

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM
SOLVENTES ORGÂNICOS E ÁGUA**

TESE DE DOUTORADO

ANNE CAROLINE BELUSSO

**PORTO ALEGRE, RS
2022**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM
SOLVENTES ORGÂNICOS E ÁGUA**

ANNE CAROLINE BELUSSO

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientadores:

Prof^a. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2022**

Belusso, A. C.

Estudo da Interação de Líquidos Iônicos
com Solventes Orgânicos e Água / Anne Caroline
Belusso. -- 2022.

180 f.

Orientadores: Prof^a. Paula Bettio Staudt, D.Sc.,
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. líquido iônico. 2. equilíbrio líquido-vapor.
3. coeficiente de atividade. 4. IDAC. 5.
COSMO-SAC. I. Staudt, Paula B., orient. Soares, Rafael
de P., orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Estudo da Interação de Líquidos Iônicos com Solventes Orgânicos e Água*, elaborada por Anne Caroline Belusso como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Oswaldo Chiavone Filho, D.Sc.

Rafaela Rocha Pinto, D.Sc.

Janice Adamski, D.Sc.

"Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito".
(Martin Luther King Jr.)

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Paula Bettio Staudt e Rafael de Pelegrini Soares, por todo ensinamento, apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por tudo, vocês foram peça fundamental no meu crescimento profissional e pessoal!

Aos colegas e amigos do LVPP, que levarei para sempre em minha vida. Pela colaboração, conhecimento compartilhado e discussões durante todos esses anos. Pelos momentos de descontração, risadas, cafés (muitos) e nossos *happy hours*, que fizeram com que esse tempo fosse mais leve.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e concessão da bolsa, e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS (PPGEQ) pela disponibilização da estrutura física.

Ao Prof. Francisco e a pesquisadora Marcileia Zanatta, do LAMOCA/IQ/UFRGS, pelo fornecimento de alguns líquidos iônicos, o que permitiu iniciar o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a. Silvana Mattedi do ATLAB/UFBA por fornecer os líquidos iônicos foco desta pesquisa, e pelo suporte no decorrer do trabalho.

À Central Analítica do Instituto de Química pela realização das análises de RMN.

Ao Guilherme Pieri Pacheco, pelo apoio incondicional, por dividir comigo todas as angústias e alegrias, e por estar sempre ao meu lado. Você é o meu porto seguro!

Aos meus pais por me darem segurança para eu ir atrás dos meus objetivos. Obrigada por se fazerem sempre presentes, independente da distância física. Pai, mãe e Vini, vocês são a minha base!

À minha família, em especial meus avôs e minhas tias, por estarem sempre na torcida e me incluírem em suas orações.

E, por fim, a todos que de alguma forma auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

Muito obrigada!!

Resumo

Ao longo da última década, pesquisas com líquidos iônicos (LIs) apresentaram um aumento significativo, em razão das características desejáveis em diversos processos e pela facilidade em moldar suas propriedades físico-químicas. Diante disso, este trabalho tem como objetivo estudar as interações de solventes orgânicos e a água em quatro líquidos iônicos práticos (LIPs): propanoato de butilamônio ([BA][Pr]), propanoato de dietilamônio ([DEA][Pr]), propanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio ([m-2HEA][Pr]) e propanoato de N-etil-2-hidroxietilamônio ([e-2HEA][Pr]). Os LIPs foram caracterizados por meio da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C para confirmação da estrutura química, e avaliados quanto a sua estabilidade térmica por meio de análises termogravimétricas (TGA). Posterior a caracterização, foram determinadas propriedades termodinâmicas de misturas binárias. O equilíbrio líquido-vapor (ELV) entre água-LI foi medido por meio da técnica higrométrica, enquanto o coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) de 17 solventes orgânicos em LIPs ($\gamma_{i,LIP}^\infty$), foi determinado utilizando a técnica de cromatografia gasosa inversa (IGC). Por fim, os parâmetros do modelo NRTL foram estimados utilizando os dados de ELV levantados, e a capacidade preditiva do modelo COSMO-SAC foi verificada, comparando a sua qualidade de resposta com os dados experimentais. Baseado no comportamento dos LIs frente à água, observou-se que todos os sistemas água-LIPs investigados apresentaram desvios negativos a idealidade ($\gamma_i^\infty < 1$), demonstrando alta compatibilidade entre as substâncias. Em relação as análises cromatográficas, todos os solventes orgânicos foram retidos predominantemente pela interação entre a fase líquida e vapor, com exceção dos alcanos que apresentaram alta influência da adsorção interfacial. Álcoois e organoclorados foram os solventes com maior afinidade com os LIPs estudados, com valores de IDAC próximos a unidade. Altos valores de IDAC foram encontrados para hidrocarbonetos, e o aumento da cadeia carbônica tem relação direta com o valor do IDAC. Por fim, com base no comportamento dos LIPs frente aos solventes orgânicos e à água, identificou-se uma potencial aplicação destes em processos de separação, como na obtenção de álcool anidro e na desidratação de gás natural e também na separação de hidrocarbonetos com características semelhantes, devido os altos valores de seletividade.

Palavras-chave: 1. líquido iônico. 2. equilíbrio líquido-vapor. 3. coeficiente de atividade. 4. IDAC. 5. COSMO-SAC.

Abstract

Over the last decade, research on ionic liquids (ILs) has shown a significant increase, since they present desirable characteristics for a variety of processes and can be easily molded to give the necessary physicochemical properties. This work aims to study the interactions of organic solvents and water with four protic ionic liquids (PILs): butylammonium propionate ([BA][Pr]), diethylammonium propionate ([DEA][Pr]), N-methyl-2-hydroxyethylammonium propionate ([m-2HEA][Pr]) and N-ethyl-2-hydroxyethylammonium propionate ([e-2HEA][Pr]). First, the PILs were characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ^1H and ^{13}C , to confirm the chemical structure, and then evaluated for their thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA). After characterization, thermodynamic properties such as vapor-liquid equilibrium (VLE), were determined for water and ILs by the hygrometric technique, and infinite dilution activity coefficient (IDAC) of 17 solvents in PIL ($\gamma_{i,LIP}^\infty$) was obtained by inverse gas chromatography (IGC) technique. Finally, the NRTL model parameters were estimated using VLE data and the predictive capacity of COSMO-SAC model was assessed by comparing its response with experimental data. Based on the behavior of the ILs with water, it was observed that all water–PILs systems investigated show negative deviations to ideality ($\gamma_i^\infty < 1$), indicating a favorable interaction between water and the studied ammonium-based ILs. Regarding the chromatographic analysis, all organic solvents were mainly retained due to vapor-liquid interactions, except the n-alkanes that showed high influence of interfacial adsorption with column support. Organochlorine and alcohols were found to have strong affinity with PILs, since the IDAC values were close to unity. In general, high IDAC values were found for hydrocarbons, and the increase in the carbon chain showed a direct relation to the IDAC value. Finally, considering the behavior of LIPs in relation to organic solvents and water, potential applications of the ionic liquids in separation processes were identified. For example, in obtaining anhydrous alcohol and dehydration of natural gas, due to the strong interactions between water–LIPs, and in the separation of hydrocarbons with similar characteristics, due to the high selectivity values observed.

Key-words: 1. ionic liquid. 2. vapor-liquid equilibrium. 3. activity coefficient. 4. IDAC. 5. COSMO-SAC.

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
Lista de Símbolos	xxi
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivos	1
1.2 Estrutura do Trabalho	4
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Líquidos iônicos	7
2.1.1 Definição	7
2.1.2 Síntese de líquidos iônicos	11
2.2 Equilíbrio de fases	13
2.2.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)	17
2.3 Determinação experimental de ELV	19
2.3.1 Técnica Higrométrica	19
2.3.2 Cromatografia Gasosa Inversa	22
2.3.2.1 Mecanismos de retenção na CGI	28
2.4 Modelos de Gibbs em excesso	29
2.4.1 NRTL	30
2.4.2 Modelo UNIQUAC	31
2.4.3 Modelo UNIFAC	32
2.4.4 COSMO-SAC	35
2.5 ELV de líquidos iônicos	39
3 Materiais e métodos	45
3.1 Líquidos iônicos	45
3.2 Caracterização dos líquidos iônicos práticos	47
3.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	47
3.2.2 Temperatura de degradação	48
3.3 Determinação de equilíbrio de fases	48
3.3.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)	49
3.3.2 Coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC)	51
3.3.2.1 Preparação do Recheio	51
3.3.2.2 Preenchimento da coluna e condicionamento no CG	53

3.3.2.3	Análises Cromatográficas	54
3.4	Cálculos de incerteza dos dados experimentais	56
3.5	Modelos termodinâmicos	57
3.5.1	Non-Randow Two-Liquids (NRTL)	57
3.5.2	Parametrização do modelo COSMO-SAC	58
4	Resultados e Discussão	61
4.1	Caracterização dos líquidos iônicos próticos	61
4.1.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	61
4.1.2	Temperatura de decomposição	66
4.2	Equilíbrio Líquido-Vapor	69
4.2.1	ELV entre água-LIs	69
4.2.2	ELV com modelos preditivos	82
4.2.3	Coeficiente de atividade em diluição infinita ($\gamma_{i,LI}^{\infty}$)	87
4.2.3.1	$\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^{\infty}$ - Validação da técnica	87
4.2.3.2	Efeitos de Adsorção no $\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^{\infty}$	94
4.2.3.3	IDAC da água em [BMIM][BF ₄] - ($\gamma_{H_2O,[BMIM][BF_4]}^{\infty}$)	100
4.2.3.4	$\gamma_{i,[m-2HEA][Pr]}^{\infty}$ e $\gamma_{i,[e-2HEA][Pr]}^{\infty}$ - Dados inéditos	103
4.3	Possíveis Aplicações para os LIPs	112
4.3.1	Separação hidrocarbonetos	113
4.3.2	Separação álcool e água	116
4.3.3	Secagem de gás natural	118
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	121
5.1	Conclusões	121
5.2	Sugestões trabalhos futuros	124
5.3	Principais Publicações	125
	Referências Bibliográficas	127
A	Ressonância Magnética Nuclear	141
A.1	Espectros de ¹³ C dos líquidos iônicos estudados.	141
B	Dados das substâncias puras	145
B.1	Cálculo dos coeficientes viriais e propriedades críticas	145
B.1.1	Cálculo do segundo coeficiente virial	145
B.1.2	Cálculo do segundo coeficiente virial-cruzado	145
C	Cromatogramas análises IDAC	149

