K		T = 323,15 K	
x ₁	P [bar]	x ₁	P [bar]	x ₁	P [bar]
0,0532	8,4	0,0532	10,8	0,0532	13,0
0,1048	10,7	0,1048	12,1	0,1048	13,5
0,1533	13,4	0,1533	15,4	0,1533	17,6
0,2017	16,9	0,2017	20,1	0,2017	23,6
0,2422	19,8	0,2422	26,2	0,2422	32,4
0,3024	26,7	0,3024	35,1	0,3024	43,8
Sistema CO ₂ + [HMIM][PF ₆]					
T=303,15 K		T=313,15 K		T=323,15 K	
0,0746	2,2	0,0746	3,3	0,0746	4,2
0,1253	6,9	0,1253	9,3	0,1253	10,5
0,1743	10,9	0,1743	14,2	0,1743	16,6
0,2253	15,6	0,2253	19,3	0,2253	22,9
0,2743	19,8	0,2743	24,2	0,2743	28,9
0,3256	24,8	0,3256	29,3	0,3256	35,2
Sistema CO ₂ + [EMIM][Cl]					
T=333,15 K		T=343,15 K		T=353,15 K	
0,0742	13,3	0,0742	14,2	0,0742	18,1
0,1243	27,5	0,1243	31,6	0,1243	35,2
0,1766	41,5	0,1766	48,7	0,1766	54,7
0,2244	55,5	0,2244	65,5	0,2244	74,1
0,2745	75,2	0,2745	89,1	0,2745	103,1

Incerteza expandida (nível de confiança = 95%, k=2): u(T) = 0,10 K; u(P) = 0,20 bar.

Fonte: Arquivo pessoal

Os dados experimentais obtidos para os ELVs a altas pressões foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica usando o método das áreas. Os resultados do teste, feitos ponto a ponto e para o sistema inteiro, são apresentados para os três sistemas binários na Tabela 34.

Tabela 34 – Resultados do teste de consistência termodinâmica para os sistemas a altas pressões

Sistema CO ₂ + [EMIM][PF ₆]					
T = 303,15 K		T = 313,15 K		T = 323,15 K	
ΔA (%)	Avaliação	ΔA (%)	Avaliação	ΔA (%)	Avaliação
---	---	---	---	---	---
8,222	Consistente	9,661	Consistente	10,912	Consistente
10,090	Consistente	11,169	Consistente	12,250	Consistente
12,190	Consistente	13,803	Consistente	15,467	Consistente
14,270	Consistente	17,199	Consistente	19,919	Consistente
16,719	Consistente	19,816	Consistente	22,655	Inconsistente
Sistema:	12,298 Consistente	14,530 Consistente		14,637 Consistente	
Sistema CO ₂ + [HMIM][PF ₆]					
T=303,15 K		T=313,15 K		T=323,15 K	
ΔA (%)	Avaliação	ΔA (%)	Avaliação	ΔA (%)	Avaliação
---	---	---	---	---	---
0,091	Consistente	0,976	Consistente	1,320	Consistente
1,312	Consistente	2,169	Consistente	2,817	Consistente
2,607	Consistente	3,611	Consistente	4,534	Consistente
4,045	Consistente	5,227	Consistente	6,425	Consistente
5,560	Consistente	6,862	Consistente	8,365	Consistente
Sistema:	2,723 Consistente	3,769 Consistente		4,692 Consistente	
Sistema CO ₂ + [EMIM][Cl]					
T=333,15 K		T=343,15 K		T=353,15 K	
ΔA (%)	Avaliação	ΔA (%)	Avaliação	ΔA (%)	Avaliação
---	---	---	---	---	---
3,801	Consistente	5,354	Consistente	6,376	Consistente
7,370	Consistente	9,135	Consistente	10,518	Consistente
11,194	Consistente	13,182	Consistente	14,787	Consistente
15,172	Consistente	17,622	Consistente	19,913	Consistente
Sistema:	9,384 Consistente	11,323 Consistente		12,899 Consistente	

Fonte: Arquivo pessoal

Como pode ser observado, apenas um ponto do sistema CO₂ + [EMIM][PF₆] foi considerado inconsistente, com um desvio maior que 20,0%. Os outros pontos deste e dos demais sistemas foram considerados termodinamicamente consistentes. O primeiro ponto de cada sistema não é considerado devido à necessidade de usá-lo para a resolução das integrais dos pontos posteriores pelo Método das Áreas.

5.7 Modelagem termodinâmica dos sistemas com líquido iônico

Os dados experimentais obtidos neste trabalho, após passarem pelos testes de consistência termodinâmica específicos e serem considerados consistentes, foram modelados usando a equação de estado PR-TV-CG. Abordagens específicas foram usadas para cada tipo de equilíbrio, como foi discutido na seção 1.2 desta tese.

Sendo a equação PR-TV-CG um modelo preditivo, os parâmetros de cruzamento k_{ij} e l_{ij} são considerados nulos, cabendo à determinação dos parâmetros de interação de grupos (a_{nm} , b_{nm} e c_{nm}) o ajuste do modelo aos dados experimentais, a partir do estudo de outros sistemas com grupos funcionais em comum.

Os resultados obtidos pela modelagem, em função dos desvios relativos para temperatura e fração molar da fase vapor (para ELV e ELLV), dos desvios relativos para fração molar da fase líquida (ELL) e dos desvios relativos de pressão e fração molar de vapor (ELV a altas pressões), podem ser vistos nas tabelas a seguir. A Tabela 35 apresenta os desvios da modelagem para o ELV e ELLV do sistema ternário com LI a 101,3 kPa, enquanto a Tabela 36 apresenta os desvios da modelagem para o ELL ternário com LI a 308,15 K. A Tabela 37 mostra os desvios para os sistemas CO₂ + LI em ELV a altas pressões para os diferentes líquidos iônicos usados nas diferentes temperaturas de análise. Para os ELVs a altas pressões, a fase vapor foi considerada como totalmente constituída por CO₂. As equações usadas para os cálculos dos desvios são as mesmas apresentadas na seção 5.2.5 desta tese.

Tabela 35 – Resultados da modelagem com PR-TV-CG para ELV e ELLV do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 101,3 kPa

Tipo de equilíbrio	Nº pontos	ΔT [%]	Δy_1 [%]	Δy_2 [%]
ELLV	10	0,601	3,089	2,271
ELV	10	0,151	21,807	21,297

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 36 – Resultados da modelagem com PR-TV-CG para o ELL do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 308,15 K

Nº pontos	Δx_1 (fase LI) [%]	Δx_2 (fase LI) [%]	Δx_1 (fase acetato) [%]	Δx_2 (fase acetato) [%]
8	1,231	0,203	0,043	0,148

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 37 – Resultados da modelagem com PR-TV-CG para os ELVs dos sistemas CO₂ + LI a altas pressões

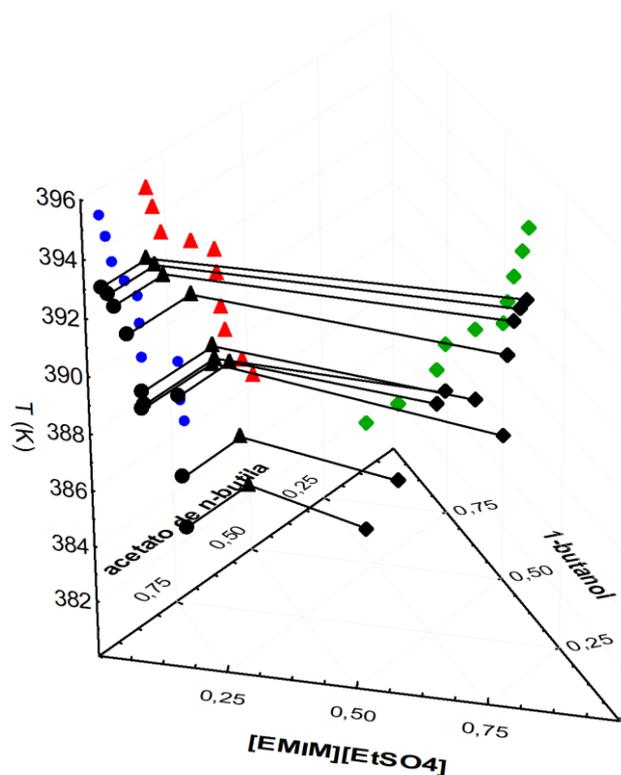
LI	Temperatura [K]	Nº pontos	ΔP [%]	Δy_1 [%]
[EMIM][PF ₆]	303,15	6	24,065	0,000
	313,15	6	21,340	0,000
	323,15	5	24,580	0,00
[HMIM][PF ₆]	303,15	6	21,126	0,000
	313,15	6	17,176	0,000
	323,15	6	12,950	0,00
[EMIM][Cl]	333,15	5	6,590	0,000
	343,15	5	4,883	0,000
	353,15	5	6,327	0,000

Fonte: Arquivo pessoal

Com os pontos experimentais e calculados na modelagem termodinâmica, foram plotados em gráficos os sistemas analisados. Nas Figuras 24-26, são mostrados os diagramas do ELLV, ELV e ELL do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄], respectivamente.

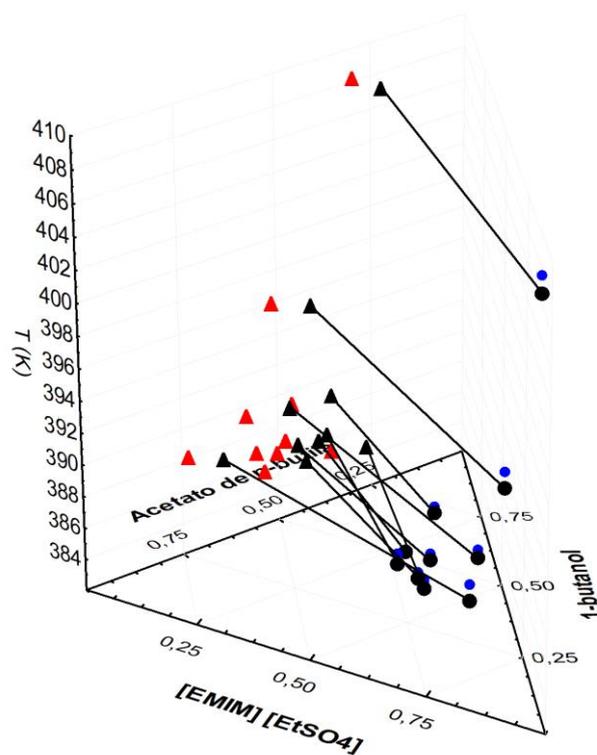
Para o ELL, foram usadas as equações da estabilidade de fases para determinar a curva espinodal e o ponto crítico do sistema analisado. O ponto crítico, o qual consiste na intersecção da curva binodal com a curva espinodal, possui a composição, para o sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 308,15 K, de $w_1=0,2322$; $w_2=0,4274$; $w_3=0,3403$, em fração mássica. Observando o diagrama de fases, é possível perceber que a localização do ponto crítico ficou coerente, ficando localizado praticamente no meio entre as curvas da fase acetato e da fase LI.

Figura 24 – Diagrama T-x-y do ELLV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 101,3 kPa (● = fase acetato exp.; ◆ = fase LI exp.; ▲ = fase vapor exp.; ● = fase acetato calc.; ◆ = fase LI calc.; ▲ = fase vapor calc.)



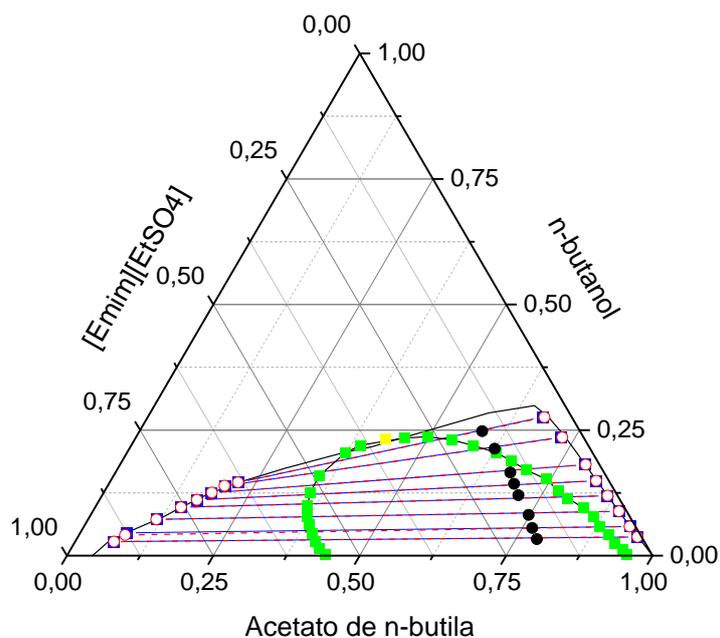
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 25 – Diagrama T-x-y do ELV 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 101,3 kPa (● = bolha exp.; ▲ = orvalho exp.; ● = bolha calc.; ▲ = orvalho calc.)



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 26 – Diagrama ternário do ELL 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 308,15 K (● = carregamento; — = curva binodal; ● = linha de amarração exp.; ○ = linha de amarração calc.; ● = curva espinodal; ● = ponto crítico)



Fonte: Arquivo pessoal.

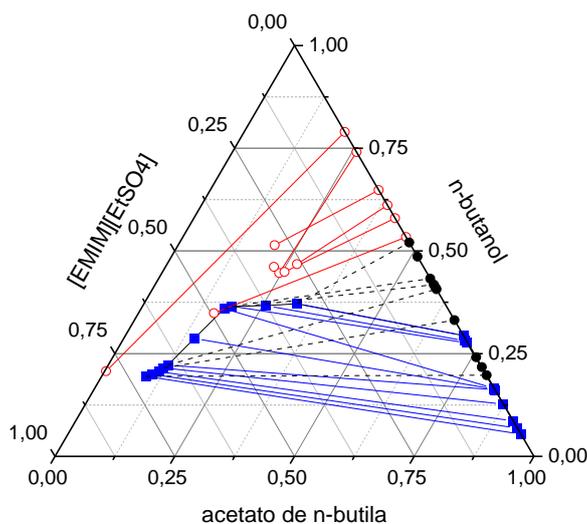
Com base nos diagramas e nos desvios relativos de temperatura e composição molar, percebe-se que a equação PR-TV-CG conseguiu prever bem os sistemas em ELLV e ELL, com desvios de composição na faixa de 1,0% para o ELL e de 3,0% no caso do ELLV, além de que a estabilidade de fases no ELL gerou uma curva espinodal e um ponto crítico coerentes e bem localizados. A partir do diagrama do ELL, pode-se concluir que se trata de um sistema do tipo I segundo a classificação de Treybal, tendo apenas um par de componentes parcialmente miscível. O gráfico de energia de Gibbs da mistura do sistema está presente no Apêndice D (Figura D.1).

Para o ELL, algo perceptível no diagrama é a lacuna entre as duas fases líquidas, onde está localizado o ponto crítico do sistema. Durante os experimentos, a diferença entre os pontos mais altos da curva binodal para cada fase se dava com uma considerável adição de titulante (LI ou acetato). Durante a primeira vez em que o experimento foi realizado, a lacuna permaneceu ampla. Houve tentativas de encontrar mais pontos da curva binodal na zona intermediária entre as duas fases líquidas para comprovar o perfil quase retilíneo que as une, o que foi conseguido com três pontos da curva binodal localizados nesta região obtidos durante a segunda vez em que o experimento foi feito. O ponto crítico calculado a partir da estabilidade de fases e do encontro entre a curva binodal e espinodal ficou bem próximo ao ponto crítico obtido a partir de métodos gráficos, embora no diagrama somente seja apresentado o ponto obtido pela estabilidade de fases, para permitir uma visualização mais limpa do diagrama de fases. Percebe-se, entretanto, que o ponto crítico calculado ficou um pouco acima da curva binodal traçada, mas com uma diferença que foi considerada aceitável, considerando a complexidade das moléculas de líquido iônico que sistema possui e o modelo termodinâmico usado no cálculo.

A predição do ELV apresentou os maiores desvios relativos de composição, estando na faixa de 20,0%. Observando o diagrama de fases (Figura 25), entretanto, é possível verificar que a diferença entre as composições experimental e calculada é pequena, mostrando que o alto valor de desvio relativo se deve ao fato de as composições terem valores pequenos, o que diminui o denominador da equação do desvio relativo, aumentando o valor do desvio. Em desvio absoluto, o valor é menor (0,1021), mas o desvio relativo foi utilizado para padronizar o trabalho. Outro fator que pode ter influenciado no valor alto de desvio absoluto de composição da fase vapor é o fato de que o acetato de n-butila e o n-butanol possuem valores de pontos de ebulição normais bem próximos (399,26 K e 390,81 K, respectivamente, segundo DIPPR (2000), além do fato de que os pontos do ELV são mais dispersos no diagrama, enquanto o ELLV se trata de

uma região mais contida. Os desvios da temperatura para o ELLV e ELV, todavia, mantiveram-se baixos, com valores menores que 1,0%, mostrando que o sistema conseguiu prever bem esta propriedade do sistema. Na Figura 27, é apresentado o diagrama de fases com os pontos de ELLV junto aos de ELV para o sistema analisado.