Lista de Figuras

Figura 2.1	Cátions e ânions mais comuns na síntese de líquidos iônicos. Fonte: Lepre (2017).	9
Figura 2.2	Reação de metátese de líquidos iônicos apróticos para a formação do hexafluorofostato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][PF ₆]). Fonte: Adaptado de Dupont et al. (2002).	12
Figura 2.3	Reação de neutralização ácido-base para a síntese do líquido iônico prótico acetato de 2-hidroxietilamônio ([2HEA][Ac]). Fonte: Adaptado de Alvarez et al. (2011).	12
Figura 2.4	Diagrama de fases para a mistura binária metanol (a) - água (b). Fonte: Adaptado de Koretsky (2012).	18
Figura 2.5	Representação do equilíbrio líquido-vapor em uma dada temperatura da mistura de água (H ₂ O) e líquido iônico (LI) e o seu diagrama de fases correspondente. Fonte: o autor.	22
Figura 2.6	(a) Representação da coluna cromatográfica empacotada e (b) do equilíbrio líquido-vapor estabelecido no interior da coluna (GA: gás de arraste). Fonte: o autor.	23
Figura 2.7	Representação conforme os grupos funcionais do modelo UNIFAC das moléculas de acetona e tolueno. Fonte: Adaptado de Prausnitz et al. (1999).	33
Figura 2.8	Matriz de parâmetros do UNIFAC (Do) para líquidos iônicos. Fonte: Adaptado de Hector e Gmehling (2014).	35
Figura 2.9	Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água e acetona. Fonte: o autor.	36
Figura 2.10	Relação entre o perfil- σ e a superfície de carga das moléculas de água e acetona. Fonte: o autor.	38
Figura 3.1	Estruturas moleculares dos líquidos iônicos estudados neste trabalho. Fonte: o autor.	46
Figura 3.2	Medidor de atividade de água (a_w) LabMaster (Novasina). Fonte: o autor.	49
Figura 3.3	Aparelho Karl Fischer semiautomático utilizado nas análises de teor de água. Fonte: site Quimis.	50
Figura 3.4	Evaporador rotativo utilizado na preparação do recheio cromatográfico. Fonte: site Fisatom.	52
Figura 3.5	Coluna cromatográfica utilizada nas análises (a) após preenchimento com o recheio e (b) acoplada ao CG. Fonte: o autor.	53

Figura 3.6	Cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Auto System XL utilizado na determinação dos IDAC. Fonte: o autor.	54
Figura 3.7	Tela do pacote computacional JCOSMO com o modelo COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) selecionados para a mistura H ₂ O-[BMIM][BF ₄]. Fonte: o autor.	60
Figura 4.1	Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) do [BA][Pr] em CDCl ₃ . Fonte: o autor.	62
Figura 4.2	Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) do [DEA][Pr] em CDCl ₃ . Fonte: o autor.	63
Figura 4.3	Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) do [m-2HEA][Pr] em CDCl ₃ . Fonte: o autor.	63
Figura 4.4	Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) do [e-2HEA][Pr] em CDCl ₃ . Fonte: o autor.	64
Figura 4.5	Curvas termogravimétricas da perda de massa (—) e do fluxo de calor (---) dos líquidos iônicos (a) [BA][Pr], (b) [DEA][Pr], (c) [m-2HEA][Pr] e (d) [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.	67
Figura 4.6	Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor entre água-[BMIM][Br]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste do modelo NRTL. Lit. 1 (Δ): Khan et al. (2014); Lit. 2 (*): Kim et al. (2004). Fonte: o autor.	72
Figura 4.7	Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor entre água-[BMIM][BF ₄]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste linear do modelo NRTL. Lit. 1 (◇ e *): Guan et al. (2011); Lit. 2 (Δ): Nakata et al. (2011)). Fonte: o autor.	73
Figura 4.8	Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor da H ₂ O com (a) [BA][Pr] e (b) [DEA][Pr]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste do modelo NRTL. Fonte: o autor.	79
Figura 4.9	Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor da H ₂ O com (a) [m-2HEA][Pr] e (b) [e-2HEA][Pr]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste do modelo NRTL. Fonte: o autor.	79
Figura 4.10	Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis-σ dos líquidos iônicos: [BMIM][BF ₄] e [BMIM][Br]. Fonte: o autor.	83
Figura 4.11	Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis-σ dos líquidos iônicos: [BA][Pr] e [DEA][Pr]. Fonte: o autor.	84
Figura 4.12	Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis-σ dos líquidos iônicos: [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.	85
Figura 4.13	Coefficiente de atividade em diluição infinita do diclorometano em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhou et al. (2007). Fonte: o autor.	89
Figura 4.14	Coefficiente de atividade em diluição infinita do clorofórmio em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhou et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006). Fonte: o autor.	89

Figura 4.15	Coeficiente de atividade em diluição infinita do hexano em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006), lit. 5: Bahlmann et al. (2009). Fonte: o autor.	91
Figura 4.16	Coeficiente de atividade em diluição infinita do ciclohexano em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006). Fonte: o autor. . .	91
Figura 4.17	Coeficiente de atividade em diluição infinita do benzeno em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006). Fonte: o autor. . .	92
Figura 4.18	Coeficiente de atividade em diluição infinita do tolueno em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006). Fonte: o autor. . .	92
Figura 4.19	Coeficiente de atividade em diluição infinita do 2-butanona em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Foco et al. (2006). Fonte: o autor.	93
Figura 4.20	Coeficiente de atividade em diluição infinita do acetato de etila em [BMIM][BF ₄]: lit. 1: Zhou et al. (2007), lit. 2: Zhang et al. (2007) lit. 3: Foco et al. (2006). Fonte: o autor.	93
Figura 4.21	Contribuição do mecanismo de retenção entre partição e adsorção para os solventes analisados em [BMIM][BF ₄] na temperatura de 50 °C. Fonte: o autor.	95
Figura 4.22	Obtenção do coeficiente de partição (k_L) do hexano em [BMIM][BF ₄]. Fonte: o autor.	96
Figura 4.23	Obtenção do coeficiente de partição (k_L) do benzeno em [BMIM][BF ₄]. Fonte: o autor.	96
Figura 4.24	Coeficiente de atividade em diluição infinita dos solventes em [BMIM][BF ₄] obtidos com o k_L . Símbolos: Hexano, (●, —); Ciclohexano, (■, —); Benzeno, (▲, —); Tolueno, (◆, —); Clorofórmio, (○, ---); Diclorometano, (□, ---); 2-butanona, (△, ---); Acetato de etila, (◇, ---). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam a predição do COSMO-SAC. Fonte: o autor.	99
Figura 4.25	Diagonal do coeficiente de atividade em diluição infinita experimental e predito pelo modelo COSMO-SAC para o líquido iônico [BMIM][BF ₄]. Símbolos preenchidos: este trabalho; Símbolos vazados: Revelli et al. (2009). Fonte: o autor.	99
Figura 4.26	Obtenção do coeficiente de partição (k_L) da H ₂ O em [BMIM][BF ₄] a partir da regressão linear da Equação 2.52. Fonte: o autor.	101
Figura 4.27	Coeficiente de atividade em diluição infinita da H ₂ O em [BMIM][BF ₄] em 70 °C e 90 °C obtidos com k_L , NRTL*, COSMO-SAC e literatura. Fonte: o autor.	102
Figura 4.28	Contribuição do mecanismo de retenção entre partição e adsorção para os solventes analisados em [m-2HEA][Pr] na temperatura de 40 °C. Fonte: o autor.	107

Figura 4.29	Contribuição do mecanismo de retenção entre partição e adsorção para os solventes analisados em [e-2HEA][Pr] na temperatura de 40 °C. Fonte: o autor.	107
Figura 4.30	Obtenção do coeficiente de partição (k_L) de alguns solventes orgânicos em [m-2HEA][Pr] a partir da regressão linear da Equação 2.52. Fonte: o autor.	108
Figura 4.31	Obtenção do coeficiente de partição (k_L) de alguns solventes orgânicos em [e-2HEA][Pr] a partir da regressão linear da Equação 2.52. Fonte: o autor.	109
Figura 4.32	Coefficiente de atividade em diluição infinita de 17 solventes orgânicos em [m-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.	111
Figura 4.33	Coefficiente de atividade em diluição infinita de 17 solventes orgânicos em [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.	111
Figura 4.34	Diagonal do coeficiente de atividade em diluição infinita experimental e predito pelo modelo COSMO-SAC para os líquidos iônicos próticos [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.	112
Figura A.1	Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz) do [BA][Pr] em CDCl_3	141
Figura A.2	Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz) do [DEA][Pr] em CDCl_3	142
Figura A.3	Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz) do [m-2HEA][Pr] em CDCl_3	142
Figura A.4	Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz) do [e-2HEA][Pr] em CDCl_3	143
Figura C.1	Cromatogramas do tempo de retenção do hexano em [BMIM][BF ₄] nas temperaturas de 30 °C e 70 °C. Fonte: o autor.	149
Figura C.2	Cromatogramas dos solventes analisados em [BMIM][BF ₄]. Fonte: o autor.	150
Figura C.3	Cromatogramas dos solventes analisados em [m-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.	151
Figura C.4	Cromatogramas dos solventes analisados em [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.	152

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Líquidos iônicos estudados neste trabalho.	46
Tabela 3.2	Dados dos solventes utilizados nas análises cromatográficas.	55
Tabela 3.3	Constante de ligação de hidrogênio (c_{HB}) para diferentes doadores e aceptores de elétrons no cálculo do COSMO-SAC-HB2.	59
Tabela 4.1	Análise dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos líquidos iônicos práticos.	65
Tabela 4.2	Temperatura de decomposição dos líquidos iônicos práticos: [BA][Pr], [DEA][Pr], [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr].	68
Tabela 4.3	Equilíbrio líquido-vapor da mistura H_2O -[BMIM][Br] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.	71
Tabela 4.4	Parâmetros ajustados do modelo NRTL para as misturas binárias H_2O -LIs ($\alpha=0,3$).	72
Tabela 4.5	Equilíbrio líquido-vapor da mistura H_2O -[BMIM][BF ₄] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.	74
Tabela 4.6	Equilíbrio líquido-vapor da mistura H_2O -[BA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.	77
Tabela 4.7	Equilíbrio líquido-vapor da mistura H_2O -[DEA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.	78
Tabela 4.8	Equilíbrio líquido-vapor da mistura H_2O -[m-2HEA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC em 20 °C.	80
Tabela 4.9	Equilíbrio líquido-vapor da mistura H_2O -[e-2HEA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC em 20 °C.	81
Tabela 4.10	Coefficientes de atividade em diluição infinita dos solventes em [BMIM][BF ₄] nas temperaturas de 30 °C, 50 °C e 70 °C obtidos com as colunas de 23 % e 27 % de carga.	87
Tabela 4.11	Coefficientes de atividade em diluição infinita dos solventes em [BMIM][BF ₄] nas temperaturas de 30 °C, 50 °C e 70 °C obtidos com a coluna de 30 % de carga.	88
Tabela 4.12	Coefficiente de partição k_L e valores de $\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^\infty$ corrigidos, descontando a adsorção no mecanismo de retenção em 30 °C, 50 °C e 70 °C.	97
Tabela 4.13	Coefficiente de atividade em diluição infinita da água em [BMIM][BF ₄] em 70 °C e 90 °C obtidos com três colunas de diferentes cargas.	100

Tabela 4.14	Coeficiente de atividade em diluição infinita da H ₂ O em [BMIM][BF ₄] em 70 °C e 90 °C obtidos com k_L , COSMO-SAC, NRTL e literatura.	102
Tabela 4.15	Coeficiente de atividade em diluição infinita dos 17 solventes em [m-2HEA][Pr] na temperatura de 40 °C, obtidos com três colunas de diferentes cargas.	105
Tabela 4.16	Coeficiente de atividade em diluição infinita dos 17 solventes em [e-2HEA][Pr] na temperatura de 40 °C, obtidos com quatro colunas de diferentes cargas.	106
Tabela 4.17	Coeficiente de partição k_L e valores de $\gamma_{i,LI}^\infty$ corrigidos descontando a adsorção no mecanismo de retenção em 40 °C.	110
Tabela 4.18	Seletividade ($S_{1,2}^\infty$) de solventes orgânicos em diluição infinita de [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr] em 40 °C.	115
Tabela B.1	Propriedades críticas, volume molar da substância e o segundo coeficiente virial calculado utilizando a equação proposta por McGlashan e Potter (1962).	146
Tabela B.2	Propriedades críticas do solvente com o gás de arraste, fator acêntrico e o segundo coeficiente virial-cruzado calculado usando o método de Tsonopoulos.	148

Lista de Símbolos

ΔW	Energia de troca	J mol^{-1}
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i na mistura	Pa
\hat{f}_i^o	Fugacidade do componente i no estado de referência	Pa
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar do componente i	J mol^{-1}
B_{ii}	Segundo coeficiente virial	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
B_{ij}	Segundo coeficiente virial cruzado	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
f_i	Fugacidade do componente i	Pa
F_{obj}	Função objetivo	—
f_{pol}	Fator de polarização	—
G	Energia de Gibbs	J
g	Energia de Gibbs molar	J mol^{-1}
g^E	Energia de Gibbs molar em excesso	J mol^{-1}
J_2^3	Coeficiente de James-Martin	—
n_i	Número de mols do componente i	mol
P	Pressão	Pa
P_{calc}	Pressão calculada	kPa
P_{exp}	Pressão experimental	kPa
P_w	Pressão de vapor da água	kPa
Q_m^i	Área da superfície do segmento m da molécula i	
Q_{eff}	Área de superfície do segmento padrão	
R	Constante universal dos gases	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

r_{eff}	Raio do segmento padrão	Å
T	Temperatura	K ou °C
U	Incerteza expandida	—
u_c	Incerteza combinada	—
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida	—
x_w	Fração molar da água	—
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor	—
cHB	Constante da ligação de hidrogênio	kcalmol ⁻¹ Å ⁴ e ⁻²
$E_{m,n}^{HB}$	Termo relacionado a formação de ligação de hidrogênio	J mol ⁻¹

Letras Gregas

α	Parâmetro de não-randomicidade do modelo NRTL	—
α, β, π	Fases hipotéticas	—
γ_i^{comb}	Contribuição combinatorial do coeficiente de atividade	—
γ_i^{res}	Contribuição residual do coeficiente de atividade	—
γ_i^∞	Coeficiente de atividade do componente i em diluição infinita	—
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i	—
$\Gamma_s(\sigma_m)$	Coeficiente de atividade para cada segmento de carga σ	—
γ_w	Coeficiente de atividade da água i	—
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade do componente i na mistura	—
μ_i	Potencial químico do componente i	J mol ⁻¹
ν_m^i	Número de vezes que o segmento tipo m aparece na molécula i	—
ω	Fator acêntrico de Pitzer	—
ϕ_i^{sat}	Coeficiente de fugacidade do componente i na condição da saturação	—
ϕ_i	Fração volumétrica	—
σ	Densidade de carga	eÅ ⁻²
σ_m	Densidade de carga média de dado segmento	eÅ ⁻²

σ_{HB}	σ de corte para ligação de hidrogênio	$\text{e}\text{\AA}^{-2}$
τ_{12} e τ_{12}	Parâmetros estimáveis do modelo NRTL	

Sobrescritos

∞	Diluição infinita
+	Carga negativa (cátion)
-	Carga negativa (ânion)
calc	Valor calculado
comb	Contribuição combinatorial
E	Propriedade em excesso
exp	Valor experimental
GI	Propriedade no estado de gás ideal
HB	<i>Hydrogen bond</i>
Id	Solução ideal
L e l	Fase líquida
o	Estado de referência padrão
res	Contribuição residual
V e v	Fase vapor

Subescritos

i	Componente qualquer em uma mistura
w	Água

Siglas

2HEA ⁺	2-hidroxiethylamônio (cátion)
[2-HDEAA][Ac]	Acetato de 2-hidroxidimetilamina
[2HEA][Ac]	Acetato de 2-hidroxiethylamônio

[2HEA][B] Butirato de 2-hidroxiethylamônio

[2HEA][Bu] Butanoato de 2-hidroxiethylamônio

[2HEA][F] Formato de 2-hidroxiethylamônio

[2HEA][He] Hexanoato de 2-hidroxiethylamônio

[2HEA][Pe] Pentanoato de 2-hidroxiethylamônio

[2HEA][Pr] Propionato de 2-hidroxiethylamônio

[BA][Pr] Propionato de butilamônio

[DEA][Pr] Propionato de dietilamônio

[e-2HEA][Pr] Propionato de N-ethyl-2-hidroxiethylamônio

[m-2HEA][Pr] Propionato de N-metil-2-hidroxiethylamônio

[BMIM][BF₄] Tetrafluorborato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[BMIM][Br] Brometo de 1-butyl-3-metilimidazólio

[C_nPy][NTf₂], *n*=2, 4 e 5 Bis(trifluorometil-sulfonil)imida de N-alquilpiridínio

[C₂OHmim][C₄F₉SO₃] Nonafluor-1-butanossulfonato de 1-(2-hidroxiethyl)-3-metilimidazólio

[DMIM][(MeO)(H)PO₂] Metilfosfato de 1,3-dimetilimidazólio

[EMIM][EtO(H)PO₂] Etilfosfato de 1-ethyl-3-metilimidazólio

[EMIM][MeO(H)PO₂] Metilfosfato de 1-ethyl-3-metilimidazólio

[EMIM][Tf₂N] Trifluormetanossulfonato de 1-ethyl-3-metilimidazólio

[EthNH₃][NO₃] Nitrato de etilamônio

[HPy][Br] Brometo de N-hexilpiridínio

BF₄⁻ Tetrafluoroborato (ânion)

BMIM⁺ 1-butyl-3-metilimidazólio (cátion)

Br⁻ Brometo (ânion)

CH₃CH₂COO⁻ Propanoato (ânion)

CH₃COO⁻ Acetato (ânion)