Figura 27 – Diagrama de fases com ELLV e ELV do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] a 101,3 kPa (— = curva binodal; ◆ = fases líquidas do ELLV; ● = fase vapor do ELLV; ○ = pontos do ELV; — = linha de amarração do ELLV; -- = triângulo do ELLV)



Fonte: Arquivo pessoal.

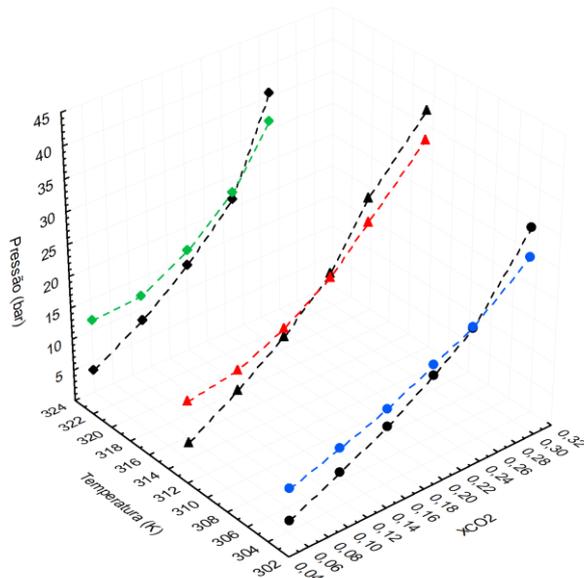
Verifica-se que o ELLV ocorre em regiões com alta concentração de acetato de n-butila e líquido iônico, sendo representado em azul. A partir de concentrações de 1-butanol acima de 0,400, o sistema começa a apresentar somente uma fase líquida, tornando-se um ELV, representado pelos pontos e linhas vermelhas. Este diagrama foi graficado de modo bidimensional, ignorando o eixo da temperatura. Desta forma, é possível observar a formação de uma curva binodal no ELLV e os triângulos deste equilíbrio, representados pela ligação em linha tracejada das fases formadas (fase acetato – fase vapor – fase líquido iônico, respectivamente). Geralmente, em ELLV, a fase vapor fica localizada dentro da curva binodal, como foi observado no sistema água + etanol + 1-butanol. Entretanto, como líquido iônico é um composto pouco volátil, ele não evapora e, assim, não se faz presente na fase vapor, o que direciona os pontos da fase vapor para as arestas do diagrama. Já em sistemas ternários onde todos os componentes apresentam algum grau de evaporação, a fase vapor se localiza dentro da curva binodal.

Sobre a curva binodal do ELLV, ela ocorre de maneira diferente da do ELL, a qual se dá de forma isotérmica e é graficada bidimensionalmente. Em ELLV, a curva

binodal ocorre de forma tridimensional, já que este tipo equilíbrio ocorre em uma região específica não somente de composições, mas também de temperaturas. Desta forma, era esperado ela se apresentar de forma errática bidimensionalmente, principalmente para sistemas com LI.

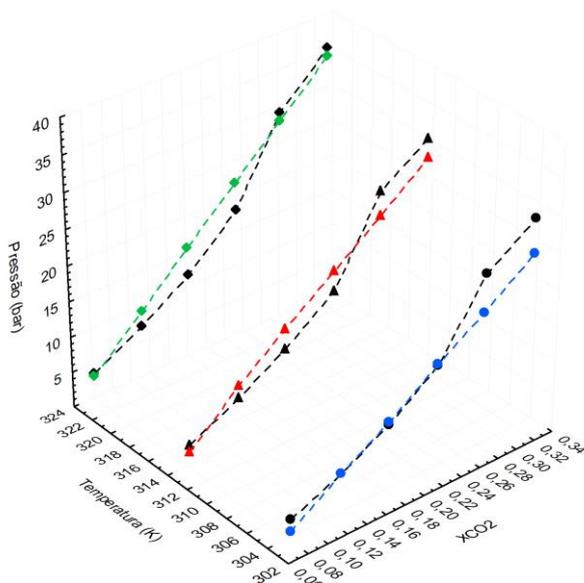
Nas Figuras 28-30, são apresentadas as curvas de bolha dos sistemas CO_2 + [EMIM][PF₆], CO_2 + [HMIM][PF₆] e CO_2 + [EMIM][Cl], respectivamente.

Figura 28 – Curvas de bolha do ELV CO_2 + [EMIM][PF₆] a diferentes temperaturas (●=303,15 K exp; ▲=313,15 K exp; ◆=323,15 K; ● = 303,15 K calc.; ▲ = 313,15 K calc.; ◆=323,15 K calc.)



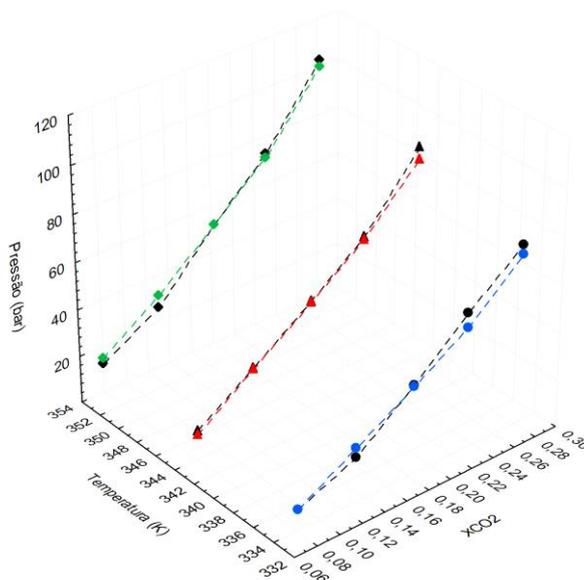
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 29 – Curvas de bolha do ELV CO_2 + [HMIM][PF₆] a diferentes temperaturas (●=303,15 K exp; ▲=313,15 K exp; ◆=323,15 K; ● = 303,15 K calc.; ▲ = 313,15 K calc.; ◆=323,15 K calc.)



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 30 – Curvas de bolha do ELV $\text{CO}_2 + [\text{EMIM}][\text{Cl}]$ a diferentes temperaturas (●=333,15 K exp; ▲=343,15 K exp; ◆=353,15 K; ● = 333,15 K calc.; ▲ = 343,15 K calc.; ◆=353,15 K calc.)



Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando os diagramas dos sistemas a altas pressões, é possível verificar que a PR-TV-CG conseguiu prever bem o sistema com o LI $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$, o qual apresentou desvios relativos de pressão menores que 7,0%. O sistema com $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$ apresentou uma previsão razoável, com um desvio relativo médio de 17,0%, enquanto o sistema com $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ apresentou os maiores desvios relativos, todos acima de 20,0%. Esses valores de desvio eram esperados, considerando que a PR-TV-CG perde sua precisão em sistema a altas pressões, sendo este modelo mais apropriado para trabalhar a pressões baixas (menores que 10,0 bar). Embora a otimização dos parâmetros de grupo com algoritmos genéticos não tenha conseguido gerar desvios de pressão menores para os sistemas com líquidos iônicos com o ânion PF_6 , houve uma boa previsão para o sistema com o $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$, o qual é justamente aquele que apresenta os maiores valores de pressão entre os três, chegando próximos a 120,0 bar. Isso revela que a PR-TV-CG consegue fazer previsões melhores com líquidos iônicos com ânions mais simples, como o cloreto, e perde a precisão com ânions mais complexos, como o PF_6 . Analisando os LIs escolhidos, é possível perceber que o $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$ é aquele que possui a melhor capacidade de captura de CO_2 , já que seu sistema obteve as maiores frações de CO_2 a condições menores de pressão e temperatura, indicando que o tamanho da cadeia alquila

no cátion do LI possui influência na absorção do CO₂, sendo as maiores cadeias carbônicas aquelas com as maiores capacidades de absorção.

Vale salientar que poucos trabalhos modelam sistemas em ELLV. Muitos estudos colocam os pontos em ELLV de um sistema como parte do ELV e os modelam como sendo este último, enquanto outros apenas executam um cálculo de Flash para os pontos obtidos. Tanto que neste o *software* COSMOthermX, usado neste trabalho, possui rotinas para ELLV. Assim, este estudo apresentou um caráter inédito ao modelar um tipo de equilíbrio tão pouco explorado como o ELLV com uma equação de estado complexa como a PR-TV-CG baseada em UNIFAC-Dortmund.

5.8 Simulação termodinâmica com RNA

Os dados dos ELLV foram simulados utilizando redes neurais artificiais com descritores moleculares gerados pelo software Dragon 7. Os códigos SMILES das moléculas são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 – Códigos SMILES para as substâncias usadas

Substância	Código SMILES
Etanol	CCO
Água	O
1-butanol	CCCCO
Acetato de n-butila	CCCCOC(=O)C
[EMIM][EtSO ₄]	CCN1C=C[N+](=C1)C.CCOS(=O)(=O)[O-]
[EMIM][Cl]	CCN1C=C[N+](=C1)C.[Cl-]
[EMIM][PF ₆]	CCN1C=C[N+](=C1)C.F[P-](F)(F)(F)(F)F
[HMIM][PF ₆]	CCCCCN1C=C[N+](=C1)C.F[P-](F)(F)(F)(F)F

Fonte: Arquivo pessoal

Utilizando os valores dos códigos SMILES, o software Dragon (KODE, 2016) calculou os valores dos descritores moleculares. Foram utilizados 16 descritores moleculares: MW: massa molar; nH: número de átomos de hidrogênio; nC: número de átomos de carbono; nO: número de átomos de oxigênio; Pol: número de polaridade; P_VSA_p_1: índice de polarização; nRCOOR: número de ésteres alifáticos; nROH: número de grupos hidroxila; nH₂O: número de moléculas de água; nHDon: número de átomos doadores para ligações H com átomos de O; TPSA(Tot): área superficial polar topológica usando contribuições polares de átomos de O; SA_{tot}: área superficial total; SA_{acc}: área superficial dos átomos aceitores; SA_{don}: área superficial dos átomos

doadores; VvdwMG: volume de van der Waals relacionado com o volume de McGowan; VvdwZAZ: volume de van der Waals obtido da equação de Zhao-Abraham-Zissimos. Os valores dos descritores moleculares são apresentados na Tabela 39 para as substâncias simples usadas no sistema de validação (água + etanol + 1-butanol). Na Tabela 40, são apresentados os valores dos descritores moleculares para os líquidos iônicos que compõem os sistemas analisados, os quais tiveram a adição de: XMOD: índice de Randic modificado; e RDCH: soma da distância recíproca do índice de Randic.

Tabela 39 – Valores dos descritores moleculares das substâncias simples usadas

Substância	Etanol	Água	1-butanol
MW	46,080	18,020	74,140
nH	6	2	10
nC	2	0	4
nO	1	1	1
Pol	0	0	2
P_VSA_p_1	58,856	0,000	105,940
nRCOOR	0	0	0
nROH	1	0	1
nH2O	0	1	0
nHDon	1	2	1
TPSA(Tot)	20,230	0,000	20,230
SAtot	110,364	58,196	162,518
SAacc	42,683	58,196	42,683
SAdon	42,683	58,196	42,683
VvdwMG	33,951	14,767	53,136
VvdwZAZ	51,950	17,350	86,550

Fonte: Arquivo pessoal

Várias arquiteturas de rede compostas por três camadas, com diferentes números de neurônios em cada camada, foram testadas. O número ótimo de camadas e neurônios foi determinado por tentativa e erro porque, na literatura, não há informações sobre o número ótimo de camadas e neurônios para a predição do ELL, ELV e ELLV.

Geralmente, a análise da RNA é feita em três etapas básicas: aprendizagem, teste e predição. Nesta tese, 35 pontos foram utilizados para a etapa de aprendizagem, 10 pontos foram utilizados no teste e 5 pontos foram reservados para a etapa de predição dos sistemas de validação. Em todas as etapas, os dados experimentais de cada ponto foram diferentes. Isso foi feito usando “distribuição aleatória” dos dados experimentais disponíveis nesses três grupos. Diversas arquiteturas foram usadas e executadas para

encontrar a ótima para este trabalho. A metodologia de cálculo utilizada foi a configuração com três camadas, considerando cada camada composta por nós diferentes.

Tabela 40 – Valores dos descritores moleculares dos líquidos iônicos

Substância	[EMIM][EtSO ₄]	[EMIM][Cl]	[EMIM][PF ₆]	[HMIM][PF ₆]
MW	236.33	146.640	256.160	312.280
Pol	10	6	6	10
X0	11.897	0.000	12.391	15.220
XMOD	54.249	0.000	53.657	65.657
RDCHI	3.537	0.000	3.241	3.835
SA _{tot}	337.506	231.823	268.945	373.251
SA _{acc}	76.944	0.000	70.416	70.416
SA _{don}	0.000	0.000	0.000	0.094
VvdwMG	122.359	84.391	103.031	141.401
VvdwZAZ	202.650	129.590	175.910	245.110

Fonte: Arquivo pessoal

Para a análise dos sistemas com líquidos iônicos, foram retirados, dos descritores moleculares, a quantidade de grupos funcionais orgânicos (como nRCOOR, nROH, nH₂O, nHDon), já que eles não possuem tais grupos, e a pressão de vapor, a qual, no caso dos líquidos iônicos, é negligenciável. Além disso, visando uma maior quantidade de dados de treinamento das redes neurais, foram simulados somente os sistemas de ELVs binários a altas pressões com líquidos iônicos, considerando a pouca quantidade de dados de ELV a baixas pressões, ELL e, principalmente, de ELLV com os líquidos iônicos estudados nesta tese na literatura científica e dentro do grupo de estudos. Também não foi considerado o CO₂ nestes sistemas, tendo em vista que ele era uma substância repetida em todos os sistemas e sem variação para ajudar a treinar a rede.

Neste trabalho, foram mantidos os critérios das RNAs de pesquisas anteriores (ARCE; FREIRE; IGARASHI, 2018), tais como: o modelo feed forward back propagation, o erro entre as iterações definido como 0,0001, o número máximo de iterações definido como 500 e o programa computacional desenvolvido para rodar 50 vezes (função de Levenberg-Marquardt).

O desvio absoluto médio e o desvio absoluto máximo foram avaliados em função da seleção adequada de dados e da melhor seleção da arquitetura e variáveis. A partir dessa escolha, foi encontrada uma correlação aceitável entre os dados e as propriedades termodinâmicas previstas, em termos das variáveis independentes (propriedades críticas, pressão, composição na fase líquida e descritores moleculares dos sistemas estudados

neste trabalho) e as variáveis dependentes (temperatura e composição da fase vapor), de novos casos não utilizados para as etapas de aprendizado e o teste.

A configuração ótima encontrada teve cinco, sete e três neurônios para as camadas de entrada, intermediária e saída, respectivamente, representadas por (5,7,3). A precisão desta configuração foi verificada para a etapa de predição. Os resultados, em termos dos menores desvios absolutos máximos para as três variáveis dependentes (temperatura, y_1 e y_2), confirmam que a configuração, para a iteração 31, é realmente a melhor. Os resultados, em termos de desvios absolutos máximos para as 26 arquiteturas analisadas, tais como: 2-X-3, 3-X-3, 5-X-3, 7-X-3 e 10-X-3, são apresentados na Tabela 41.

Tabela 41 - Resultados para três variáveis dependentes para arquiteturas X-X-3 para sistemas de validação

Arquitetura	Iteração	$\Delta\% T$	$\Delta\% y_1$	$\Delta\% y_2$
2-2-3	16	4,00	0,47	3,17
2-3-3	8	1,01	0,12	2,10
2-5-3	29	0,80	0,10	0,71
2-7-3	49	0,38	0,12	0,81
2-10-3	26	0,13	0,05	0,25
3-2-3	17	3,38	0,41	3,26
3-3-3	21	0,26	0,12	0,59
3-5-3	40	0,32	0,14	0,84
3-5-3	43	0,15	0,05	0,24
3-7-3	21	0,19	0,07	0,41
3-10-3	16	0,20	0,05	0,27
5-2-3	28	0,86	0,14	1,05
5-3-3	6	0,26	0,13	0,70
5-5-3	26	0,12	0,08	0,25
5-7-3	31	0,09	0,04	0,12
5-10-3	22	0,24	0,05	0,22
7-2-3	14	0,68	0,09	1,17
7-3-3	39	0,18	0,05	0,30
7-5-3	17	0,20	0,04	0,19
7-7-3	3	0,16	0,04	0,28
7-10-3	44	0,16	0,11	0,35
10-2-3	27	0,28	0,10	0,58
10-3-3	10	0,14	0,11	0,49
10-5-3	45	0,37	0,06	0,28
10-7-3	19	0,18	0,09	0,26
10-10-3	27	0,21	0,07	0,17
Desvio absoluto médio		0,42	0,09	0,61

Fonte: Arquivo pessoal

Os desvios absolutos médios $|\% \Delta T|$, $|\% \Delta y_1|$ e $|\% \Delta y_2|$, para um conjunto de N dados, são definidos como:

$$|\% \Delta Propriedade| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|(Propriedade)^{pred} - (Propriedade)^{exp}|_i}{(Propriedade)_i^{pred}} \quad (5.8)$$

Onde “Propriedade” representa qualquer uma das variáveis dependentes: temperatura, y_1 ou y_2 . Na etapa de aprendizagem, os desvios absolutos individuais entre os valores correlacionados e experimentais das variáveis dependentes ficaram abaixo de 4,0% para a maioria dos dados. Para a temperatura, 4 pontos apresentaram desvios absolutos superiores a 2,0%, sendo 4,85% o maior valor. Para y_1 , 4 pontos apresentaram desvios absolutos maiores que 3,0% (4,58% para o maior valor), e para y_2 , 3 pontos apresentaram desvios absolutos maiores que 2,8% (3,65% para o maior valor), enquanto todos os outros pontos apresentaram desvios absolutos abaixo de 1,0%. Os desvios absolutos médios para T, y_1 e y_2 são 0,42%, 0,09% e 0,61%, respectivamente. Esses valores indicam que a RNA teve um aprendizado eficiente.