Cl⁻ Cloreto (ânion)

DEA⁺ Dietilamônio (cátion)

EMIM ⁺	1-etil-3-metilimidazólio (cátion)	
I ⁻	Iodeto (ânion)	
N(CH ₃) ₃	Trimetilamina	
PF ₆ ⁻	Hexafluorofosfato (ânion)	
Pi ⁺	Piridínio (cátion)	
a _w	Atividade de água	—
BASIL	<i>Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids</i>	
CG	Cromatógrafo Gasoso	
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel - Real Solvent</i>	
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel - Segment Activity Coefficient</i>	
DR	Desvio Relativo	
DRM	Desvio Relativo Médio	
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido	
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor	
F-SAC	<i>Functional - Segment Activity Coefficient</i>	
GMHB1808	<i>Games parametrization with Multi-Hydrogen Bond energies</i>	
IDAC	<i>Infinite Dilution Activity Coefficient</i>	
LIAs	Líquidos iônicos apróticos	
LIPs	Líquidos iônicos próticos	
LIs	Líquidos iônicos	
LVPP	Laboratório Virtual de Predição de Propriedades	
MeCN	Acetonitrila	
NFM	N-formilmorfolina	
NRTL	<i>Non-Randow, Two Liquids</i>	
RMN	Ressonância Magnética Nuclear	
TCD	Detector de Condutividade Térmica	
TEG	Trietilenoglicol	

TGA *Thermogravimetric analysis*

UNIFAC *UNIquac Functional group Activity Coefficients*

UNIQUAC *UNIversal QUAsiChemical*

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivos

Os líquidos iônicos (LIs) a cada dia vem ganhando mais espaço, tanto em pesquisas como no setor industrial, por apresentarem características desejáveis para aplicação em diversos processos. Dentre estas características pode-se citar: baixa pressão de vapor, estabilidade química e térmica, capacidade de dissolver uma ampla gama de compostos e a não inflamabilidade (CHENNURI; GARDAS, 2016; GOMES et al., 2019). Devido à baixa volatilidade de alguns líquidos iônicos, seus impactos no meio ambiente e também em pessoas são minimizados. Em consequência disso, alguns deles são considerados solventes verdes (WELTON, 1999; DÖKER; GMEHLING, 2005; IGLESIAS et al., 2010). Os LIs surgem como uma alternativa viável ao uso dos solventes orgânicos, que na maioria das vezes possuem baixo ponto de ebulição, alta volatilidade, e ainda, em muitos casos, são tóxicos a saúde humana.

Líquidos iônicos são sais que se apresentam na forma líquida em baixas temperaturas e que por definição devem apresentar ponto de fusão inferior a 100 °C (WASSERSCHEID; KEIM, 2000; SEDDON et al., 2000; DUPONT; SUAREZ, 2006). Sendo constituídos inteiramente por íons, de acordo com a escolha do cátion e do ânion, as suas propriedades físico-químicas podem ser facilmente moldadas (WASSERSCHEID; KEIM, 2000; DUPONT et al., 2002; HEYDAR et al., 2018). Conforme as características que se deseja ter no LI, propriedades como temperatura de fusão, solubilidade, viscosidade, densidade e polaridade podem ser escolhidas, o que faz com que os LIs se tornem solventes versáteis, visto que as possibilidades de combinação dos íons são

inúmeras. Devido a essa facilidade na obtenção de LIs com propriedades desejáveis, a cada dia surgem novos materiais, e estes vêm sendo aplicados em diversas áreas (PLECHKOVA; SEDDON, 2008; BERTHOD et al., 2018).

Como exemplos de aplicação de LIs pode-se citar: na área de síntese orgânica e em processos catalíticos (WELTON, 1999; DUPONT et al., 2002; OLIVIER-BOURBIGOU et al., 2010; MOOSAVI-ZARE et al., 2013; DUPONT et al., 2015), em processos de separação e extração de compostos líquidos (LARRIBA et al., 2016; PENG et al., 2017; DOMAŃSKA et al., 2017; DOMAŃSKA et al., 2018), na separação e na captura de dióxido de carbono (CO_2), bem como na purificação de gases, como metano (CH_4) e nitrogênio (N_2) (CARVALHO; COUTINHO, 2011; LEE; LIN, 2015; CARDOSO et al., 2018; ALCANTARA et al., 2018; EL-NAGAR et al., 2018; ZANATTA et al., 2019; ELHENAWY et al., 2020), e em processo de desidratação de gás natural (JIANG et al., 2019; GUI et al., 2021; YU et al., 2022). Ainda, os LIs são utilizados como eletrólitos de baterias e capacitores eletroquímicos (WILKES et al., 1982; LIN et al., 2011; SALANNE, 2017; MANDAI et al., 2018; SOUZA et al., 2020), como fase estacionária de colunas na cromatografia gasosa para separação de compostos (POOLE; LENCA, 2014; HANTAO et al., 2016; DAI et al., 2017) e até mesmo na área farmacêutica e médica, pela sua atividade biológica (ADAWIYAH et al., 2016; EGOROVA et al., 2017).

Devido a demanda e ao alto interesse por esses novos compostos, se torna necessário que suas propriedades termodinâmicas sejam bem definidas e conhecidas, para que possam desempenhar de forma eficaz o papel ao qual foram propostos. Além do estudo a respeito do seu comportamento quando puro, é necessário entender as propriedades dos LIs em mistura, conhecendo suas interações com outros solventes e solutos. Com dados de equilíbrio líquido-vapor, tanto através da construção do diagrama de equilíbrio em composições intermediárias, como também através de dados de coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC), é possível conhecer a natureza das interações entre os componentes investigados, indicando solventes com maior ou menor afinidade, a sua seletividade, bem como o nível de desvio da idealidade da mistura (DÖKER; GMEHLING, 2005; NAKATA et al., 2011; KHAN et al., 2014; BAHADUR et al., 2014; SUDHIR et al., 2019). O solvente mais estudado em sistemas envolvendo LIs é a água, pelo fato de ser um solvente comum na maioria dos processos. Além disso, pela natureza higroscópica dos LIs, a água pode causar alterações importantes em al-

gumas de suas propriedades físico-químicas (KHAN et al., 2014; KHAN et al., 2016; IVANOV et al., 2019). O conhecimento do comportamento desses sistemas é fundamental no momento da aplicação dos LIs.

O desenvolvimento de novas aplicações para novos líquidos iônicos requer estudos experimentais e teóricos contínuos. Assim, com o grande interesse na síntese de novos LIs, frente a diversidade de possíveis aplicações para eles, várias abordagens termodinâmicas buscam modelar e prever o comportamento de suas misturas sem a necessidade de realizar uma extensa quantidade de experimentos. Modelos termodinâmicos para o cálculo do coeficiente de atividade (γ_i) são ótimas ferramentas para a obtenção de conhecimento sobre misturas. Através do γ_i de uma substância, sabe-se o quanto seu comportamento se desvia de uma solução ideal (ou quando i está puro). Para a calibração dos parâmetros de interação binária dos modelos preditivos baseados em contribuição de grupos, como o UNIFAC, se faz necessário o uso de dados experimentais de equilíbrio de fases e/ou outras propriedades termodinâmicas da mistura. Para uma boa calibração dos modelos é fundamental dados precisos e confiáveis. No entanto, para inúmeros líquidos iônicos esses dados são escassos. Ainda, quando se tem a disponibilidade de informações experimentais, muitas vezes são verificadas inconsistências e contradições, por exemplo, quando comparados dados de equilíbrio líquido-vapor em composições finitas com dados de atividade em diluição infinita.

Com base no exposto acima, o objetivo principal deste trabalho é aprimorar o conhecimento a respeito do comportamento dos líquidos iônicos quando em mistura, compreendendo a natureza das suas interações com diferentes solventes. Para isso, alguns objetivos específicos foram definidos:

- Investigar o equilíbrio líquido-vapor entre os LIs de interesse e água, por meio de medidas experimentais de atividade de água (a_w), utilizando o método higrométrico.
- Determinar experimentalmente o equilíbrio líquido-vapor entre os LIs e solventes orgânicos, através de medidas de coeficiente de atividade em diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient* - IDAC ou γ_i^∞), utilizando a técnica de cromatografia gasosa inversa.

- Comparar os dados obtidos experimentalmente com valores da literatura, a fim de analisar a confiabilidade dos mesmos, uma vez que dados contraditórios são encontrados.
- Utilizar modelos de coeficiente de atividade para calcular os desvios da idealidade da fase líquida: tanto modelos não preditivos para correlação dos dados obtidos, como também modelos preditivos, com o intuito de auxiliar no desenvolvimento de uma ferramenta capaz de prever o comportamento dos LIs em diferentes sistemas.
- Identificar e discutir, com base nos dados experimentais de ELV e IDAC determinados, potenciais aplicações para os líquidos iônicos práticos frente ao comportamento destes em solução com água e solventes orgânicos.

1.2 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está estruturado em forma de capítulos, que trazem as informações discriminadas a seguir.

Neste capítulo, Capítulo 1, está apresentada uma breve explicação a respeito da relevância do estudo de líquidos iônicos, e um panorama geral das áreas em que os líquidos iônicos vêm sendo aplicados. Ademais, está exposto a importância de modelos termodinâmicos para misturas que contêm líquidos iônicos. Com base nisso, foi apresentada a motivação de se avaliar as propriedades termodinâmicas dos LIs e apontado os objetivos do trabalho.