Para os sistemas com LIs, foram consideradas duas rotinas principais na primeira camada da rede: 5 variáveis independentes (dados de entrada dos sistemas e propriedades críticas); e outra com 16 variáveis independentes (descritores moleculares, dados de entrada dos sistemas e propriedades críticas). Foi escolhida uma rede neural com 4 camadas, considerando a quantidade de dados de treinamento obtidos e a complexidade dos líquidos iônicos. Somente a pressão do sistema foi considerada como variável dependente, sendo a fração molar da fase vapor desconsiderada pois, como o LI possui pressão de vapor desprezível, a fase vapor possui somente CO_2 . Foram usados 477 pontos de ELVs envolvendo CO_2 + LI para a aprendizagem da rede, 100 pontos para teste e 20 para predição. Esses pontos foram obtidos de outros trabalhos do grupo de pesquisa com sistemas semelhantes. Os resultados das RNA para LIs estão presentes na Tabela 42.

O cálculo do desvio da pressão se deu da mesma maneira feita com os dados dos sistemas de validação dos equipamentos em simulação com RNA.

Tabela 42 - Resultados da pressão como variável dependente para arquiteturas X-X-X-1 para os sistemas com líquidos iônicos

Arquitetura	Iteração	$\Delta\% P$
5-2-2-1	42	8,58
5-3-3-1	45	6,11
5-4-4-1	38	5,26
5-5-5-1	42	5,11
5-6-6-1	9	5,27
5-7-7-1	38	8,14
16-2-2-1	41	5,24
16-2-3-1	39	4,52
16-3-2-1	20	7,45
16-3-3-1	49	4,64

Continua

		Conclusão
16-3-4-1	20	5,37
16-4-2-1	46	7,77
16-4-3-1	12	4,93
16-4-4-1	23	5,42
16-4-5-1	44	4,84
16-5-2-1	4	6,67
16-5-3-1	46	3,12
16-5-4-1	27	6,93
16-5-5-1	49	3,51
16-5-6-1	13	5,02
16-6-2-1	1	5,33
16-6-3-1	30	4,43
16-6-4-1	26	3,68
16-6-5-1	18	4,52
16-6-6-1	11	5,27
16-7-2-1	27	6,88
16-7-3-1	44	4,01
16-7-4-1	42	5,28
16-7-5-1	43	3,39
Desvio absoluto médio		5,33

Fonte: Arquivo pessoal

Durante as primeiras simulações com as redes neurais, foi verificado que as arquiteturas considerando 16 variáveis independentes na primeira camada apresentavam os menores desvios relativos de pressão. Assim, essas configurações foram mais exploradas do que as com 5 variáveis na primeira camada para encontrar a arquitetura ótima, a qual foi atingida como sendo 16-5-3-1, com um desvio de pressão de 3,12%. O uso de 16 variáveis independentes na entrada mostra que os descritores moleculares levados em consideração nessa arquitetura desempenharam um papel importante para o aprendizado da rede neural para simular os sistemas com diferentes líquidos iônicos.

Embora os desvios para os sistemas com LIs tenham ficado superiores aos do sistema de validação, ainda assim os desvios de pressão com redes neurais para sistemas com LIs foram inferiores aos da modelagem com PR-TV-CG. Isso mostra que as redes neurais conseguem simular sistemas a altas pressões com moléculas complexas como os líquidos iônicos com mais eficiência do que a equação de estado PR-TV-CG, a qual, embora gere ótimos resultados a pressões próximas a atmosférica mesmo com moléculas de LIs, perde sua precisão a condições de temperatura e pressão mais elevadas.

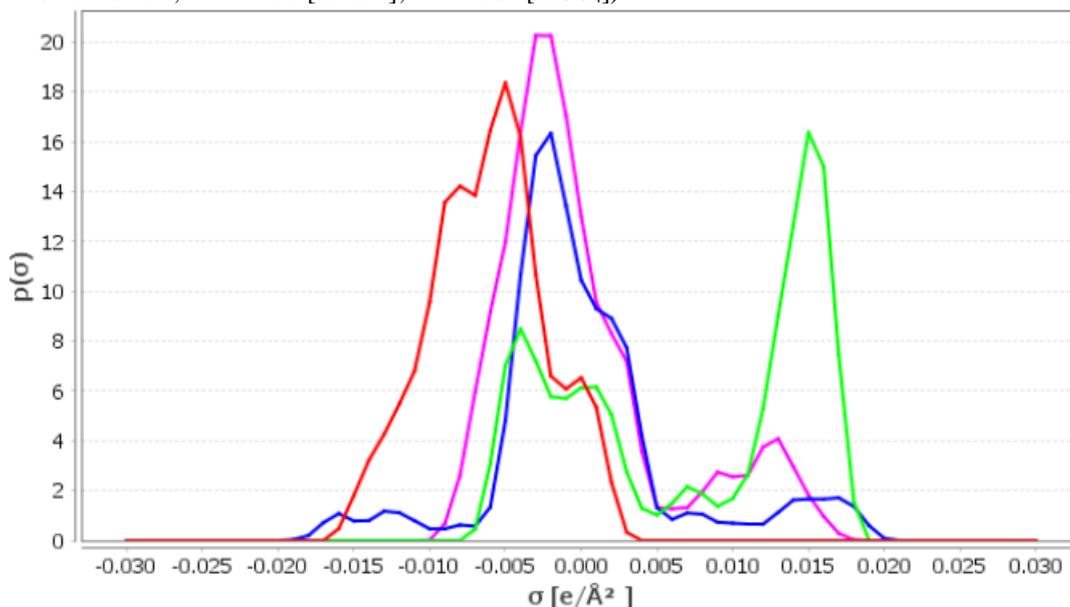
5.9 Simulação molecular com COSMO-RS

O perfil σ é uma importante informação fornecida pelo modelo COSMO, sendo específico para molécula, e revela as interações eletrônicas entre os compostos

envolvidos. Este perfil é dividido em três regiões, de acordo com a densidade de cargas das moléculas: a região com densidade de carga maior que 0,0082, a qual aceita ligações de hidrogênio; a região com densidade de carga menor que -0,0082, a qual é a doadora de ligações de hidrogênios; e a região apolar, a qual é encontrada entre as densidades de carga $-0,0082 < \sigma < 0,0082$ (JIANG *et al.*, 2021).

Na figura 31, pode ser visto o perfil σ gerado pelo software COSMOthermX dos componentes dos sistemas a pressão de 101,3 kPa, sendo o 1-butanol, representado pela linha azul; o acetato de n-butila, representado pela linha rosa; o cátion [EMIM] do líquido iônico, representado pela linha vermelha; e o ânions [EtSO₄] do líquido iônico, representado pela linha verde. Como pode ser observado, o cátion do LI possui a tendência de ser um doador de ligações de hidrogênio, enquanto o ânion recebe ligações de hidrogênio. Os outros compostos, 1-butanol e acetato de n-butila, possuem um forte caráter apolar, derivado de suas cadeias com quatro carbonos, tendo o acetato de n-butila também uma considerável tendência a aceitar ligações de hidrogênio. A partir do perfil σ , também é possível verificar que o azeótropo formado pela mistura de 1-butanol e acetato de n-butila ocorre principalmente por forças de Van der Waals ao invés de ligações de hidrogênio, visto que as ligações de hidrogênio entre o 1-butanol e o líquido iônico são mais fortes do que as interações intermoleculares por forças de Van der Waals entre 1-butanol e acetato de n-butila, considerando o caráter apolar destas duas moléculas.

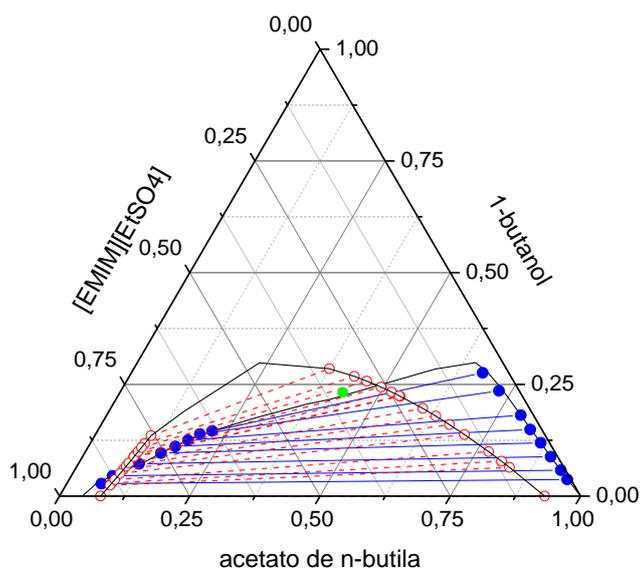
Figura 31 – Perfil σ do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] (— = 1-butanol; — = acetato de n-butila; — = cátion [EMIM]; — = ânion [EtSO₄])



Fonte: Arquivo pessoal.

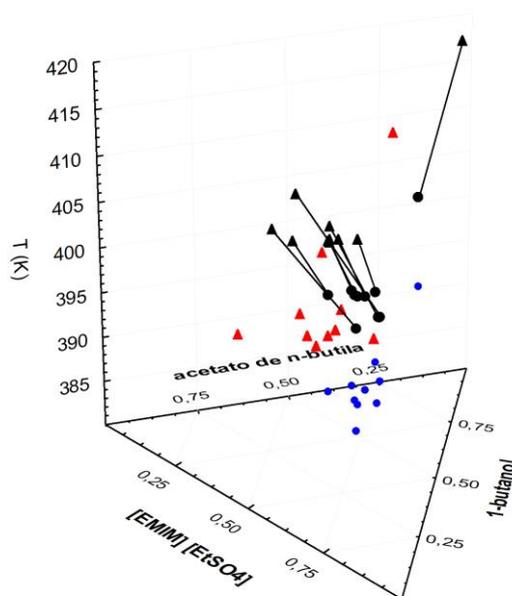
A partir das interações entre as densidades de cargas das moléculas apontadas pelo perfil sigma das moléculas, foi feita a simulação do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] em ELL e ELV a pressão de 101,3 kPa. A simulação do ELL está presente na Figura 32, enquanto a simulação do ELV está presente na Figura 33.

Figura 32 – Simulação em COSMO-RS do ELL do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 308,15 K (azul = exp; vermelho = COSMO; ● = ponto crítico)



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 33 – Simulação em COSMO-RS do ELV do sistema 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 101,3 kPa (● = bolha exp; ▲ = orvalho exp; ● ▲ = COSMO)



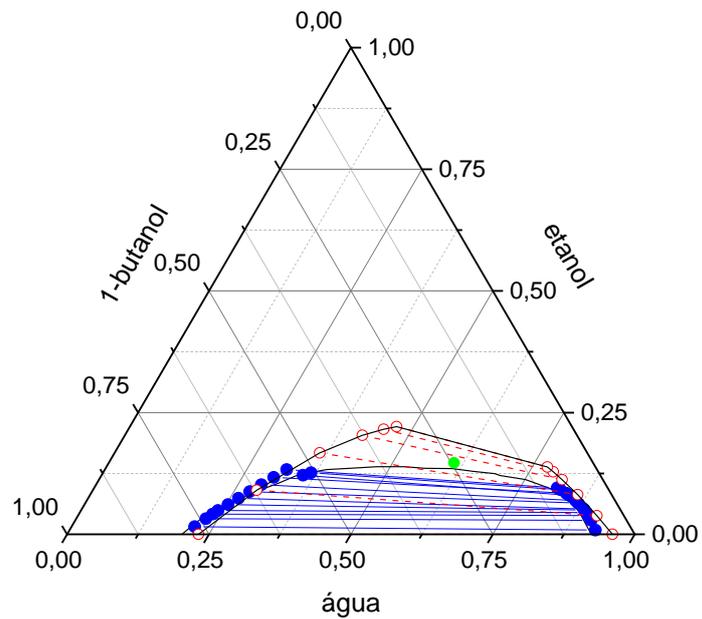
Fonte: Arquivo pessoal.

Como é possível observar no ELL, o modelo COSMO conseguiu localizar bem a região de duas fases líquidas. Entretanto, ele não conseguiu prever bem os pontos mais próximos do ponto crítico do sistema, com a fase rica em acetato estando distante da aresta do gráfico, ao contrário do que apontam os dados experimentais. A fase rica em LI também ficou melhor localizada, mas ainda assim apresentou um comportamento diferente daquele apontado pelos experimentos.

Na simulação do ELL, não foi possível colocar no programa os pontos exatos para que fosse feita a comparação usando o desvio em relação os dados experimentais, ficando a comparação apenas em caráter visual. Entretanto, para o ELV, o programa possui rotinas que permitem a inserção da composição da fase líquida para a predição da temperatura e da composição da fase vapor daquele ponto. Com isso, em relação aos dados experimentais, foi possível calcular o desvio relativo de T , y_1 e de y_2 , sendo eles 3,55%, 14,12% e 26,00%, respectivamente. O desvio da temperatura ficou maior do que aquele obtido pela equação PR-TV-CG, o qual foi de 0,15%. Entretanto, o desvio da composição da fase vapor ficou menor, sendo que a PR-TV-CG gerou um desvio de 21,81%. Observado o gráfico, é possível verificar esses desvios: embora os pontos simulados estejam mais elevados do que os experimentais, pois o COSMO calculava temperaturas maiores, os pontos simulados estão espelhando melhor a organização dos pontos experimentais, o que reflete que as composições da fase vapor estão com um desvio menor.

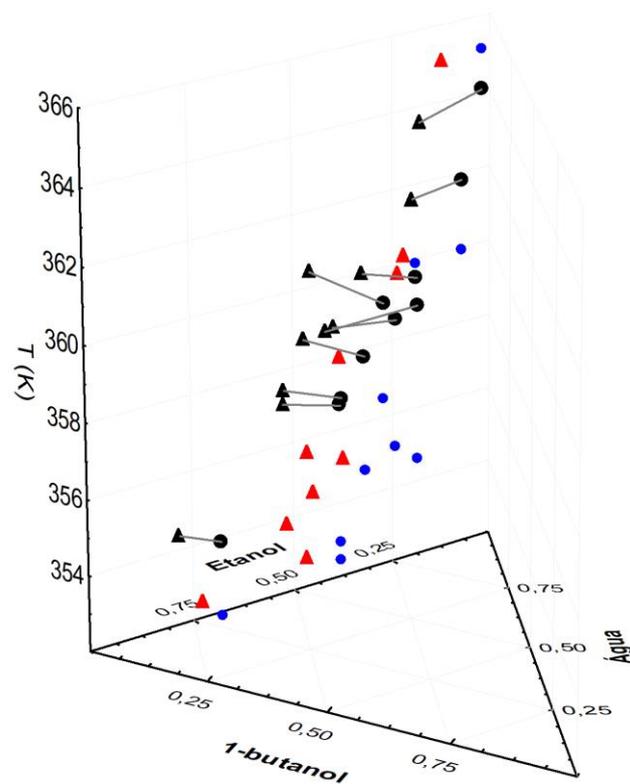
Com isso, é possível verificar que esta versão do software de COSMO não possui ferramentas o suficiente para simular sistemas com moléculas complexas com os líquidos iônicos, já que ELL simulado apresentou um comportamento um pouco distante do experimental e o ELV apresentou um desvio relativo de temperatura maior do que aquele obtido pela modelagem com a equação PR-TV-CG. Entretanto, visando verificar a acurácia do modelo COSMO com sistemas com compostos mais simples, foram também simulados no programa COSMOthermX o sistema de validação do equipamento experimental (água + etanol + 1-butanol) em ELL e ELV. Os diagramas destes sistemas estão presentes na Figura 34, para o ELL, e na Figura 35, para o ELV.

Figura 34 – Simulação em COSMO do ELL do sistema água + etanol + 1-butanol a 298,15 K (azul = exp; vermelho = COSMO; ● = ponto crítico)



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 35 – Simulação em COSMO do ELV do sistema água + etanol + 1-butanol a 101,3 kPa (● = bolha exp; ▲ = orvalho exp; ●▲ = COSMO)



Fonte: Arquivo pessoal.

Como pode ser observado, a simulação deste ELL ficou mais precisa, com os dados simulados apresentando problemas apenas bem próximos da região crítica do sistema. Já para o ELV, ele apresentou desvios relativos de temperatura e de composição da fase vapor y_1 e y_2 de 0,73%, 10,77% e 16,52%, respectivamente. Tais resultados já mostram que o COSMO consegue simular com maior precisão sistemas sem moléculas tão complexas como os líquidos iônicos, ficando semelhantes aos desvios obtidos pela equação PR-TV-CG neste caso. Os ELLVs não foram simulados porque o software usado não possui uma rotina para este tipo de equilíbrio.

De acordo com o trabalho de Wlazlo *et al.* (2016), o modelo COSMO-RS possui boa capacidade de predição qualitativa dos efeitos da temperatura sobre sistemas com líquidos iônicos. Entretanto, ele apresenta problemas com predições quantitativas, principalmente com moléculas de caráter mais apolar, como hidrocarbonetos e éteres, o que ocasiona frequentes estimativas acima das esperadas. Melhores resultados para o modelo COSMO-RS são obtidos geralmente em sistemas com compostos mais polares. Assim, considerando o caráter mais apolar das moléculas de 1-butanol e do acetato de n-butila, usados neste trabalho, é possível explicar os altos desvios obtidos na simulação por este fator. Já o estudo de Freire *et al.* (2008) aponta que as simulações de ELV de sistemas com líquidos iônicos do modelo COSMO-RS são mais precisas do que as simulações de ELL. Além disso, também é dito que as simulações com COSMO-RS geralmente não conseguem executar uma boa análise quantitativa da influência dos ânions dos líquidos iônicos sobre o comportamento sistema.

5.10 Propriedades e parâmetros de componente puro para outros líquidos iônicos

Para outros líquidos iônicos além daquele usado neste trabalho, foram calculados suas propriedades críticas e os dois parâmetros de componente puro, N e k_3 , necessários para sua modelagem com a equação de estado PR-TV-CG. As propriedades críticas foram calculadas com o método de contribuição de grupos desenvolvido por Valderrama e Robles (2007), enquanto, para determinar N e k_3 , foi necessário obter dados de pressão de saturação e volume de líquido saturado para os líquidos iônicos, os quais foram preditos usando o método analítico desenvolvido por Valderrama e Forero (2012) e Qiao *et al.* (2010), respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 43. Os valores do erro relativo na pressão e no volume resultantes da determinação dos valores de N e k_3 foram calculados pelas Equações 5.9 e 5.10.

Tabela 43 – Propriedades físicas de alguns líquidos iônicos

Líquido iônico	T _c [K]	P _c [bar]	ω	N	k ₃	ΔP [%]	ΔV [%]
[EMIM][Tf ₂ N]	1249,3	32,65	0,2157	0,1637	-0,8800	2,49	7,14
[BMIM][Tf ₂ N]	1269,9	27,65	0,3004	0,1875	-0,7700	4,18	6,53
[HMIM][Tf ₂ N]	1292,8	23,89	0,3893	0,2441	0,1999	2,51	5,80
[OMIM][Tf ₂ N]	1317,8	20,98	0,4811	0,3103	0,0405	3,09	3,03
[BMIM][PF ₆]	708,9	17,30	0,7550	1,170	-0,3059	16,59	0,77
[OMIM][PF ₆]	810,8	14,05	0,9385	1,382	-0,1980	19,52	1,08
[BMPy][Tf ₂ N]	1093,1	24,30	0,3467	0,2322	0,4003	2,85	7,93
[HMPy][Tf ₂ N]	1123,3	21,20	0,4374	0,2862	0,3826	3,29	3,77
[EMIM][BF ₄]	596,2	23,59	0,8087	1,3052	-0,2720	23,81	2,96
[BMIM][BF ₄]	632,3	20,40	0,8489	1,2548	-0,2580	20,97	1,46
[HMIM][BF ₄]	679,1	17,90	0,9260	1,2999	-0,1940	21,45	0,40
[OMIM][BF ₄]	737,0	16,00	1,0290	1,3999	0,1378	25,30	0,70
[OMIM][Cl]	869,4	20,30	0,6566	0,3846	0,0631	18,53	31,39

Fonte: Arquivo pessoal

$$\Delta P = \sum \frac{|P_{pred} - P_{calc}|}{P_{pred}} \times \frac{100\%}{n} \quad (5.9)$$

$$\Delta V = \sum \frac{|V_{pred} - V_{calc}|}{V_{pred}} \times \frac{100\%}{n} \quad (5.10)$$

As propriedades críticas dos líquidos iônicos foram determinadas a partir das equações 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14.

$$T_b = 198,2 + \sum n \Delta T_{bM} \quad (5.11)$$

$$T_c = \frac{T_b}{A_M + B_M \sum n \Delta T_M - (\sum n \Delta T_M)^2} \quad (5.12)$$

$$P_c = \frac{M}{(C_M + \sum n \Delta P_M)^2} \quad (5.13)$$

$$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0,7T_c - 43)} \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) - \frac{T_c - 43}{T_c - T_b} \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) + \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) - 1 \quad (5.14)$$

Onde T_b é a temperatura normal de ebulição, P_b é a pressão normal de ebulição, e ΔT_{bM}, ΔT_M e ΔP_M representam os valores das contribuições dos grupos funcionais da molécula nas propriedades (VALDERRAMA; ROBLES, 2007), n é a quantidade de um certo grupo funcional na molécula e A_M, B_M e C_M são constantes que valem 0,5703, 1,0121 e 0,2573, respectivamente.

Com as propriedades críticas calculadas, a pressão de vapor foi calculada em uma faixa de temperatura de 293 K até a uma temperatura próxima à temperatura crítica dos líquidos iônicos usando as equações 5.15 e 5.16 do método analítico baseado na equação de estado de Peng-Robinson (VALDERRAMA; FORERO, 2012):

$$V^0 = \left(\frac{a}{2RT}\right) - b - \frac{b}{2} \sqrt{\left(\frac{a}{bRT} - 1\right)^2 + 6\left(1 - \frac{a}{bRT}\right) + 1} \quad (5.15)$$

$$P^{SAT} = \frac{RT}{V^0 - b} \exp\left[\frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \ln\left(\frac{V^0 + (1-\sqrt{2})b}{V^0 + (1+\sqrt{2})b}\right) - 1\right] \quad (5.16)$$

Onde V^0 é o volume molar quanto a pressão tende a zero e ‘a’ e ‘b’ são as constantes de atração e de co-volume da equação de Peng-Robinson, calculadas a partir das propriedades críticas do composto.

O volume de líquido saturado do líquido iônico foi determinado com a equação:

$$v^{L,sat} = \frac{1}{A + BP + CT} \quad (5.17)$$

Onde P é a pressão de saturação, T é a temperatura de saturação e A, B e C são parâmetros definidos pela contribuição de grupos e pela quantidade de grupos funcionais presentes na molécula (QIAO *et al.*, 2010). Os valores calculados de pressão de saturação e volume de líquido saturado para alguns dos líquidos iônicos estudados pode ser visto no Apêndice D (Tabelas D.1 e D.2), bem como uma tabela com alguns valores experimentais de pressão de vapor da literatura (RAVULA *et al.*, 2019) e valores de volume de líquido saturado calculados pelo modelo simplificado de Nasrifar-Moshfeghian-0 (MCHAWEH *et al.*, 2004) para comparação (Tabela D.3).

Usando o volume de líquido saturado e a pressão de vapor preditos para os líquidos iônicos, foi possível determinar os parâmetros de componente puro N e k_3 da equação PR-TV a partir da modelagem da curva de saturação dos líquidos iônicos otimizando estes parâmetros.

6 CONCLUSÕES

- Dos resultados obtidos, é possível concluir que a PR-TV-CG pode ser usada para modelar termodinamicamente sistemas ternários em ELLV, desde que os parâmetros de interação entre os grupos funcionais (a_{nm} , b_{nm} e c_{nm}) sejam bem determinados. Os resultados apresentaram desvios relativos baixos para ELL, ELV e ELLV a baixas pressões em sistemas contendo líquidos iônicos.
- Foi verificado que o ebuliômetro modificado de Othmer consegue analisar ELLV e gerar dados termodinamicamente consistentes. As duas fases líquidas são formadas na célula de equilíbrio do ebuliômetro e é possível retirar cuidadosamente cada uma delas com seringa de vidro, desde que se calcule uma quantidade de carregamento que gere uma altura na célula de equilíbrio para que seja possível retirar seguramente as amostras de cada fase;
- As curvas de calibração usando índice de refração e densidade foram adequadas para calcular as composições das amostras dos ELLV experimentais. Foi necessário, entretanto, construir duas curvas de calibração (índice de refração x composição e densidade x composição) para cada fase do sistema para garantir dados coerentes com o comportamento do sistema. Usando somente duas curvas de calibração para todo o sistema, os resultados obtidos eram quase sempre desviados para a região da curva de calibração que gera duas fases para os sistemas, o que deve ser evitado, já que as amostras retiradas de cada fase no ebuliômetro sempre apresentavam somente uma fase. Assim, para focar em apenas uma região específica da curva de calibração, este processo foi feito;
- Foram calculados os valores de N e k_3 (parâmetros de componente puro da equação PR-TV) para diversos líquidos iônicos, além de suas propriedades críticas. Os dados usados de pressão de vapor e densidade de líquido saturado, obtidos por métodos analíticos e de contribuição de grupos, se mostraram coerentes com o comportamento esperado dos líquidos iônicos, com uma pressão de vapor baixa a temperaturas próximas à do ambiente, porém se aproximando da pressão crítica conforme a temperatura atingia valores mais altos. Assim, é possível supor que N e k_3 , obtidos através destes dados, se ajustarão bem nas futuras modelagens dos equilíbrios termodinâmicos experimentais com os líquidos iônicos.

- Os dados obtidos para os ELL, ELV e ELLV do sistema água + etanol + 1-butanol ficaram próximos aos da literatura, mostrando a eficácia dos métodos empregados. A modelagem termodinâmica com a equação PR-TV-CG gerou bons resultados para este sistema em todos os tipos de equilíbrio, com desvios abaixo de 5,0%.
- O sistema com líquido iônico 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] foi estudado em ELL a 308,15 K e em ELV e ELLV a 101,3 kPa. Todos os dados apresentaram boa consistência e qualidade de acordo com os testes empregados. O ELL apresentou uma curva espinodal e um ponto crítico gerados pela estabilidade de fases coerentes com o comportamento da curva binodal obtida.
- A modelagem dos sistemas ternários a baixas pressões com líquido iônico com a equação PR-TV-CG gerou desvios relativos abaixo de 5,0% para todos os equilíbrios, mostrando a precisão do modelo para sistemas com substâncias complexas como os líquidos iônicos. A fração molar de vapor no ELV apresentou os maiores desvios, maiores que 20,0%, mas esse valor alto de desvio se deve ao fato dos valores das frações serem pequenos, o que diminui o denominador da equação para o cálculo de desvio e, assim, aumenta o seu valor.
- Os sistemas com LIs a altas pressões para a verificação de sua capacidade de captura de CO₂ geraram valores com boa consistência. A equação PR-TV-CG gerou desvios consideráveis nestes casos, por volta de 20,0% para a pressão, mesmo com a otimização dos parâmetros de grupo por algoritmos genéticos, mostrando que o modelo perde precisão em altas pressões. Entretanto, a modelagem com o LI [EMIM][Cl] gerou desvios mais baixos, por volta de 6,0%, revelando que a equação pode modelar melhor sistemas com o ânion mais simples dentre os estudados. Os desvios para estes sistemas se devem ao fato de que a equação PR-TV-CG começa a perder a precisão em sistemas com valores elevados de pressão, sendo ela mais recomendada para modelar sistemas a pressões mais baixas.
- A modelagem do ELL, ELV e ELLV apresentaram desvios relativos baixos, mostrando a precisão da equação de estado PR-TV-CG. Entretanto, os sistemas em ELV a altas pressões apresentou desvios altos, mostrando que a equação perde sua precisão em condições de temperatura e pressão mais elevadas. Ressalta-se que a modelagem de sistemas em ELLV é algo que poucos estudos fazem, considerando que este tipo de equilíbrio é pouco explorado e, muitas vezes, somente é alvo de um cálculo de Flash ou considerado como uma parte do ELV;

- A simulação em COSMO-RS do ELL e do ELV com LI a pressão de 101,3 kPa apresentou desvios em relação aos dados experimentais obtidos, principalmente para o ELL. Isso pode ter acontecido devido ao fato de que o modelo COSMO-RS não possui boa precisão para simular quantitativamente sistemas com LI e substâncias de caráter mais apolar. A imprecisão foi maior perto da região crítica o ELL. O ELV apresentou resultados melhores e ficou com uma acurácia próxima àquela da equação de estado PR-TV-CG.
- A simulação termodinâmica dos dados experimentais de ELL, ELV e ELLV foi feita utilizando RNA e descritores moleculares. Para o sistema de validação, foram testadas redes neurais de 3 camadas com várias arquiteturas da seguinte configuração: XX–XX–3, onde 3 representa o número de variáveis dependentes na camada externa. Os menores desvios para as 3 variáveis, na etapa da predição, foram obtidos com a configuração 5-7-3. Para os sistemas binários de CO₂ + LI, foram testadas redes neurais de 4 camadas com arquiteturas do tipo XX-XX-XX-1, sendo a melhor configuração, com o menor desvio relativo de pressão, 16-5-3-1.

Etapas futuras

1. Estudo de propriedades críticas, cálculo de parâmetros de componente puro de equações de estado e modelagem/simulação para Solventes Eutéticos Profundos (Deep Eutectic Solvents – DES);
2. Análise experimental de equilíbrio líquido-líquido ternários envolvendo DES;
3. Análise experimental de equilíbrio líquido-vapor ternários envolvendo DES;
4. Comparação da eficiência na separação de componentes de misturas e da captura de CO₂ entre líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos;
5. Aplicação de líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos em biorrefinarias.

REFERÊNCIAS

- ANDREANI, L.; ROCHA, J. D. Use of ionic liquids in biodiesel production: a review. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 29, p. 1-13, 2012.
- ANTON PAAR. **Portable density meter DMA 35**. 2023. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/us-en/products/details/dma-35/>. Acesso em: 16 maio 2023.
- ARALAGUPPI, M. I.; JADAR, C. V.; AMINABHAVI, T. M. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Binary Mixtures of 2-Chloroethanol with Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, and n-Butyl Acetate. **J. Chem. Eng. Data**, v. 44, p. 441-445, 1999.
- ARCE, A.; ARCE JR. A.; RODRIGUEZ, O. Revising Concepts on Liquid-Liquid Extractions: Data Treatment and Data Reliability. **J. Chem. Eng. Data**, v. 67, p. 286-296, 2021.
- ARCE, P. F.; VIEIRA, N. F.; IGARASHI, E. M. S. Thermodynamic Modeling and Simulation of Biodiesel Systems at Supercritical Conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 57, p. 751-767, 2018.
- BAHMAN, N.; AL-KHALIFA, M.; AL BAHARNA, S.; ABDULMONSEN, Z.; KHAN, E. Review of carbon capture and storage technologies in selected industries: potentials and challenges. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 22, p. 451-470, 2023.
- BEZANEHTAK, K.; COMBES, G. B.; DEGHANI, F.; FOSTER, N. R. Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 47, p. 161-168, 2002.
- BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. **Acordo de Paris e NDC**. 2017. Disponível em: https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/arquivos/pdf/acordo_paris.pdf. Acesso em: 12 jun. 2023.
- BRIGNOLE, E.; PEREDA, S. **Phase Equilibrium Engineering. Included in Series: Supercritical Fluid Science and Technology**. Bahía Blanca: Elsevier, 2013.
- CAI, J.; ZHEN, S.; GAO, D.; CUI, X. Phase Equilibrium (VLE, LLE, and VLLE) Data of the Ternary System: Ionic Liquid [OMIM][PF₆] + Butan-1-ol + Butyl Acetate. **J. Chem. Eng. Data**, v. 59, p. 2171-2176, 2014.