No Capítulo 2 serão abordados de forma mais aprofundada alguns conceitos importantes referentes aos líquidos iônicos. Serão apresentadas algumas definições relacionadas a termodinâmica e os modelos úteis ao desenvolvimento do trabalho. Além disso, será apresentada uma revisão sobre algumas equações de estado e modelos preditivos de coeficiente de atividade mais conhecidos e suas respectivas modificações. Ainda, serão mencionadas algumas referências bibliográficas que foram importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Já no Capítulo 3, são apresentados os líquidos iônicos que foram estudados: aqueles utilizados para validação da metodologia, e os demais que, ainda, não possuem dados de equilíbrio disponíveis na literatura. Também são descritas as metodologias empregadas para caracterização e obtenção dos dados termodinâmicos: os detalhes do medidor de atividade de água utilizado e também as condições de operação das análises cromatográficas e da confecção das colunas. Além dos aspectos práticos, é apresentada a metodologia utilizada para o cálculo de incerteza dos dados experimentais, baseada na propagação de erros.

No Capítulo 4 estão os resultados alcançados em relação a estabilidade dos LIPs, e dos dados termodinâmicos obtidos para as misturas analisadas. Uma discussão a respeito do comportamento dos líquidos iônicos frente a água e solventes orgânicos é realizada com base nos resultados experimentais e preditos pelo modelo COSMO-SAC. Ainda, são apontadas e avaliadas algumas possíveis aplicações para os LIPs estudados.

Por fim, no Capítulo 5 é feito um apanhado geral dos principais pontos observados com esse trabalho, e uma conclusão final do que foi alcançado com a pesquisa. Adicionalmente, são apresentados algumas sugestões de trabalhos futuros, relacionadas com o tema deste trabalho, com o intuito de enriquecer o conhecimento sobre o comportamento dos líquidos iônicos práticos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são encontrados alguns conceitos importantes para o desenvolvimento e entendimento deste trabalho. É apresentada a definição clássica de líquidos iônicos especificando as suas principais características, as quais os tornam tão atrativos. Alguns pontos importantes sobre propriedades termodinâmicas e equilíbrio líquido-vapor (ELV) são abordados, com ênfase no coeficiente de atividade (γ_i) e modelos termodinâmicos utilizados para correlação e predição desta propriedade. Finalmente, são apresentados os principais trabalhos disponíveis na literatura sobre o estudo do equilíbrio de fases envolvendo líquidos iônicos, que foram fundamentais para a identificação das lacunas nesta área de conhecimento.

2.1 Líquidos iônicos

2.1.1 Definição

Os líquidos iônicos (LIs) são eletrólitos que se apresentam na forma líquida em baixas temperaturas e são constituídos inteiramente por íons (WELTON, 1999; DUPONT et al., 2002; HEYDAR et al., 2018; IVANOV et al., 2019). De acordo com a literatura, o termo "líquido iônico" se refere a compostos iônicos com ponto de fusão inferior a 100 °C (WASSERSCHEID; KEIM, 2000; SEDDON et al., 2000; DUPONT; SUAREZ, 2006). Esta é a principal característica que os diferencia dos demais sais, sabendo, por exemplo, que o cloreto de sódio (NaCl), que é o sal comumente aplicado no preparo de alimentos, apresenta ponto de fusão igual a 800,7 °C (HAYNES, 2011).

Os LIs representam uma nova classe de solventes, que surgiram com a finalidade de substituir solventes orgânicos clássicos, por exibirem características que são desejáveis em diversos processos. Algumas das propriedades físicas que tornam os líquidos iônicos atrativos são: a capacidade de dissolver uma ampla gama de substâncias orgânicas e inorgânicas; pressão de vapor negligenciável, ou seja, praticamente nada dele se encontra na fase vapor; boa estabilidade química e térmica e baixa inflamabilidade (CHENNURI; GARDAS, 2016; GOMES et al., 2019). Muitos LIs são descritos como menos agressivos ao meio ambiente, pelo fato de apresentarem baixa volatilidade (DÖKER; GMEHLING, 2005; IGLESIAS et al., 2010).

Por outro lado, alguns LIs podem apresentar um certo nível de toxicidade devido aos seus processos de síntese fazerem uso de reagentes tóxicos a saúde humana. Ou ainda, se tornam tóxicos após serem sintetizados, de modo que seu uso em larga escala pode causar poluição ambiental (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2016). Portanto, deve-se ter cuidado em relação a toxicidade dos líquidos iônicos buscando entender os seus impactos na saúde humana e no ambiente (FRADE; AFONSO, 2010). Vale ressaltar também que nem todas as classes de LIs possuem baixa pressão de vapor e viscosidade favorável para as diferentes aplicações, sendo necessário o seu uso associado a outras substâncias.

Outro aspecto importante acerca dos LIs é a facilidade com que suas propriedades físico-químicas podem ser alteradas, apenas de acordo com a escolha do cátion e do ânion que o compõe (WASSERSCHEID; KEIM, 2000; DUPONT et al., 2002). Por consequência, essa escolha reflete diretamente na característica e comportamento que o LI irá apresentar após ser sintetizado. Existe uma imensa variedade de LIs possíveis, devido as infinitas possibilidades de combinação dos íons. Assim, de acordo com os íons selecionados, propriedades como temperatura de fusão, solubilidade, viscosidade, densidade e polaridade são alteradas. Os cátions e ânions mais comumente empregados nas sínteses dos líquidos iônicos estão representados na Figura 2.1.

Dentre os ânions, destacam-se os: haletos: brometo (Br^-), cloreto (Cl^-) e iodeto (I^-); fluorados: tetrafluoroborato (BF_4^-) e hexafluorofosfato (PF_6^-), e os carboxilatos (RCOO^-): oriundos de ácidos carboxílicos, como propanoato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) e acetato (CH_3COO^-). Os cátions empregados costumam ser assimétricos e volumosos,

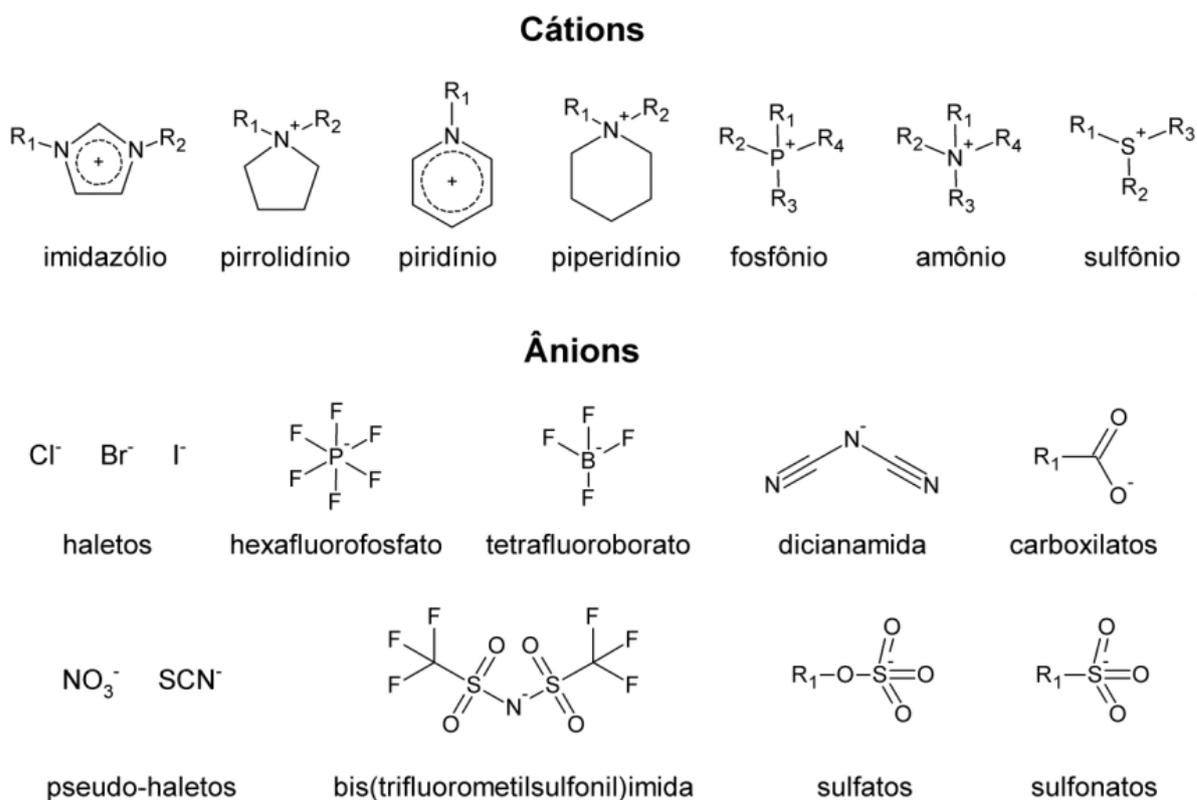


Figura 2.1: Cátions e ânions mais comuns na síntese de líquidos iônicos. Fonte: Lepre (2017).

destacando-se os oriundos do imidazol: 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM⁺) e 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM⁺), o piridínio (Pi⁺), e os derivados do amônio: dietilamônio (DEA⁺) e 2-hidroxietilamônio (2HEA⁺). Os líquidos iônicos que apresentam em sua estrutura o cátion imidazólio, são os mais investigados e amplamente estudados (DUPONT, 2004; OLIVIER-BOURBIGOU et al., 2010; ZANATTA et al., 2019), devido suas características bem definidas, como baixa pressão de vapor e alta estabilidade, química e térmica, que lhe conferem a condição de "solventes verdes".