- CALLEGARI, A.; BOLOGNESI, S.; CECCONET, D.; CAPODAGLIO, A. Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the-art review. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 50, p.384-436, 2020.
- CHONG, F. K.; ANDIAPPAN, V.; NG, D. K. S.; FOO, D. C. Y.; ELJACK, F. T.; ATILHAN, M.; CHEMMANGATTUVALAPPIL, N. G. Design of Ionic Liquid as Carbon Capture Solvent for a Bioenergy System: Integration of Bioenergy and Carbon Capture Systems. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 5, p. 5241, 5252, 2017.
- COSMOLOGIC. COSMOthermX, version 18.0.1, COSMOlogic GmbH & Co., 2019.
- DAVIS, S. E.; MORTON, S. A. Investigation of Ionic Liquids for the Separation of Butanol and Water. **Sep. Sci. Technol.**, v. 43, p. 2460-2472, 2008.
- DEHURY, P.; MAHANTA, U.; BENERJEE, T. Partitioning of butanol between a hydrophobic ionic liquid and aqueous phase: Insights from liquid-liquid equilibria measurements and molecular dynamics simulations. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 425, p. 421-431, 2016.
- DE LOS RIOS, A. P.; FERNÁNDEZ, F. J. H. **Ionic Liquids in Separation Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- DING, S.; LIU, Y. Adsorption of CO₂ from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochars. **Fuel**, v. 260, p. 116382, 2020.
- DIPPR Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.
- DOHRN, R.; PEPPER, S.; FONSECA, J.M.S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004). **Fluid Phase Equilibr.**, v. 288, p. 1–54, 2010.
- EFRENOVA, N. Y.; CHUNOVKINA, A. G. Development of the concept of uncertainty in measurements and revision of guide to the expression of uncertainty in measurement. Part 1. Reason and Probability-Theoretical bases of the revision. **Meas. Tech.**, v. 60, p. 317-324, 2017.
- EYCKENS, D. J.; HERDENSON, L. C. A review of solvate ionic liquids: Physical Parameters and Synthetic Applications. **Front. Chem.**, v. 7, p. 1-15, 2019.
- FERREIRA, A. R.; FREIRE, M. G.; RIBEIRO, J. C.; LOPES, F. M.; CRESPO, J. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic liquids for thiols desulfurization: Experimental liquid-liquid equilibrium and COSMO-RS description. **Fuel**, v. 128, p. 314-329, 2014.
- FOORGINEZHAD, S.; YOU, G.; JI, X. Reviewing and screening ionic liquids and deep eutectic solvents for effective CO₂ capture. **Front. Chem.**, v. 10, p. 951951, 2022.

- FREIRE, M. G.; VENTURA, S. P. M.; SANTOS, L. M. N. B. F.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J.A.P. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 268, p. 74-84, 2008.
- 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**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.
- FRÖBA, A. 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.
- FURZER, I. A. Vapor-Liquid-Liquid Equilibria using UNIFAC in Gasohol Dehydration Systems. **AIChE J.**, v. 30, p. 826-829, 1984.
- GMEHLING, G.; KOLBE, B.; KLEIBER, M.; RAREY, J. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. Berlin: John Wiley & Sons Inc., 2012.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model 2: Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 178-193, 1993.
- GOMIS, A. M.; REYES-LABARTA, J. A.; CAYUELAS, M. D. S.; LÓPEZ, M. M. O. G^E Models and Algorithms for Condensed Phase Equilibrium Data Regression in Ternary Systems: Limitations and Proposals. **Open Therm. J.**, v. 5, p. 48-62, 2011.
- GREER, A. J.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, C. Industrial Applications of Ionic Liquids. **Molecules**, v. 25, p. 5207, 2020.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 168, p. 183-199, 2000.
- GUANGMING, S.; WEIJIA, H.; DANXING, Z.; LI, D.; XIANGHONG, W. Vapor-Liquid Equilibrium Prediction of Ammonia-Ionic Liquid Working Pairs of Absorption Cycle Using UNIFAC Model. **Chem. Eng. Thermodyn.**, v. 22, p. 72-78, 2014.
- HA, S. H.; MAI, N. L.; KOO, Y. M. Butanol recovery from aqueous solutions into ionic liquids by liquid-liquid extractions. **Proc. Biochem.**, v. 45, p. 1899-1903, 2010.

- HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHAVANATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 72, p. 445-464, 2017.
- HEMPTINNE, J. C. **Select Thermodynamic Models for Process Simulation - A practical guide using a three steps methodology**. Paris: Editorial TECHNIP, 2012.
- HERRÁEZ, J. V.; BELDA, R. Refractive Indices, Densities and Excess Molar Volumes of Monoalcohols + Water. **J. Solution Chem.**, v. 35, p. 1315-1328, 2006.
- IGARASHI, E. M. S. **Modelagem, consistência e simulação termodinâmica do comportamento de fases líquido-vapor de sistemas binários contendo componentes presentes na produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.
- IGARASHI, E. M. S. **Análise experimental e computacional do equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários envolvendo líquidos iônicos**. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.
- IONLAB. **Refratômetro de bancada AR1000**. 2021. Disponível em: <https://fliphtml5.com/vscnj/ogrx/basic/282-283>. Acesso em: 10 maio 2021.
- IWAKABE, K.; KOSUGE, H. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria with a newly developed still. **Fluid Phase Equilib.**, v. 192, p. 171-186, 2001.
- JIANG, C.; CHENG, H.; QIN, Z.; WANG, R.; CHEN, L.; YANG, C.; LIU, X. COSMO-RS prediction and experimental verification of 1,5-pentanediamine extraction from aqueous solution by ionic liquids. **Green Energy Environ.**, v. 6, p. 422-431, 2021.
- KESKIN, S.; TALAY, D. K.; AKMAN, U.; HORTAÇSU, O. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. **J. Supercrit. Fluids**, v. 43, p. 150-180, 2007.
- KLAMT, A. COSMO-RS for aqueous solvation and interfaces. **Fluid Phase Equilib.**, v. 407, p. 152-158, 2015.
- KLAMT, A. The COSMO and COSMO-RS solvation models. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 1, n. 5, p. 699-709, 2011.
- KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expression for the Screening Energy and its Gradient. **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, v. 2, p. 799-805, 1993.

- KLINOV, A. V.; FEDOROV, M. V.; MALYGIN, A. V.; MINIBAEVA, L. R. Properties of an Aqueous Solution of Ionic Liquid [Emim][Cl] at Standard Atmospheric Pressure. **Russ. J. Phys. Chem. A**, v. 88, p. 1682-1688, 2014.
- KODE. **Software Dragon7, Kode Chemo-Informatics**. Pisa, Itália, 2016. Disponível em: https://chm.kode-solutions.net/products_dragon.php. Acesso em: 20 abr. 2021.
- KROON, M. C.; PETERS, C. J. **Supercritical fluid in Ionic liquids**. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2014.
- LEI, Z.; CHEN, B.; KOO, Y. MACFARLANE, D. R. Introduction: ionic liquids. **Chem. Rev.**, v. 117, p. 6633-6635, 2017.
- LEI, Z.; ZHANG, J.; LI, Q.; CHEN, B. UNIFAC Model for Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 2697-2704, 2009.
- LI, W.; XU, N.; XU, H.; ZHANG, A.; ZHANG, Z.; ZHANG, T. Isobaric vapor-liquid equilibrium for ternary mixtures of acetone + methanol + ionic liquids at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilib.**, v. 442, p. 20-27, 2017.
- LIANG, S.; LI, H.; ZHANG, Y.; FAN, D.; LIU, Y.; QI, X. WANG, J. Molecular mechanism, liquid-liquid equilibrium and process design of separating octante-n-butanol system by ionic liquids. **J. Mol. Liq.**, v. 355, p. 118974, 2022.
- LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 71th ed. Boca Raton: CRC Press, 1990.
- LONEY, N. W.; SIMON, L.; GAO, L. Trends in the applications of neural network in chemical process modelling. **Proc. Indian Natn. Sci. Acad.**, v. 69, p. 285-299, 2003.
- 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.
- MARCILLA, A.; OLAYA, M. D. M.; SERRANO, M. D.; REYES-LABARTA, J. A. Methods for improving models for condensed phase equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilib.**, v. 296, p. 15-24, 2010.
- MCCALL, J. Genetic algorithms for modelling and optimisation. **J. Comp. Appl. Math.**, v. 184, p. 205-222, 2005.
- MCHAWEH, A.; ALSAYGH, A.; NASRIFAR, K.; MOSHFEGHIAN, M. A simplified method for calculating saturated liquid densities. **Fluid Phase Equilib.**, v. 224, p. 157-167, 2004.
- MICHELSSEN, M.L.; MOLLERUP, J.M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2nd ed. Denmark: Tie-Line Publications, 2007.

- MOHAMMED, G. A.; ABDULLAH, M. O.; KASMOULA, T. B. Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium (VLLE) Data for the Systems Ethyl acetate + Water, Toluene + Water and Toluene + Ethyl acetate + Water at 101.3 kPa. Using Modified Equilibrium Still. **Iraqi J. Chem. Pet. Eng.**, v. 12, p. 1-10, 2011.
- NASIRPOUR, N.; MOHAMMADPOURFARD, M.; HERIS, S. Z. Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 160, p. 264-300, 2020.
- NAVARRO, P.; LARRIBA, M.; MELLADO, N. D.; AYUSO, M.; ROMERO, M.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Experimental screening towards developing ionic liquid-based extractive distillation in the dearomatization of refinery streams. **Sep. Purif. Technol.**, v. 201, p. 268-275, 2018.
- NEWSHAM, D. M. T.; VAHDAT, N. Experimental Results for the Systems Methanol-Water-n-Butanol, Ethanol-Water-n-Butanol and n-Propanol-Water-n-Butanol. **Chem. Eng. J.**, v. 13, p. 27-31, 1977.
- OCHEDEI, F. O.; YU, J.; YU, H.; LIU, Y.; HUSSAIN, A. Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review. **Environ. Chem. Lett.**, v. 19, p. 77-109, 2021.
- OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio de fases para sistemas aquosos eletrolíticos**. Dissertação (Mestrado). PPGEQ/DEQ, UFRN, Natal, 1999.
- ORTEGA, J. Densities and Refractive Indices of Pure Alcohols as a Function of Temperature. **J. Chem. Eng. Data**, v. 27, p. 312-317, 1982.
- OTHMER, D. F.; ZENS, F. A. **Fluidization and fluid-particle systems**. New York: Reinhold, 1960.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Ind. Eng. Chem.**, v. 15, p. 59-64, 1976.
- PEREIRA, C. G. **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering**. London: Elsevier Inc., 2018.
- PEREIRO, A. B.; LEGIDO, J. L.; RODRÍGUEZ, A. Physical properties of ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hexafluorophosphate as anion and temperature dependence. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 39, p. 1168-1175, 2007.
- PESIC, J.; WATSON, M.; PAPOVIC, S. VRANES, M. Ionic Liquids: Review of their current and future industrial applications and their potential environmental impact. **Recent Pat. Nanotechnol.**, v. 15, p. 225-244, 2021.
- QIAO, Y.; MA, Y.; HUO, Y.; MA, P.; XIA, S. A group contribution method to estimate the densities of ionic liquids. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 42, p. 852-855, 2010.

- RAVULA, S.; LARM, N. E.; MOTTALEB, M. A.; HEITZ, M. P.; BAKER, G. A. Vapor pressure mapping of ionic liquids and low-volatility fluids using graded isothermal thermogravimetric analysis. **Chem. Engineering**, v. 3, n. 42, 2019.
- ROBLES, P. A.; LOURENÇO, N. I.; IGARASHI, E. M. S.; SOUSA, M. N.; ARCE, P. F. Thermodynamic Behavior of the Phase Equilibrium of Ethyl Acetate + Ethanol + Water systems at Atmospheric Pressure: Experiment and Modeling. **J. Chem. Eng. Data**, v. 65, p. 1402-1410, 2020.
- RODRIGUEZ, H. **Ionic Liquids for better Separation Processes**. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2016.
- RUIZ, F.; PRATS, D.; GOMIS, V. Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium. Water-Ethanol-1-Butanol-Chloroform at 25 °C. Experimental Determination and Graphical Representation of Equilibrium Data. **J. Chem. Eng. Data**, v. 29, p. 147-151, 1984.
- SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**. 4th ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2006.
- SATO, H.; WATANABE, K.; SENEGERS, J. M. H. L.; GALLAGHER, J. S.; HILL, P. G.; STRAUB, J.; WAGNER, W. Sixteen Thousand Evaluated Experimental Thermodynamic Property Data for Water and Steam. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 20, p. 1023, 1991.
- SCHMID, B; GMEHLING, J. Form van der Waals to VTPR: The systematic improvement of the van der Waals equation of state. **J. Supercrit. Fluids**, v. 55, p. 438-447, 2010.
- 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.
- SINGH, R. K.; PANCHAL, V. K.; SINGH, B. K. A review on Genetic Algorithm and Its Applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREEN COMPUTING AND INTHERNET THINGS, 2., ICGCIoT, Bangalore. Anais, Bangalore: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2018, p. 376-380.
- SMILES. Disponível em:
<http://www.daylight.com/dayhtml/doc/theory/theory.smiles.html>. Acesso em: 15 mar. 2021.
- SMITH, C. M.; VISCO JR., D. P. Evaluating the Thermodynamic Consistency of Experimental Data for HF + H₂O at 101.325 kPa. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 306-310, 2004.

- SMITH, R.; INOMATA, H.; PETERS, C. **Introduction to Supercritical Fluids - A spreadsheet-based approach**. Supercritical Fluid Science and Technology Series. Amsterdam: Elsevier, 2013, v. 3.
- TASKINEN, J.; YLIRUUSI, J. Prediction of physico-chemical properties based on neural network modeling. **Adv. Drug Delivery Reviews**, v. 55, p. 1163-1183, 2003.
- TODESCHINI, R.; CONSONNI, V. **Handbook of Molecular Descriptors**. 1st ed. Germany: Wiley-VCH, 2000.
- TSAI, J.C.; CHEN, Y.P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 145, p. 193-215, 1998.
- VALDERRAMA, J. O.; FORERO, L. A. An analytical expression for the vapor pressure of ionic liquids based on an equation of state. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 317, p. 77-83, 2012.
- VALDERRAMA, J. O.; REÁTEGUI, A.; SANGA, W. W. Thermodynamic Consistency Test of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Mixtures Containing Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 8416-8422, 2008.
- VALDERRAMA, J. O.; ROBLES, P. A. Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 1338-1344, 2007.
- VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations. **J. Mol. Liq.**, v. 227, p. 44-60, 2017.
- VOUTSAS, E.; LOULI, V.; BOUKOUVALAS, C.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/G^E models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 241, p. 216-228, 2006.
- WALAS, S.M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. EEUU, 1985.
- WANG, B.; QIN, L.; MU, T.; XUE, Z.; GAO, G. Are ionic liquids chemically stable?. **Chem. Rev.**, v. 117, p. 7113-7131, 2017.
- WANG, D.; WEI, FL; REYES-LABARTA, J. A.; WANG, Z.; XU, D.; GAO, J.; WANG, Y. Liquid-liquid equilibrium measurements and interaction explorations for separation of azeotrope n-butyl acetate and n-butanol using three ionic liquids. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 155, p. 106349, 2021.
- WELTON, T. Ionic liquids: a brief history. **Biophysical Reviews**, v. 10, p. 691-706, 2018.

- WISNIAK, J. A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 1531-1533, 1993.
- WLAZLO, M.; ALEVIZOU, E. I.; VOUTSAS, E. C.; DOMANSKA, U. Prediction of ionic liquids phase equilibrium with the COSMO-RS model. **Fluid Phase Equilib.**, v. 424, p. 16-31, 2016.
- WU, C. T.; MARSH, K. N.; DEEV, A. V.; BOXALL, J. A. Liquid-liquid equilibria of room-temperature ionic liquids and butan-1-ol. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 486-491, 2003.
- WYCZESANY, A. Calculation of Vapor-Liquid-Liquid Equilibria at Atmospheric and High Pressures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 53, p. 2509-2519, 2014.
- XU, X.; LIU, W.; RI, Y.; WANG, Y. Ternary Liquid-Liquid Equilibrium of Azeotropes (Ester + Alcohol) with Different Ionic Liquids at T=298.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 62, p. 532-538, 2017.
- ZHANG, S.; ZHOU, Q.; LU, X.; SONG, Y.; WANG, X. **Physicochemical properties of Ionic Liquids mixtures**. Amsterdam: Springer, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Artigos publicados em Revistas Científicas

FREIRE, N. V.; NUNES, M. C.; ARCE, P. F. Vapor-liquid equilibrium for the {R-OH + R-palmitate} systems at 50.3 and 101.3 kPa. **Fuel**, v. 333, p. 126459, 2023.

DE SOUZA, G. B. M.; DE ARAÚJO, P. C. C.; ROCHA, H. V. A.; FAVARETO, R.; FREIRE, N. V.; ARCE, P. F.; FERREIRA-PINTO, L.; CARDOZO-FILHO, L. Experimental data and thermodynamic modeling of the CO₂ + Acetone + Efavirenz system at high pressures. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 176, p. 106924, 2023.

ARCE, P. F.; IGARASHI, E. M. S.; FREIRE, N. V.; VASQUEZ, 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. 113119, 2021.