De modo geral, os LIs vêm sendo aplicados nas mais diversas áreas (PLECHKOVA; SEDDON, 2008; BERTHOD et al., 2018) e algumas aplicações podem ser citadas aqui:

- Na síntese orgânica e catálise, devido a sua estabilidade e afinidade com uma ampla gama de materiais orgânicos e inorgânicos (WELTON, 1999; DUPONT et al., 2002; MOOSAVI-ZARE et al., 2013; DUPONT et al., 2015).

- Na eletroquímica em baterias e capacitores, em virtude de sua ampla janela eletroquímica, volatilidade insignificante e não inflamabilidade (WILKES et al., 1982; LIPSZTAJN; OSTERYOUNG, 1983; MACFARLANE et al., 2010; LIN et al., 2011; SALANNE, 2017; MANDAI et al., 2018; SOUZA et al., 2020).
- Em processos de separação e extração de compostos líquidos, em razão da seletividade, estabilidade e baixa pressão de vapor (LARRIBA et al., 2016; DOMAŃSKA et al., 2017; DOMAŃSKA et al., 2018).
- Processos de captura e fixação de dióxido de carbono (CO₂) e na separação de CO₂ de outros gases, em função da solubilidade do gás em LIs, e também por ser uma alternativa mais limpa quando comparado aos solventes tradicionais utilizados em processos de captura (LEE; LIN, 2015; ALCANTARA et al., 2018; ZANATTA et al., 2019; ELHENAWY et al., 2020).
- Na cromatografia gasosa como fase estacionária de colunas para separação de compostos, por sua boa estabilidade térmica e seletividade (POOLE; LENCA, 2014; HANTAO et al., 2016; DAI et al., 2017).
- Na área farmacêutica e médica, que devido sua atividade biológica vêm sendo inseridos em fármacos para diversos tratamentos (ADAWIYAH et al., 2016; EGOROVA et al., 2017).

Com o avanço considerável em pesquisas envolvendo LIs, devido as suas grandes possibilidades de aplicações, um banco de dados chamado *ILThermo* foi criado (KAZAKOV et al., 2007; DONG et al., 2007) no ano de 2007, compilando informações da literatura. Neste banco de dados estão concentradas diversas propriedades termo físicas de LIs puros e em misturas binárias e ternárias como: propriedades críticas e volumétricas, dados de equilíbrio de fases, entalpias, capacidade calorífica, entre outras. A plataforma¹ é atualizada frequentemente com novos dados experimentais, sendo que a última atualização ocorreu em julho de 2021. Atualmente, apresenta informações referentes a 2482 LIs, com mais de três mil referências. Esse acervo de dados contém mais de setecentos mil pontos experimentais, facilitando a busca por informações a respeito de diversos líquidos iônicos.

¹<<https://ilthermo.boulder.nist.gov>>

Destaque também para o grupo de pesquisa de José O. Valderrama, fundador e diretor do Centro de Informação Tecnológica (CIT) do Chile, que empenha esforços ao longo dos últimos anos na determinação experimental e na estimação de propriedades de líquidos iônicos puros e em misturas. Diversos trabalhos publicados na literatura pelo grupo fornecem informações a respeito de propriedades como: pressão de vapor, capacidade calorífica, temperatura de decomposição, temperatura de transição vítrea, propriedades críticas, fator acêntrico, correlações de equações de estado para o cálculo de viscosidade, além de outras propriedades úteis quando se trabalha com LIIs (VALDERRAMA et al., 2008; VALDERRAMA; FORERO, 2012; VALDERRAMA; CAMPUSANO, 2016; VALDERRAMA et al., 2017; VALDERRAMA et al., 2019).

2.1.2 Síntese de líquidos iônicos

Para a obtenção dos líquidos iônicos, podem ser citadas duas reações básicas de síntese (WELTON, 1999):

- reação de metátese de um sal de haloide;
- reação de neutralização ácido-base.

A reação de metátese dá origem aos líquidos iônicos apróticos (LIAs), os quais podem ser miscíveis ou imiscíveis em água, dependendo do meio reacional (DUPONT, 2004). Um exemplo dessa reação é apresentada na Figura 2.2, em que o processo para obtenção acontece em duas etapas. Na primeira é a síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Cl]) a partir dos produtos comerciais metilimidazol e *n*-clorobutano, em solução de acetonitrila (MeCN); e na segunda etapa ocorre a troca do ânion cloreto (Cl⁻) pelo hexafluorofostato (PF₆⁻), em meio aquoso, para a formação do LI hexafluorofostato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][PF₆]) (DUPONT et al., 2002). Por meio dessa reação são obtidos líquidos iônicos com maior estabilidade térmica. No entanto, trata-se de uma síntese mais complexa e de custo elevado, devido às suas etapas de troca e purificação, em que no final do processo o solvente utilizado como meio reacional deve ser removido.

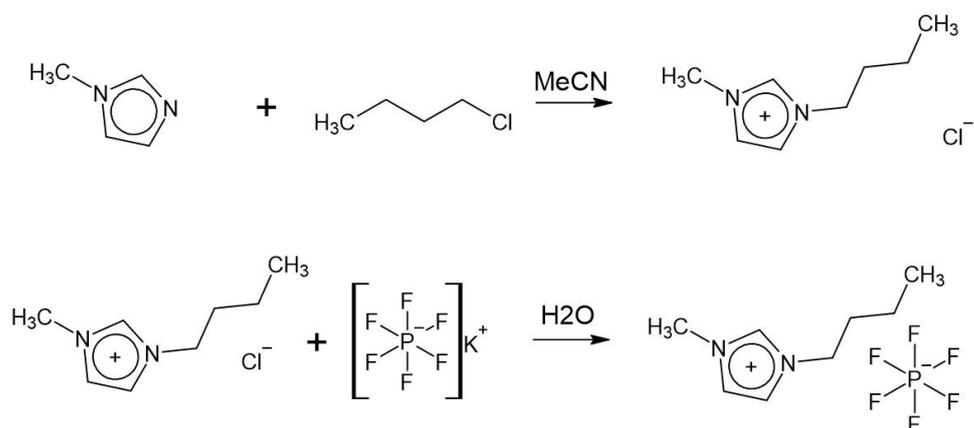


Figura 2.2: Reação de metátese de líquidos iônicos apróticos para a formação do hexafluorofostato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][PF₆]). Fonte: Adaptado de Dupont et al. (2002).

A reação de neutralização ácido-base resulta nos líquidos iônicos próticos (LIPs) (ALVAREZ et al., 2011). Neste caso, os LIs são formados diretamente pela transferência de prótons entre uma mistura equimolar de um ácido e uma base de Brønsted (GOMES et al., 2019). Um exemplo deste tipo de reação está apresentado na Figura 2.3, onde a base etanolamina reage com ácido acético dando origem ao acetato de 2-hidroxietilamônio ([2HEA][Ac]). Esta categoria de LI, mesmo não apresentando características comparáveis aos líquidos iônicos apróticos pela sua tendência a ser menos estáveis, vem atraindo a atenção da comunidade acadêmica, pois sua síntese é relatada como simples e de baixo custo, o que favorece a aplicação destes LIs em escala industrial (IGLESIAS et al., 2010; ALVAREZ et al., 2010).

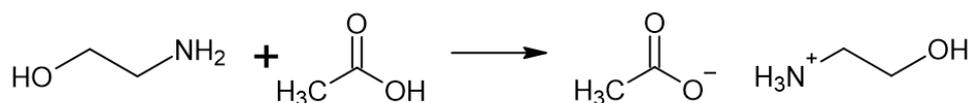


Figura 2.3: Reação de neutralização ácido-base para a síntese do líquido iônico prótico acetato de 2-hidroxietilamônio ([2HEA][Ac]). Fonte: Adaptado de Alvarez et al. (2011).

Apesar do grande volume de estudos sobre LIs estar concentrado nas duas últimas décadas, existem relatos de que Walden (1914) sintetizou um dos primeiros LIs em 1914: o nitrato de etilamônio ([EthNH₃][NO₃]), o qual apresentou ponto de fusão de 12 °C (WELTON, 1999). Em 2003, a empresa BASF anunciou o primeiro processo

industrial fazendo uso de um líquido iônico. No processo BASIL (*Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids*), a trimetilamina ($N(CH_3)_3$) era utilizada para recuperação do ácido clorídrico formado durante o processo. No entanto, essa reação dava origem ao sal de amônio cloreto de trimetilamônio, que formava uma pasta de alta viscosidade e tornava difícil o processo de separação. Para contornar essa situação, substituiu-se a amina pelo 1-metilimidazólio, o que resultou na formação do líquido iônico cloreto de 1-metilimidazólio, o qual era facilmente removido da mistura de reação. Com isso foi verificado um aumento considerável na produção e no rendimento da reação (MAASE et al., 2005).

2.2 Equilíbrio de fases

Para que um sistema que se encontra em duas ou mais fases (chamadas genericamente de $\alpha, \beta, \dots, \pi$) esteja em equilíbrio termodinâmico, é necessário que três critérios sejam obedecidos. São eles: equilíbrio térmico e equilíbrio mecânico, onde a temperatura e a pressão de todas as fases devem ser iguais; e equilíbrio químico, em que a energia de Gibbs parcial molar de cada componente na mistura deve ser a mesma em cada uma das fases existentes (KORETSKY, 2012):

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (2.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (2.2)$$

$$\bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta = \dots = \bar{G}_i^\pi \quad (2.3)$$

Vale ressaltar que para atingir o equilíbrio químico, onde \bar{G}_i é igual para todas as substâncias i em todas as fases, a energia de Gibbs total do sistema deve ser a mínima possível na pressão e temperatura do equilíbrio. A energia de Gibbs parcial molar da substância i também é conhecida como potencial químico (μ_i), sendo definida como:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (2.4)$$

onde o subscrito i representa um componente genérico da mistura e n_i é o seu número de mols no sistema.