Artigos submetidos a Revistas Científicas

GARCÍA, L. A. G.; MARCIANO, C. H.; FREIRE, N. V.; MELO, L. F.; BIAGGIO, F. C.; SOUSA, M. N.; GUIMARÃES, D. H. P.; ARCE, P. F. Liquid-liquid phase of imidazolium-based ionic liquids in n-butyl acetate + n-butanol mixtures: experimental measurements, quality testing, phase stability, thermodynamic modeling. Submetido a *J. Ind. Eng. Chem.*, 2023.

Artigos em desenvolvimento

NUNES, M. C.; FREIRE, N. V.; DOS SANTOS, G. L.; IGARASHI, E. M. S.; DE CARVALHO, F. D.; GALVÃO, A. C.; ARCE, P. F. CO₂ Capture by imidazolium-based ionic liquids at high pressures: Experimental measurements, thermodynamic modeling na molecular simulation.

FREIRE, N. V.; SILVEIRA, M. C. B.; MELO, L. F.; ARCE, P. F. Experimental measurements and thermodynamic modeling of LLE, VLE and VLLE of {1-butanol + n-butyl acetate + [EMIM][EtSO₄]} systems at 101,3 kPa.

DE CARVALHO, F. D.; DE SOUZA, H. H.; NUNES, M. C.; FREIRE, N. V.; ARCE, P. F. Experimental measurements of the liquid-liquid equilibrium, quality test, thermodynamic modeling and molecular simulation of water + 1-butanol + ionic liquid systems at 101,3 kPa.

Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais

1. X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada

Título: Análise Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Metanol e Palmitato de Metila

Autores: FREIRE, N. V.; ARCE, P. F.

Local: Nova Friburgo-RJ

Data: Novembro de 2019.

2. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química

Título: Medição experimental e consistência termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor do sistema água + etanol + 1-hexil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato

Autores: F. D. de Carvalho, E. M. S. Igarashi, N. V. Freire e P. F. Arce

Local: Gramado, RS

Data: Outubro de 2021.

3. 12th Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design (EQUIFASE)

Título: Experimental measurements, quality testing and thermodynamic modeling of the fluid phase behavior of fatty acid methyl ester {methyl palmitate} + methanol + glycerol systems.

Autores: M. C. B. Silveira; L. S. Fidelis; B. Lenharo; N. V. Freire; P. F. Arce

Local: Campinas-SP, Brasil

Data: Novembro de 2022.

4. 12th Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design

Título: Isobaric vapor-liquid equilibrium for the {metanol + methyl palmitate} and {etanol + ethyl palmitate} systems at 101.3 kPa.

Autores: N. V. Freire; M. C. Nunes; P. F. Arce

Local: Campinas-SP, Brasil

Data: Novembro de 2022.

5. 11th World Congress of Chemical Engineering

Título: LLE, VLE and VLLE experimental measurements, test quality / consistency and thermodynamic modeling of {n-butyl acetate + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄]} systems at 101,3 kPa.

Autores: N. V. Freire; P. F. Arce; M. C. Nunes; P. B. Noronha

Local: Buenos Aires, Argentina

Data: Julho de 2023.

6. 11th World Congress of Chemical Engineering

Título: Vapor-liquid equilibrium for the alcohol + palmitate ester systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures.

Autores: N. V. Freire; P. F. Arce; M. C. Nunes

Local: Buenos Aires, Argentina

Data: Julho de 2023.

7. 11th World Congress of Chemical Engineering

Título: Solubilities of Greenhouse Gas (CO₂) in Ionic Liquids (imidazolium) at high-pressures: Experimental measurements, Consistency and Thermodynamic modeling (EoS) / Prediction (COSMO-RS)

Autores: P. F. Arce; M. C. Nunes; F. de Carvalho; G. dos Santos; N. V. Freire

Local: Buenos Aires, Argentina

Data: Julho de 2023.

8. 11th World Congress of Chemical Engineering

Título: Multiphase equilibria behavior of {water + ethanol + ethyl palmitate} systems at 101.3 kPa: Experimental measurements, Consistency and thermodynamic modeling.

Autores: P. F. Arce; N. V. Freire; L. das Neves; B. Lenharo; M. Silveira; J. Pires

Local: Buenos Aires, Argentina

Data: Julho de 2023.

9. 24th Congresso Brasileiro de Engenharia Química

Título: Comportamento multifásico do sistema água + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] a 101.3 kPa

Autores: N. V. Freire; L. S. Fidelis; P. B. Noronha, P. F. Arce.

Local: Salvador-BA, Brasil.

Data: Outubro de 2023.

10. 24th Congresso Brasileiro de Engenharia Química

Título: Influência do ânion de líquidos iônicos (imidazólio) na separação de misturas: acetato de n-butila + n-butanol a 298.15 K

Autores: N. V. Freire; C. H. Marciano; F. D. Carvalho; P. F. Arce

Local: Salvador-BA, Brasil.

Data: Outubro de 2023.

Participação em Projetos de Iniciação Científica

1. **Título:** Estudo Experimental, Teste de Qualidade e Modelagem do Equilíbrio Líquido-líquido do sistema: Acetato de n-butila + 1-butanol + Tetrafluoroborato de 1-Hexil-3-Metil-Imidazólio

Aluno(a): Pedro Bernardes Noronha

Ano: 2023.

Apresentação do trabalho como pôster no 31° SIICUSP.

2. **Título:** Análise Termodinâmica do Comportamento de Fases do Sistema: Acetato de Etila + Etanol + Glicerol: Experimental, Teste de Qualidade e Modelagem

Aluno(a): Lohan Dias Rosa

Ano: 2023.

Apresentação do trabalho como pôster no 31° SIICUSP.

3. Título: Medição Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Multifásico de Sistemas: Água + Etanol + Glicerol (101,3 kPa)
Aluno(a): Lara Cecília das Neves
Ano: 2023.
Apresentação do trabalho como pôster no 31º SIICUSP.

4. Título: Comportamento Termodinâmico do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema Água + 1-butanol + Glicerol: Experimental, Teste de qualidade, Modelagem.
Aluno(a): Amanda Carneiro Gomes
Ano: 2023.

5. Título: Estudo Experimental, Consistência e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Multifásico do sistema: Palmitato de metila + Metanol + Glicerol
Aluno(a): Maria Carolina Barbosa Silveira
Ano: 2022.

6. Título: Medição e modelagem do comportamento termodinâmico do comportamento multifásico do sistema: Água + 1-butanol + Ciclohexano a 101,3 kPa
Aluno(a): Taís Dornelas Donato
Ano: 2022.

7. Título: Medição experimental de modelagem do comportamento termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido-vapor de sistemas ternários contendo água, acetona e acetato de n-butila (101,3 kPa)
Aluno(a): Juliana Zanatto Martins
Ano: 2021.

8. Título: Medição Experimental e Modelagem do Comportamento Termodinâmico do Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema {Água + Etanol + 1-Etil-3-Metil-Imidazólio Sulfato de Etila} a 101,3 kPa
Aluno(a): Hugo Heitor de Souza
Ano: 2021.

9. Título: Medições Experimentais, Consistência e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Etanol + Palmitato de etila (1,0 atm)

Aluno(a): Matheus Cardoso Nunes

Ano: 2020.

Programas Computacionais desenvolvidos

1. Programa de construção de curvas de calibração para sistemas ternários (Figura E.4)
2. Programa para modelagem de sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido (Figura E.2)
3. Programa para modelagem de sistemas ternários em equilíbrio líquido-vapor (Figura E.3)
4. Programa para modelagem de sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido-vapor (Figure E.1)
5. Programa para determinação de parâmetros de grupo da UNIFAC-Dortmund para equilíbrio multifásico a partir de algoritmos genéticos

APÊNDICE B

Tabela B.1 - Pontos da curva de calibração da fase orgânica do ELLV do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa (T=298,15 K) (ELLV)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,3045	0,0236	1,3410	0,8880
0,3320	0,0323	1,3427	0,8980
0,4351	0,0262	1,3442	0,9220
0,4268	0,0399	1,3441	0,9140
0,4186	0,0538	1,3440	0,9060
0,4155	0,0731	1,3454	0,9100
0,4123	0,0924	1,3469	0,9120
0,4118	0,0871	1,3437	0,9160
0,4113	0,0819	1,3434	0,9100
0,5546	0,1489	1,3620	0,9480
0,5044	0,1416	1,3611	0,9380
0,4737	0,1381	1,3568	0,9300
0,4530	0,1342	1,3527	0,9240
0,4374	0,1256	1,3507	0,9220
0,4217	0,1260	1,3494	0,9160
0,4005	0,1175	1,3480	0,9120
0,3792	0,1089	1,3467	0,9100
0,3711	0,1091	1,3461	0,9090
0,3632	0,1093	1,3454	0,9080
0,3550	0,1048	1,3439	0,9050
0,3509	0,1026	1,3432	0,9040
0,3469	0,1005	1,3424	0,9020
0,3379	0,0991	1,3414	0,8990

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela B.2 - Pontos da curva de calibração das fases aquosa e vapor do ELLV do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa (T=298,15 K) (ELLV)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,9633	0,0036	1,3368	1,0280
0,9468	0,0044	1,3377	1,0260
0,9260	0,0052	1,3387	1,0200
0,9031	0,0062	1,3397	1,0180
0,8899	0,0097	1,3415	1,0140
0,8767	0,0131	1,3424	1,0160
0,8677	0,0196	1,3430	1,0140
0,8586	0,0262	1,3439	1,0120
0,8688	0,0232	1,3422	1,0160
0,8790	0,0202	1,3411	1,0180
0,8891	0,0173	1,3407	1,0200
0,4351	0,0262	1,3442	0,9220
0,4268	0,0399	1,3441	0,9140

Continua

			Conclusão
0,4186	0,0538	1,3440	0,9060
0,4155	0,0731	1,3454	0,9100
0,4123	0,0924	1,3469	0,9120
0,4118	0,0871	1,3437	0,9160
0,4113	0,0819	1,3434	0,9100
0,3469	0,1005	1,3424	0,9020
0,3632	0,1093	1,3454	0,9080
0,3792	0,1089	1,3467	0,9100
0,4005	0,1175	1,3480	0,9120
0,4217	0,1260	1,3494	0,9160
0,4374	0,1256	1,3507	0,9220
0,4530	0,1342	1,3527	0,9240
0,4737	0,1381	1,3568	0,9300
0,5044	0,1416	1,3611	0,9380
0,5546	0,1489	1,3620	0,9480
0,9174	0,0000	1,3404	1,0220
0,8750	0,0000	1,3436	1,0180
0,8316	0,0000	1,3443	1,0100

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela B.3 - Pontos da curva de calibração do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa (T=298,15 K) (ELL)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,2023	0,0000	1,3895	0,8840
0,2158	0,0258	1,3893	0,8852
0,2270	0,0393	1,3892	0,8855
0,2438	0,0515	1,3860	0,8920
0,2631	0,0666	1,3846	0,8950
0,2800	0,0822	1,3831	0,8980
0,3014	0,0946	1,3815	0,9030
0,3197	0,1048	1,3800	0,9080
0,3463	0,1224	1,3477	0,9140
0,3902	0,1330	1,3511	0,9220
0,4345	0,1359	1,3540	0,9400
0,4763	0,1388	1,3550	0,9420
0,5248	0,1390	1,3540	0,9500
0,5625	0,1356	1,3590	0,9600
0,6109	0,1350	1,3570	0,9660
0,6500	0,1295	1,3560	0,9750
0,6911	0,1247	1,3550	0,9860
0,7023	0,1207	1,3550	0,9820
0,7513	0,1124	1,3540	0,9960
0,8235	0,0872	1,3490	1,0140
0,8782	0,0470	1,3450	1,0260
0,9233	0,0000	1,3414	1,0300

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela B.4 - Pontos da curva de calibração do sistema água (1) + etanol (2) + 1-butanol (3) a 101,3 kPa (T=298,15 K) (ELV)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,9633	0,0036	1,3368	1,0280
0,9468	0,0044	1,3377	1,0260
0,9260	0,0052	1,3387	1,0200
0,9031	0,0062	1,3397	1,0180
0,8899	0,0097	1,3415	1,0140
0,8767	0,0131	1,3424	1,0160
0,8677	0,0196	1,3430	1,0140
0,8586	0,0262	1,3439	1,0120
0,8688	0,0232	1,3422	1,0160
0,8790	0,0202	1,3411	1,0180
0,8891	0,0173	1,3407	1,0200
0,4351	0,0262	1,3442	0,9220
0,4268	0,0399	1,3441	0,9140
0,4186	0,0538	1,3440	0,9060
0,4155	0,0731	1,3454	0,9100
0,4123	0,0924	1,3469	0,9120
0,4118	0,0871	1,3437	0,9160
0,4113	0,0819	1,3434	0,9100
0,3469	0,1005	1,3424	0,9020
0,3632	0,1093	1,3454	0,9080
0,3792	0,1089	1,3467	0,9100
0,4005	0,1175	1,3480	0,9120
0,4217	0,1260	1,3494	0,9160
0,4374	0,1256	1,3507	0,9220
0,4530	0,1342	1,3527	0,9240
0,4737	0,1381	1,3568	0,9300
0,5044	0,1416	1,3611	0,9380
0,5546	0,1489	1,3620	0,9480
0,9174	0,0000	1,3404	1,0220
0,8750	0,0000	1,3436	1,0180
0,8316	0,0000	1,3443	1,0100
0,1428	0,8503	1,3607	0,8260
0,8187	0,1471	1,3440	1,0040
0,8651	0,0989	1,3425	1,0100
0,9127	0,0499	1,3394	1,0130
0,3883	0,5594	1,3626	0,9100
0,2495	0,7140	1,3635	0,8720
0,1289	0,8524	1,3621	0,8380
0,3025	0,2020	1,3748	0,9040
0,5980	0,2035	1,3594	0,9640
0,3347	0,5540	1,3641	0,9070
0,1125	0,8495	1,3625	0,8500
0,4973	0,2031	1,3651	0,9360
0,3847	0,3827	1,3612	0,9120

Continua

			Conclusão
0,2760	0,5569	1,3615	0,8860
0,1823	0,7073	1,3655	0,8860
0,1094	0,7064	1,3670	0,8500
0,0561	0,8506	1,3630	0,8280
0,0318	0,8499	1,3638	0,8220
0,2368	0,3782	1,3717	0,8720
0,2252	0,0989	1,3838	0,8820
0,2016	0,1961	1,3812	0,8760
0,1562	0,3777	1,3757	0,8660
0,1130	0,5516	1,3715	0,8500
0,1086	0,1481	1,3855	0,8560
0,1023	0,1991	1,3848	0,8560
0,0803	0,3779	1,3788	0,8460
0,0386	0,0498	1,3908	0,8380
0,0349	0,1468	1,3877	0,8380
0,0258	0,3778	1,3803	0,8300
0,0176	0,5525	1,3751	0,8270
0,1783	0,7845	1,3620	0,8620
0,1358	0,8554	1,3607	0,8480
0,0748	0,9242	1,3596	0,8300
0,2671	0,5841	1,3649	0,8940
0,3223	0,4396	1,3658	0,9060
0,4255	0,2640	1,3675	0,9280
0,1699	0,8065	1,3610	0,8700
0,1377	0,8485	1,3606	0,8580
0,0741	0,9231	1,3584	0,8400
0,3086	0,4113	1,3677	0,8940
0,2850	0,4983	1,3670	0,8940
0,1453	0,8180	1,3604	0,8580
0,2812	0,4817	1,3701	0,8880
0,1913	0,6838	1,3643	0,8660
0,2043	0,6283	1,3656	0,8720
0,3333	0,2476	1,3708	0,9020
0,2938	0,4033	1,3690	0,8900
0,2154	0,6247	1,3656	0,8700
0,1312	0,7870	1,3625	0,8510
0,2580	0,3335	1,3714	0,8800
0,2375	0,4405	1,3694	0,8760
0,1595	0,6893	1,3640	0,8530
0,2015	0,1706	1,3822	0,8720
0,1724	0,4787	1,3706	0,8580
0,0860	0,7718	1,3635	0,8360
0,0532	0,8744	1,3596	0,8240

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela B.5 - Pontos da curva de calibração do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 101,3 kPa (T=298,15 K) (Fase pesada do ELLV)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,0000	0,0000	1,4787	1,2367
0,0000	0,0072	1,4778	1,2415
0,0726	0,0000	1,4649	1,2324
0,0754	0,0315	1,4638	1,2110
0,0875	0,0634	1,4631	1,1815
0,0959	0,0880	1,4607	1,1609
0,1064	0,1074	1,4570	1,1508
0,1184	0,1236	1,4530	1,1391
0,1369	0,1535	1,4490	1,1262
0,1679	0,1646	1,4432	1,0942
0,2020	0,1727	1,4411	1,0702
0,2261	0,1805	1,4392	1,0657
0,2530	0,1842	1,4378	1,0516
0,2720	0,1898	1,4358	1,0379
0,3129	0,1935	1,4324	1,0283
0,3397	0,1975	1,4295	1,0116
0,3665	0,2015	1,4265	0,9949
0,3933	0,2055	1,4235	0,9783
0,4201	0,2094	1,4205	0,9616
0,4500	0,2300	1,4181	0,9455
0,3500	0,3500	1,4120	0,9491
0,3000	0,4000	1,4130	0,9539
0,2500	0,4500	1,4150	0,9587
0,1727	0,2020	1,4385	1,0759
0,1800	0,2300	1,4337	1,0645
0,1900	0,2720	1,4320	1,0511