A fim de evitar dificuldades matemáticas nos limites de baixa pressão e composição em diluição infinita, visto que $\mu_i \rightarrow -\infty$, uma outra propriedade termodinâmica é

introduzida, a fugacidade. Assim, o critério de equilíbrio químico pode ser escrito em termos da igualdade de fugacidade das substâncias em mistura. A relação entre μ_i e a fugacidade é dada por (LEWIS, 1901):

$$\mu_i - \mu_i^o \equiv RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \right) \quad (2.5)$$

onde, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura, \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na mistura e \hat{f}_i^o é a fugacidade do componente i na mistura em um estado de referência (o) arbitrário. Aplicando a definição da Equação 2.5, o critério de equilíbrio pode ser reescrito como:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, N) \quad (2.6)$$

Para o cálculo da fugacidade das substâncias nas misturas das fases em equilíbrio, a definição do estado de referência da Equação 2.5 é obrigatória. As duas possibilidades de ponto de referência mais utilizadas são:

- a referência de uma mistura de gases ideais, ou
- a referência de uma solução ideal

Quando o ponto de referência é definido como uma mistura de gases ideais, a Equação 2.5 é reescrita como:

$$\mu_i - \mu_i^{GI} = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{GI}} \right) \quad (2.7)$$

O quociente das fugacidades na Equação 2.7, relação entre a fugacidade do componente i em mistura e a fugacidade deste componente se a mistura se comportasse como um gás ideal, é definido como o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$):

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{GI}} \quad (2.8)$$

O coeficiente de fugacidade da substância i na mistura ($\hat{\phi}_i$) é comumente utilizado como uma medida da não idealidade do sistema quando comparado a uma mistura de gases ideais. Se $\hat{\phi}_i$ é muito próximo da unidade, a substância na mistura real se

aproxima da condição de gás ideal. Caso $\hat{\phi}_i$ seja diferente de 1, o comportamento de i no sistema apresenta desvios da idealidade. Sabendo que a fugacidade da substância i em uma mistura de gases ideais (\hat{f}_i^{GI}) é definida como o produto da pressão do sistema (P) com a sua fração molar (y_i), têm-se:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.9)$$

e rearranjando a Equação 2.9 é possível determinar a fugacidade da substância em mistura (\hat{f}_i) através do coeficiente de fugacidade:

$$\hat{f}_i = P y_i \hat{\phi}_i \quad (2.10)$$

O coeficiente de fugacidade das substâncias em uma mistura pode ser determinado por equações de estado e depende da temperatura, pressão e composição do sistema.

Quando se trata de sistemas em pressões baixas e moderadas e com fortes interações na fase líquida, o ponto de referência em um gás ideal pode não ser conveniente. Nestes casos, pode-se utilizar uma solução ideal como referência. Uma solução é dita ideal quando todas as forças de interação entre os seus componentes são similares, na natureza e intensidade, e não há diferenças de tamanho e forma entre as moléculas. Pode-se dizer que substâncias que formam uma solução ideal se comportam em mistura como se estivessem puras. Substituindo este novo ponto de referência na Equação 2.5 obtém-se:

$$\mu_i - \mu_i^{Id} = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \right) \quad (2.11)$$

A razão entre as fugacidades do componente i em mistura e do mesmo componente em uma solução ideal, é chamada de coeficiente de atividade (γ_i):

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \quad (2.12)$$

O coeficiente de atividade está relacionado com a não idealidade de substâncias em misturas quando comparadas ao seu comportamento em uma solução ideal (ou puras). Quanto mais distante de 1 for o valor de γ_i , mais não ideal i está no sistema estudado. Coeficientes de atividade com valores inferiores a 1 indicam interações

mais favoráveis entre as substâncias da mistura do que entre elas puras, enquanto que valores superiores a 1 representam uma fugacidade de i em mistura maior do que a apresentada por i em uma solução ideal, indicando menor afinidade entre os componentes do sistema.

Sabendo que a fugacidade do componente i em solução ideal (\hat{f}_i^{Id}) é dada pelo produto de sua fugacidade quando puro (f_i) e sua composição no líquido (x_i), obtêm-se:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.13)$$

e rearranjando a Equação 2.13 pode-se chegar a uma expressão para a fugacidade de i no sistema em termos do coeficiente de atividade:

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i \quad (2.14)$$

A fugacidade do componente i (f_i) pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{v_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (2.15)$$

onde, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente i puro na condição de saturação, P_i^{sat} é a pressão de saturação de i , v_i^l é o volume molar de i na fase líquida. O termo exponencial é chamado de fator de Poynting, o qual é, normalmente, desprezado em pressões abaixo de 100 bar. Ademais, quando a P_i^{sat} é baixa, $\hat{\phi}_i^{sat} \approx 1$, a Equação 2.15 pode ser simplificada para $f_i \approx P_i^{sat}$.

Existem diversos modelos para calcular o coeficiente de atividade, em que as expressões para o cálculo de γ_i são desenvolvidas a partir de modelos para a energia de Gibbs em excesso (G^E). Definida por:

$$G^E \equiv G - G^{Id} \quad (2.16)$$

A energia de Gibbs em excesso, corresponde à diferença entre o seu valor para uma solução real (G) e o seu valor para uma solução ideal (G^{Id}) a uma mesma temperatura, pressão e composição do sistema. A relação entre o coeficiente de atividade e a energia de Gibbs parcial molar em excesso é dada por:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i^E \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{Id} = RT \ln \gamma_i \quad (2.17)$$

2.2.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

Para um sistema multicomponente que se encontra em equilíbrio líquido-vapor, o equilíbrio termodinâmico é equacionado da seguinte forma:

$$T^v = T^l \quad (2.18)$$

$$P^v = P^l \quad (2.19)$$

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, N) \quad (2.20)$$

onde o sobrescrito l corresponde à fase líquida e o sobrescrito v às propriedades da fase vapor.

Utilizando o ponto de referência de gás ideal para tratar as não idealidades da fase vapor (Equação 2.10) e o ponto de referência de solução ideal para representar as não idealidades do líquido (Equação 2.14) o critério de equilíbrio químico (Equação 2.20) pode ser reescrito como:

$$Py_i\hat{\phi}_i^v = x_i\gamma_i f_i \quad (2.21)$$

onde, P é pressão do sistema, y_i é a fração molar de i na fase vapor, $\hat{\phi}_i^v$ é o coeficiente de fugacidade de i na fase vapor, x_i é a fração molar de i na fase líquida, γ_i é o coeficiente de atividade de i no líquido, e f_i é a fugacidade do componente i puro.

Em condições de equilíbrio que envolvam pressões baixas e moderadas, a consideração de que a fase vapor se comporta como gás ideal pode ser realizada sem prejudicar a representação do sistema. Por consequência, como mencionado anteriormente, $\hat{\phi}_i^v = 1$, e f_i pode ser aproximada pela pressão de saturação do componente i puro, P_i^{sat} . Desprezando dessa forma as correções das não idealidades do vapor saturado e do efeito da pressão, correção de Poyting. Assim, a Equação 2.21 é simplificada, chegando na Lei de Raoult modificada:

$$Py_i = x_i\gamma_i P_i^{sat} \quad (2.22)$$

Dados de equilíbrio líquido-vapor são geralmente representados através de diagramas, podendo ser obtidos em condições isotérmicas (dados P-x-y), ou isobáricas (dados T-x-y), onde x e y correspondem, respectivamente, às composições das fases

líquidas e vapor. Na Figura 2.4 é apresentado o diagrama de ELV na temperatura de 50 °C para a mistura metanol e água. A linha reta mostra o formato da curva $P - x_a$ se a mistura se comportasse idealmente, isto é, seguisse a Lei de Raoult. Porém, a Lei de Raoult é válida somente para baixas pressões, quando o comportamento do gás é próximo do ideal, e as interações entre as espécies são aproximadamente iguais, caracterizando um líquido ideal. No entanto, misturas que apresentem comportamento ideal não são comuns na prática, com exceção daquelas com estruturas moleculares similares.

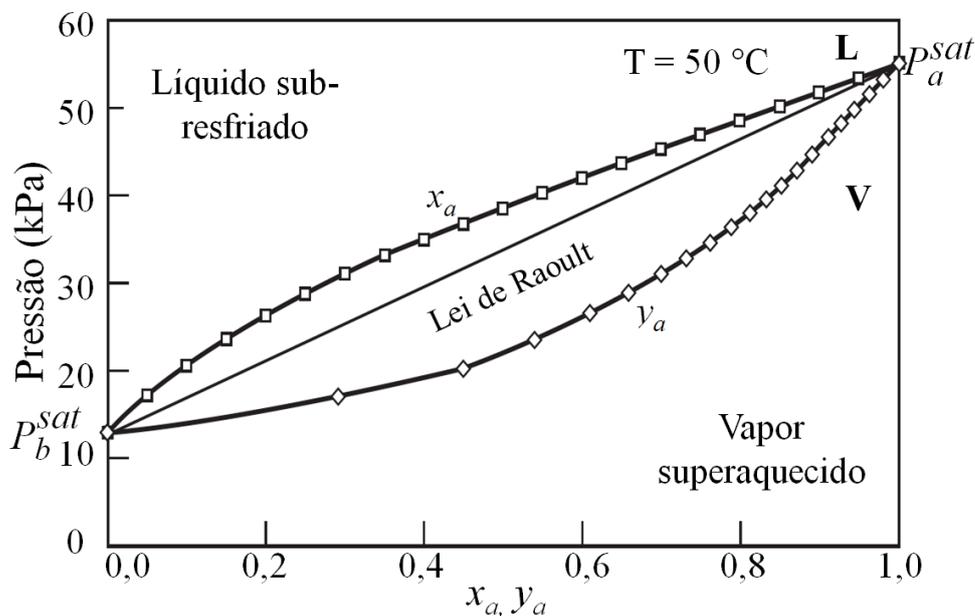


Figura 2.4: Diagrama de fases para a mistura binária metanol (a) - água (b). Fonte: Adaptado de Koretsky (2012).