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela B.6 - Pontos da curva de calibração do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 101,3 kPa (T=298,15 K) (Fase leve do ELLV)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,2194	0,6772	1,3918	0,9007
0,2185	0,6921	1,3912	0,8966
0,2175	0,7070	1,3906	0,8926
0,2095	0,7261	1,3902	0,8912
0,2014	0,7452	1,3897	0,8899
0,1945	0,7619	1,3894	0,8862
0,1875	0,7785	1,3891	0,8825
0,1607	0,8169	1,3895	0,8803
0,1535	0,8312	1,3898	0,8799
0,1462	0,8455	1,3900	0,8794
0,1152	0,8786	1,3902	0,8780
0,0840	0,9117	1,3905	0,8755
0,0662	0,9336	1,3907	0,8721

Continua

			Conclusão
0,1376	0,8622	1,3911	0,8681
0,2147	0,7851	1,3915	0,8643
0,2984	0,7015	1,3918	0,8630
0,3895	0,6104	1,3923	0,8520
0,4890	0,5109	1,3927	0,8464
0,5982	0,4017	1,3931	0,8444
0,7185	0,2814	1,3938	0,8313
0,8517	0,1483	1,3946	0,8249

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela B.7 - Pontos da curva de calibração do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 101,3 kPa (T=298,15 K) (Fase vapor do ELLV)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,0662	0,9338	1,3907	0,8721
0,1376	0,8624	1,3911	0,8681
0,2147	0,7853	1,3915	0,8643
0,2984	0,7016	1,3918	0,8630
0,3895	0,6105	1,3923	0,8520
0,4890	0,5110	1,3927	0,8464
0,5982	0,6018	1,3931	0,8444
0,7185	0,2815	1,3938	0,8313
0,8517	0,1483	1,3946	0,8249

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela B.8 – Pontos da curva de calibração do ELL do sistema 1-butanol (1) + acetato de n-butila (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a 101,3 kPa (T=308,15 K)

w ₁	w ₂	IR	ρ [g.cm ⁻³]
0,0000	1,0000	1,3858	0,8661
0,0164	0,9810	1,3860	0,8673
0,0399	0,9539	1,3863	0,8683
0,0763	0,9119	1,3867	0,8707
0,1255	0,8567	1,3872	0,8738
0,1691	0,8079	1,3879	0,8767
0,2056	0,7675	1,3885	0,8801
0,2429	0,7252	1,3894	0,8834
0,2752	0,6849	1,3902	0,8872
0,2989	0,6490	1,3915	0,8898
0,2841	0,5785	1,3980	0,8931
0,2163	0,4111	1,4168	0,9429
0,2062	0,3733	1,4210	0,9678
0,1743	0,2865	1,4305	1,0176
0,1444	0,2173	1,4399	1,0501
0,1220	0,1791	1,4460	1,0903
0,0975	0,1483	1,4522	1,0987
0,0773	0,1259	1,4565	1,1190
0,0551	0,0927	1,4645	1,1570
0,0295	0,0577	1,4711	1,2058
0,0000	0,0436	1,4731	1,2134

Fonte: Arquivo pessoal

APÊNDICE C

Figura C.1 – Fotografia do equipamento de equilíbrio líquido-vapor



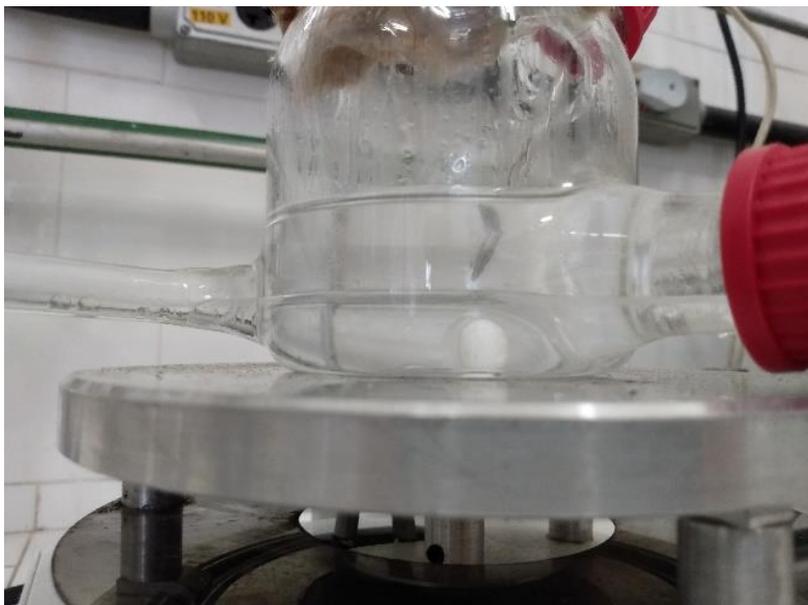
Fonte: Arquivo pessoal

Figura C.2 – Fotografia do equipamento de equilíbrio líquido-líquido



Fonte: Arquivo pessoal

Figura C.3 - Fotografias do equilíbrio líquido-líquido-vapor no ebulliômetro de Othmer modificado



Fonte: Arquivo pessoal

Na Figura C.3, é apresentada a separação de fases, ocorrida no sistema em ELLV água + etanol + 1-butanol, após cessar a agitação no ebulliômetro de Othmer modificado. Enquanto estava sendo agitada e aquecida, a mistura apresentava apenas uma fase líquida, com a formação de algumas bolhas. Quando a agitação é interrompida, após cerca de 10 segundos, as duas fases líquidas começam a aparecer. A fase vapor fica armazenada na forma de condensado no reservatório mostrado na terceira fotografia.

APÊNDICE D

Tabela D.1 - Valores de pressão de saturação e volume de líquido saturado para o líquido iônico [EMIM][EtSO₄]

T (K)	Psat calc [bar]	Vsat calc [m ³ .kg ⁻¹]
293,15	0,00000000446	0,000797194
298,15	0,00000000792	0,000799191
303,15	0,00000001378	0,000801196
308,15	0,00000002354	0,000803212
313,15	0,00000003950	0,000805239
318,15	0,00000006518	0,000807275
323,15	0,00000010581	0,000809322
328,15	0,00000016914	0,000811379
333,15	0,00000026641	0,000813447
338,15	0,00000041374	0,000815525
343,15	0,00000063395	0,000817614
348,15	0,00000095891	0,000819714
353,15	0,00000143264	0,000821824
358,15	0,00000211524	0,000823946
363,15	0,00000308784	0,000826078
368,15	0,00000445888	0,000828222
373,15	0,00000637181	0,000830376
378,15	0,00000901460	0,000832542
383,15	0,00001263127	0,000834719
388,15	0,00001753587	0,000836908
393,15	0,00002412908	0,000839108
398,15	0,00003291802	0,000841319
403,15	0,00004453947	0,000843543
408,15	0,00005978702	0,000845778
413,15	0,00007964251	0,000848025
418,15	0,00010531224	0,000850284
423,15	0,00013826829	0,000852555
428,15	0,00018029549	0,000854838
433,15	0,00023354431	0,000857134
438,15	0,00030059017	0,000859441
443,15	0,00038449947	0,000861762
448,15	0,00048890268	0,000864095
453,15	0,00061807476	0,00086644
458,15	0,00077702317	0,000868798
463,15	0,00097158359	0,00087117
468,15	0,00120852355	0,000873554
473,15	0,00149565391	0,000875951
478,15	0,00184194821	0,000878361
483,15	0,00225766980	0,000880785
488,15	0,00275450648	0,000883222
493,15	0,00334571247	0,000885673
498,15	0,00404625719	0,000888137

Continua

Continuação

503,15	0,00487298058	0,000890615
508,15	0,00584475422	0,000893107
513,15	0,00698264783	0,000895613
518,15	0,00831010015	0,000898133
523,15	0,00985309374	0,000900667
528,15	0,01164033251	0,000903216
533,15	0,01370342126	0,000905779
538,15	0,01607704610	0,000908357
543,15	0,01879915473	0,000910949
548,15	0,02191113543	0,000913556
553,15	0,02545799366	0,000916178
558,15	0,02948852497	0,000918815
563,15	0,03405548311	0,000921468
568,15	0,03921574209	0,000924135
573,15	0,04503045084	0,000926819
578,15	0,05156517936	0,000929518
583,15	0,05889005512	0,000932232
588,15	0,06707988838	0,000934963
593,15	0,07621428545	0,000937709
598,15	0,08637774858	0,000940472
603,15	0,09765976150	0,000943251
608,15	0,11015485950	0,000946047
613,15	0,12396268317	0,000948859
618,15	0,13918801480	0,000951687
623,15	0,15594079657	0,000954533
628,15	0,17433613002	0,000957396
633,15	0,19449425574	0,000960276
638,15	0,21654051303	0,000963173
643,15	0,24060527889	0,000966088
648,15	0,26682388585	0,000969021
653,15	0,29533651850	0,000971971
658,15	0,32628808832	0,00097494
663,15	0,35982808686	0,000977926
668,15	0,39611041696	0,000980931
673,15	0,43529320242	0,000983954
678,15	0,47753857583	0,000986996
683,15	0,52301244522	0,000990057
688,15	0,57188423939	0,000993137
693,15	0,62432663268	0,000996236
698,15	0,68051524939	0,000999354
703,15	0,74062834842	0,001002492
708,15	0,80484648879	0,00100565
713,15	0,87335217652	0,001008827
718,15	0,94632949372	0,001012025
723,15	1,02396371052	0,001015242
728,15	1,10644088058	0,001018481

Continua

		Conclusão
733,15	1,19394742109	0,00102174
738,15	1,28666967794	0,00102502
743,15	1,38479347696	0,00102832
748,15	1,48850366208	0,001031643
753,15	1,59798362110	0,001034986
758,15	1,71341480013	0,001038351
763,15	1,83497620719	0,001041738
768,15	1,96284390597	0,001045148
773,15	2,09719050032	0,001048579
778,15	2,23818461012	0,001052033
783,15	2,38599033927	0,00105551
788,15	2,54076673600	0,00105901
793,15	2,70266724624	0,001062532
798,15	2,87183915999	0,001066079
803,15	3,04842305114	0,001069649
808,15	3,23255221048	0,001073242
813,15	3,42435207180	0,00107686
818,15	3,62393963062	0,001080503
823,15	3,83142285498	0,001084169
828,15	4,04690008706	0,001087861
833,15	4,27045943457	0,001091578
838,15	4,50217815007	0,00109532
843,15	4,74212199588	0,001099088
848,15	4,99034459195	0,001102882
853,15	5,24688674297	0,001106702
858,15	5,51177574053	0,001110548
863,15	5,78502463462	0,001114421
868,15	6,06663146793	0,001118321
873,15	6,35657846441	0,001122248
878,15	6,65483116169	0,001126203
883,15	6,96133747415	0,001130185
888,15	7,27602667021	0,001134196
893,15	7,59880824286	0,001138235
898,15	7,92957064651	0,001142303
903,15	8,26817986539	0,0011464
908,15	8,61447776797	0,001150526
913,15	8,96828018674	0,001154682
918,15	9,32937464160	0,001158868
923,15	9,69751759428	0,001163084
928,15	10,07243107618	0,001167331
933,15	10,45379846235	0,001171609
938,15	10,84125905703	0,001175919
943,15	11,23440097940	0,00118026
948,15	11,63275154069	0,001184633

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela D.2 - Valores de pressão de saturação e volume de líquido saturado para o líquido iônico [BMIM][Tf₂N]

T (K)	Psat calc [bar]	Vsat calc [m ³ .kg ⁻¹]
293,15	0,00000000005	0,000692624
298,15	0,00000000010	0,00069462
303,15	0,00000000018	0,000696628
308,15	0,00000000032	0,000698648
313,15	0,00000000056	0,00070068
318,15	0,00000000096	0,000702723
323,15	0,00000000164	0,000704779
328,15	0,00000000274	0,000706846
333,15	0,00000000451	0,000708925
338,15	0,00000000730	0,000711017
343,15	0,00000001167	0,000713122
348,15	0,00000001838	0,000715238
353,15	0,00000002858	0,000717368
358,15	0,00000004386	0,00071951
363,15	0,00000006650	0,000721664
368,15	0,00000009966	0,000723832
373,15	0,00000014768	0,000726013
378,15	0,00000021648	0,000728207
383,15	0,00000031406	0,000730415
388,15	0,00000045110	0,000732635
393,15	0,00000064176	0,00073487
398,15	0,00000090460	0,000737118
403,15	0,00000126380	0,000739379
408,15	0,00000175058	0,000741655
413,15	0,00000240493	0,000743945
418,15	0,00000327769	0,000746249
423,15	0,00000443303	0,000748567
428,15	0,00000595139	0,0007509
433,15	0,00000793291	0,000753247
438,15	0,00001050145	0,000755609
443,15	0,00001380925	0,000757986
448,15	0,00001804232	0,000760378
453,15	0,00002342657	0,000762785
458,15	0,00003023487	0,000765207
463,15	0,00003879495	0,000767645
468,15	0,00004949843	0,000770098
473,15	0,00006281084	0,000772567
478,15	0,00007928287	0,000775052
483,15	0,00009956280	0,000777553
488,15	0,00012441032	0,00078007
493,15	0,00015471168	0,000782604
498,15	0,00019149625	0,000785154
503,15	0,00023595466	0,000787721
508,15	0,00028945843	0,000790304

Continua

Continuação

513,15	0,00035358117	0,000792905
518,15	0,00043012150	0,000795522
523,15	0,00052112752	0,000798158
528,15	0,00062892299	0,000800810
533,15	0,00075613515	0,000803481
538,15	0,00090572427	0,000806168
543,15	0,00108101476	0,000808875
548,15	0,00128572789	0,000811599
553,15	0,00152401618	0,000814342
558,15	0,00180049915	0,000817103
563,15	0,00212030061	0,000819883
568,15	0,00248908725	0,000822683
573,15	0,00291310853	0,000825501
578,15	0,00339923766	0,000828339
583,15	0,00395501366	0,000831196
588,15	0,00458868428	0,000834073
593,15	0,00530924966	0,000836971
598,15	0,00612650664	0,000839887
603,15	0,00705109343	0,000842825
608,15	0,00809453455	0,000845783
613,15	0,00926928591	0,000848762
618,15	0,01058877967	0,000851762
623,15	0,01206746883	0,000854784
628,15	0,01372087139	0,000857827
633,15	0,01556561362	0,000860892
638,15	0,01761947257	0,000863978
643,15	0,01990141736	0,000867087
648,15	0,02243164913	0,000870218
653,15	0,02523163946	0,000873372
658,15	0,02832416703	0,000876549
663,15	0,03173335225	0,000879749
668,15	0,03548468980	0,000882973
673,15	0,03960507876	0,000886221
678,15	0,04412285018	0,000889491
683,15	0,04906779187	0,000892786
688,15	0,05447117038	0,000896106
693,15	0,06036574971	0,000899451
698,15	0,06678580694	0,000902821
703,15	0,07376714435	0,000906215
708,15	0,08134709799	0,000909636
713,15	0,08956454265	0,000913082
718,15	0,09845989299	0,000916555
723,15	0,10807510072	0,000920054
728,15	0,11845364792	0,000923583
733,15	0,12964053615	0,000927133
738,15	0,14168227148	0,000930713

Continua

		Conclusão
743,15	0,15462684535	0,000934321
748,15	0,16852371112	0,000937957
753,15	0,18342375642	0,000941622
758,15	0,19937927111	0,000945315
763,15	0,21644391110	0,000949037
768,15	0,23467265774	0,000952789
773,15	0,25412177302	0,000956571
778,15	0,27484875050	0,000960381
783,15	0,29691226211	0,000964223
788,15	0,32037210074	0,000968095
793,15	0,34528911880	0,000971999
798,15	0,37172516276	0,000975934
803,15	0,39974300384	0,000979901
808,15	0,42940626478	0,00098394
813,15	0,46077934296	0,000987932
818,15	0,49392732992	0,000991997
823,15	0,52891592731	0,000996095
828,15	0,56581135958	0,001000228
833,15	0,60468028332	0,001004394
838,15	0,64558969356	0,001008596
843,15	0,68860682701	0,001012832
848,15	0,73379906259	0,001017104
853,15	0,78123381911	0,001021412
858,15	0,83097845053	0,001025757
863,15	0,88310013870	0,001030138
868,15	0,93766578386	0,001034558
873,15	0,99474189308	0,001039014
878,15	1,05439446655	0,001043511
883,15	1,11668888221	0,001048044
888,15	1,18168977844	0,001052617
893,15	1,24946093533	0,001057231
898,15	1,32006515434	0,001061885
903,15	1,39356413664	0,001066579
908,15	1,47001836019	0,001071316
913,15	1,54948695558	0,001076094
918,15	1,63202758085	0,001080915
923,15	1,71769629522	0,001085779
928,15	1,80654743182	0,001090687
933,15	1,89863346959	0,001095639
938,15	1,99400490412	0,001100636
943,15	2,09271011762	0,001105678
948,15	2,19479524799	0,001110767
953,15	2,30030405676	0,001115902
958,15	2,40927779606	0,001121085
963,15	2,52175507432	0,001126316

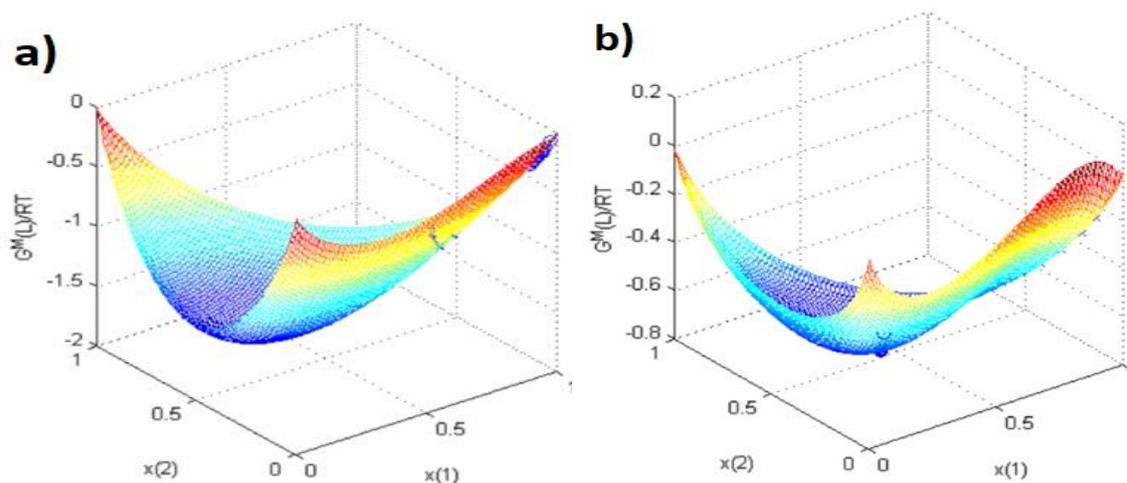
Fonte: Arquivo pessoal

Tabela D.3 - Dados experimentais de pressão de saturação dos líquidos iônicos

LI	T [K]	P^{SAT} [bar]	$V^{L,SAT}$ [m ³ .kg ⁻¹]	Referência
[EMIM][EtSO ₄]	373.15	1.0364×10^{-5}	0.000692	(Ravula <i>et al.</i> , 2019; Mchaweh <i>et al.</i> , 2004)
	393.15	5.9759×10^{-5}	0.000697	
	413.15	1.2359×10^{-4}	0.000703	
	433.15	2.2316×10^{-4}	0.000709	
[BMIM][Tf ₂ N]	463.15	1.4970×10^{-6}	0.001220	(Ravula <i>et al.</i> , 2019; Mchaweh <i>et al.</i> , 2004)
	483.15	2.5230×10^{-6}	0.001228	
	503.15	9.8340×10^{-6}	0.001237	
	523.15	2.0647×10^{-5}	0.001246	

Fonte: Arquivo pessoal

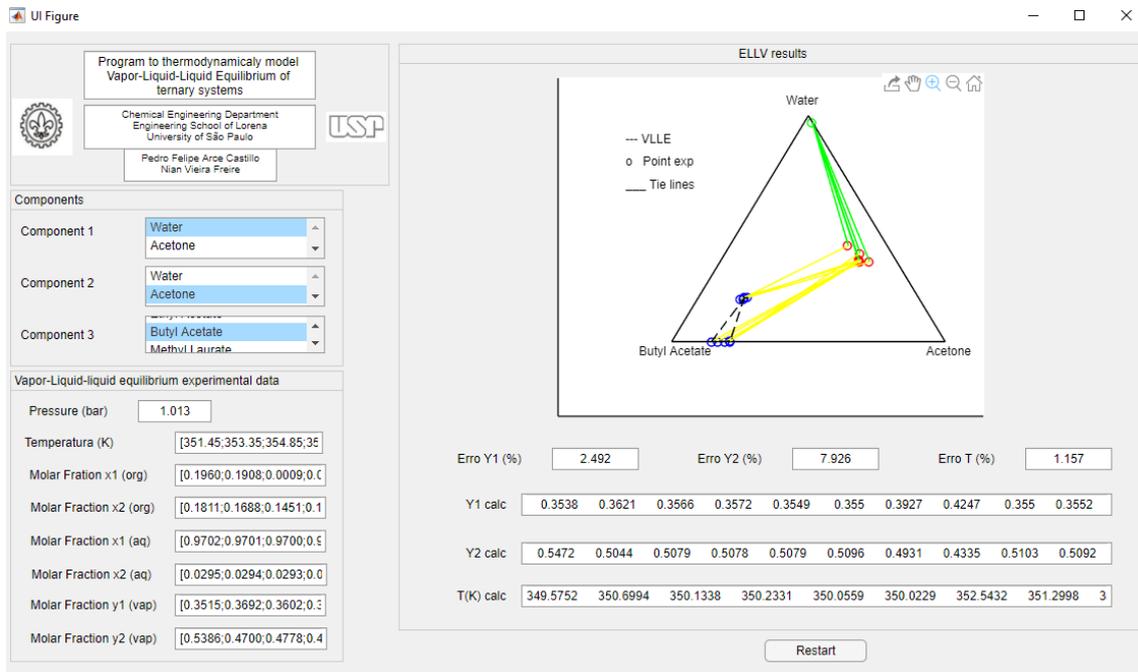
Figura D.1 – Gráficos de energia de Gibbs da mistura dos ELLs dos sistemas água + etanol + 1-butanol a 298,15 K (a) e 1-butanol + acetato de n-butila + [EMIM][EtSO₄] a 308,15 K (b)



Fonte: Arquivo pessoal.

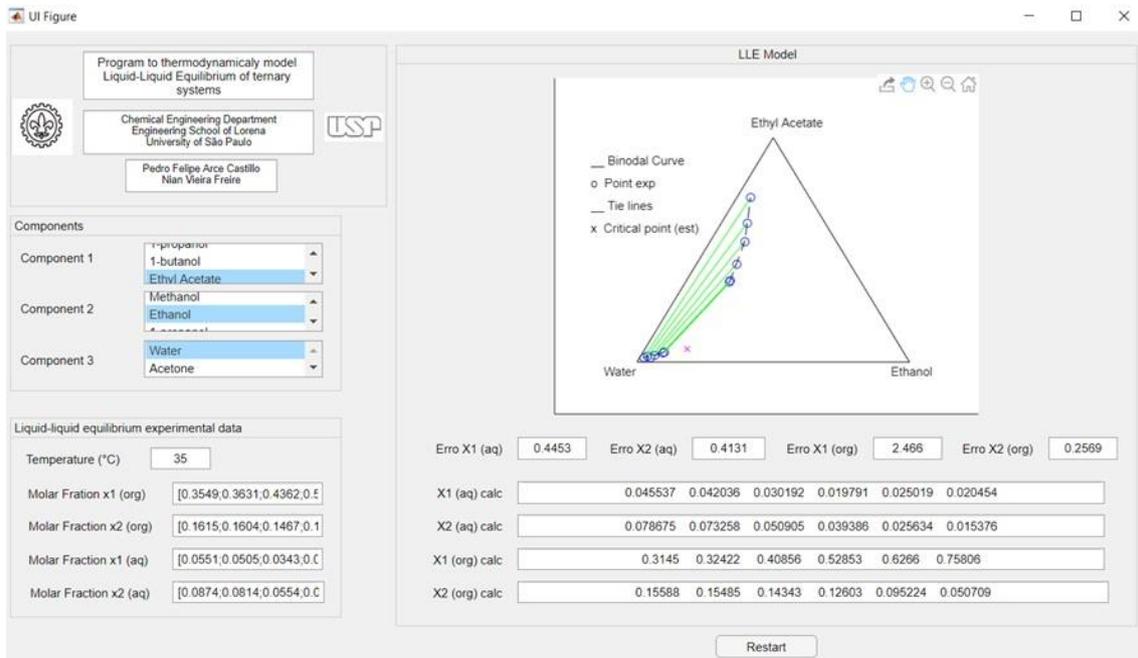
APÊNDICE E

Figura E.1 - Interface gráfica desenvolvida em Matlab para a modelagem de sistemas ternários em ELLV



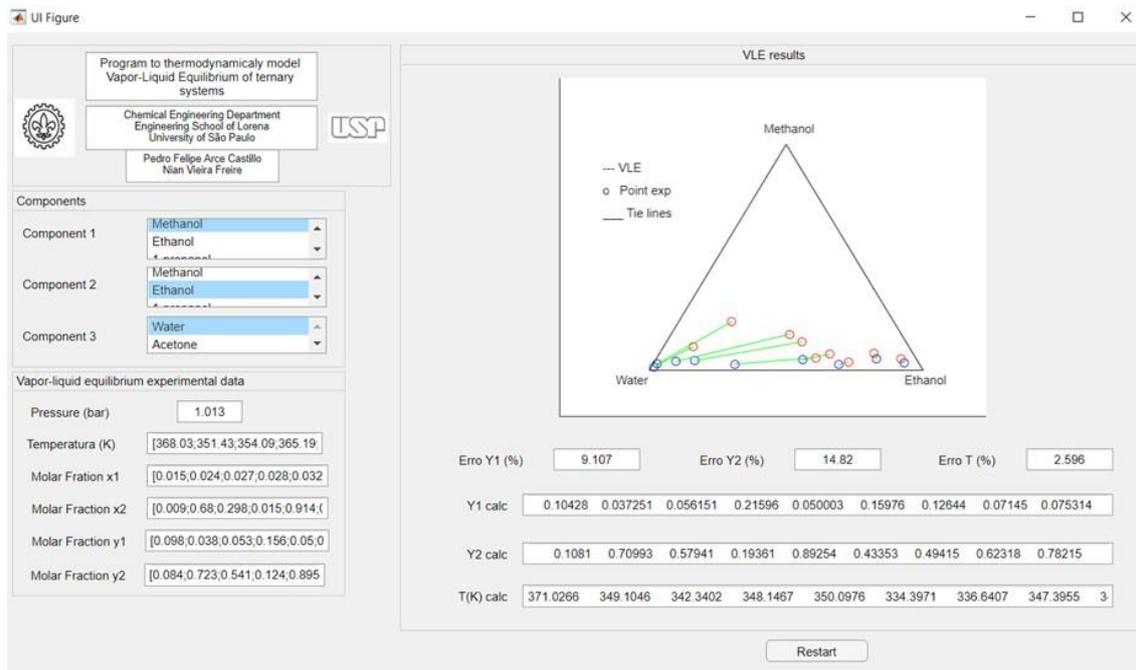
Fonte: Arquivo pessoal

Figura E.2 – Interface gráfica desenvolvida em Matlab para a modelagem de sistemas ternários em ELL



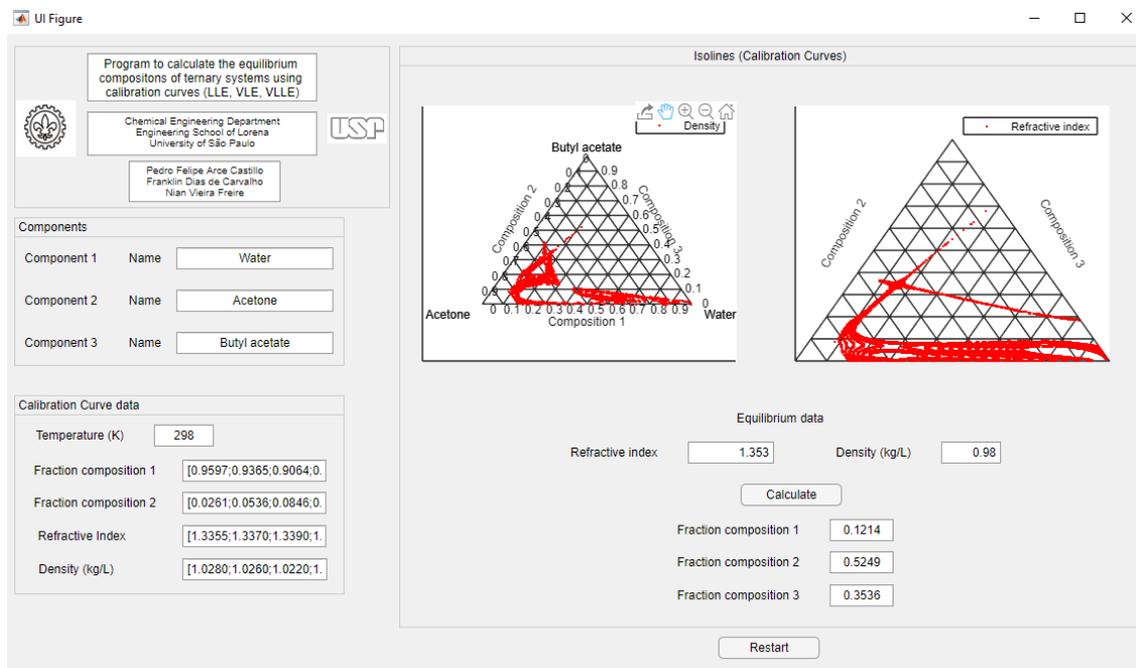
Fonte: Arquivo pessoal

Figura E.3 – Interface gráfica desenvolvida em Matlab para a modelagem de sistemas ternários em ELV



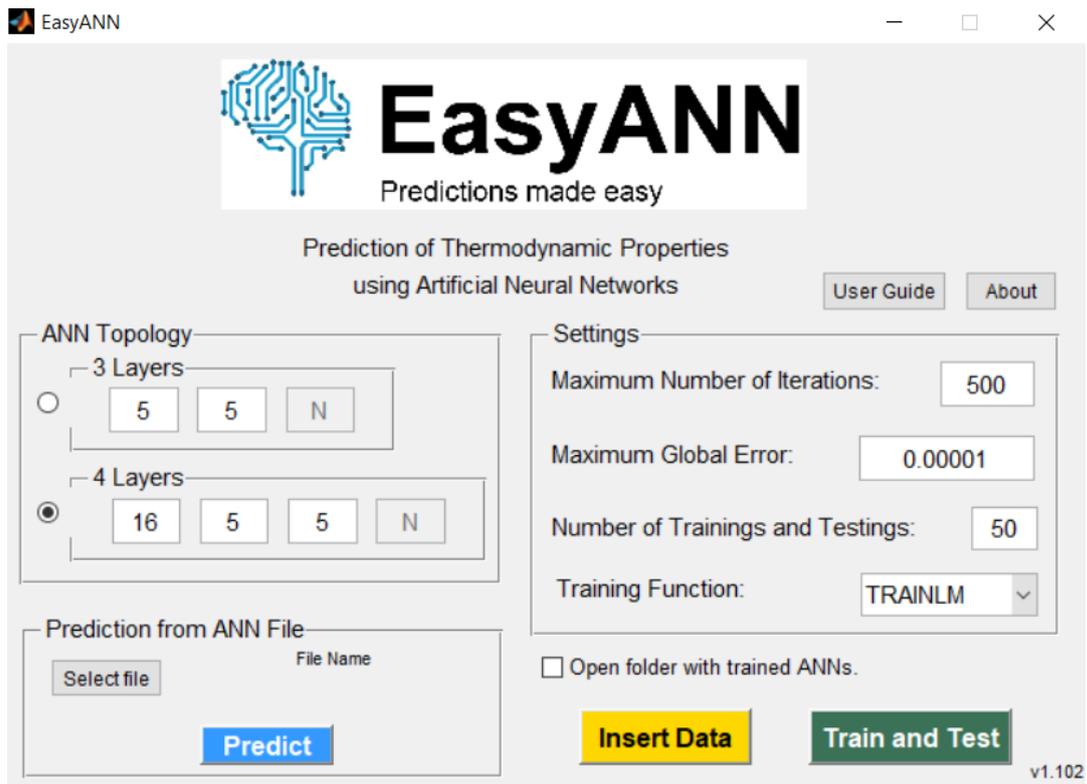
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura E.4 - Interface gráfica desenvolvida em Matlab para construção de curvas de calibração usando índice de refração e densidade



Fonte: Arquivo pessoal

Figura E.5 – Interface gráfica para simulação com redes neurais



Fonte: Arquivo pessoal