No caso de sistemas em baixas pressões mas em que a fase líquida apresenta desvios a idealidade, a Equação 2.22 é empregada. Neste cenário, desvios positivos ou negativos da idealidade são encontrados, dependendo da afinidade das espécies em estudo. Um exemplo de diagrama de fases para um sistema binário com desvio positivo da Lei de Raoult é o da mistura metanol-água, apresentado na Figura 2.4. Nestes caso, as substâncias em mistura apresentam coeficientes de atividade maiores que 1 ($\gamma_i > 1$), indicando que as interações entre moléculas iguais são mais favoráveis do que as interações entre as espécies diferentes. Percebe-se com isso que a uma determinada composição de i , o sistema apresenta pressões de bolha maiores do que a pressão do caso ideal. De forma inversa, identifica-se que em sistemas com desvios negativos da

idealidade as substâncias apresentam coeficientes de atividade menores que 1 ($\gamma_i < 1$). Este comportamento é resultado de interações favoráveis entre os componentes em mistura, acarretando pressões de bolha menores que as previstas pela lei de Raoult (KORETSKY, 2012).

2.3 Determinação experimental de ELV

Existem basicamente os métodos estáticos e dinâmicos, para a obtenção de dados de ELV, e dentre eles podem ser citadas as técnicas: isotecnoscopia, termogravimetria, calorimetria, ebuliometria e higrometria. Neste trabalho será apresentada a técnica higrométrica, que foi a empregada na determinação do ELV de líquidos iônicos com a água. Também será explorada nesta seção a técnica de cromatografia gasosa inversa, utilizada para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) de solventes orgânicos em LIs. O IDAC representa uma condição limite de equilíbrio líquido-vapor, quando o solvente está em quantidade mínima.

2.3.1 Técnica Higrométrica

A medida do equilíbrio líquido-vapor através de higrômetros consiste em equilibrar a água livre da amostra com o ambiente de uma câmara fechada. A resposta é obtida em termos da umidade relativa atingida na condição de equilíbrio. Por definição, a umidade relativa corresponde à razão entre a pressão parcial da água em uma determinada temperatura e a pressão de saturação da água pura nessa mesma condição (CALVERT, 1990). A relação entre a umidade relativa de uma amostra e a propriedade termodinâmica atividade de água (a_w) é apresentada a seguir.

A atividade (a) é uma propriedade termodinâmica definida como (LEHMANN et al., 1996):

$$a = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^o}{RT}\right) \quad (2.23)$$

Para um sistema aquoso, a relação entre a Equação 2.23 e a Equação 2.5, define a atividade da água (a_w) como o quociente entre a fugacidade de uma substância em

mistura e a fugacidade da substância pura na mesma temperatura, escrita como:

$$a_w = \left(\frac{\hat{f}_w}{f_w} \right)_T \quad (2.24)$$

Expressando a fugacidade da água em uma mistura multicomponente pela Equação 2.14, tem-se que $\hat{f}_w = x_w \gamma_w f_w$, que substituído na Equação 2.24 resulta em:

$$a_w = \frac{x_w \gamma_w f_w}{f_w} = x_w \gamma_w \quad (2.25)$$

onde x_w é a fração molar da água na fase líquida e γ_w é o coeficiente de atividade da água nesta solução.

Considerando que: *i*) no sistema aquoso em estudo a água é o único composto que se divide entre fases líquida e vapor, ou seja, que os demais componentes da mistura apresentam pressão de vapor negligenciável (logo, $y_w = 1$); e *ii*) que a pressão e a temperatura do equilíbrio são baixas permitindo o uso da Lei de Raoult Modificada, tem-se:

$$P_w = x_w \gamma_w P_w^{sat} \quad (2.26)$$

onde, P_w é a pressão do sistema e P_w^{sat} é a pressão de saturação da água pura.

Para o cálculo da pressão de saturação da água (P_w^{sat}), utiliza-se correlações de pressão de vapor. Existem diversas delas com parâmetros disponíveis na literatura, como por exemplo equação de Antoine, DIPPR e Wagner. Neste trabalho optou-se por utilizar a correlação KDB (*Korea thermophysical properties Data Bank*), em que os parâmetros podem ser encontrados no site *CHERIC (Chemical Engineering and Materials Research Information Center)* (CHERIC, 2019). A escolha ocorreu devido ao amplo intervalo de temperatura que a equação cobre com o mesmo conjunto de parâmetros, o qual coincidiu com a faixa utilizada nas análises. Além disso, esta correlação já está implementada no pacote termodinâmico *JCOSMO*, utilizado neste trabalho para cálculos de equilíbrio de fases com o modelo *COSMO-SAC*.

Por fim, rearranjando a Equação 2.26 de acordo com a Equação 2.25, é possível perceber a relação direta entre a atividade de água e a umidade relativa do sistema:

$$a_w = x_w \gamma_w = \frac{P_w}{P_w^{sat}} \quad (2.27)$$

e relacioná-las com o coeficiente de atividade γ_w . Uma das vantagens da utilização dessa metodologia é que consiste de uma análise não destrutiva, visto que ao final do processo é possível recuperar a amostra de interesse, por meio da remoção da água. Além disso, permite a realização de medidas dentro de toda composição finita, considerando, apenas as especificidades de cada equipamento, que conta uma faixa de calibração recomendada. E uma particularidade dessa técnica é que necessariamente as medidas de equilíbrio serão executadas com misturas aquosas e em conjunto com um solvente não volátil, exemplo líquidos iônicos.

A técnica higrométrica se assemelha ao método isopiéstico, o qual também é aplicável apenas para misturas que contenham um único componente volátil. A diferença é que esse último método não utiliza um equipamento propriamente dito, mas sim um recipiente hermético fechado, estilo dessecador, onde os componentes entram equilíbrio, e a composição é controlada de forma gravimétrica. Uma solução de referência é utilizada para estudar a amostra de interesse (componente não volátil), e a pressão de vapor saturado da amostra é baseado na pressão de vapor da solução de referência (BARELA; BUCHOWSKI, 1988).

A propriedade a_w é muito importante para a indústria de alimentos, uma vez que fornece informações referentes à água livre na amostra, que está associada a disponibilidade de água para reações químicas, físicas e microbiológicas de um alimento (ABRAMOVIČ; KLOFUTAR, 2006; STAUDT et al., 2013). A partir disso pode-se estimar a vida de prateleira do produto, que é fortemente influenciada pelo teor de água livre presente no alimento.

A atividade de água apresenta um valor entre 0 e 1. Pelo fato dos LIs estudados apresentarem pressão de vapor negligenciável, esse método pode ser aplicado para a mistura H₂O-LI, visto que a pressão de equilíbrio do sistema, será a própria pressão da água. Para fins de exemplificação, uma representação esquemática do equilíbrio líquido-vapor, a uma dada temperatura, entre água e líquido iônico, está apresentado na Figura 2.5. O diagrama de equilíbrio representa a condição isotérmica, onde dados de $P - x - y$ são exibidos. Observa-se que, pelo fato do LI apresentar pressão de vapor negligenciável, na fase vapor encontra-se apenas a água pura, logo $y_w = 1$.

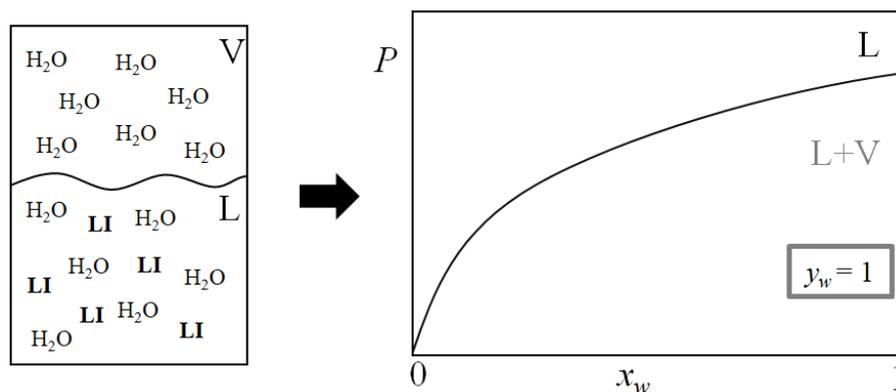


Figura 2.5: Representação do equilíbrio líquido-vapor em uma dada temperatura da mistura de água (H₂O) e líquido iônico (LI) e o seu diagrama de fases correspondente. Fonte: o autor.

2.3.2 Cromatografia Gasosa Inversa

A cromatografia gasosa inversa (IGC) é uma das técnicas utilizadas para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC). O IDAC é medido na condição de equilíbrio líquido-vapor, onde em uma mistura binária, um dos componentes está em quantidade mínima. A técnica IGC utiliza a cromatografia não como um método de separação, como é comumente empregada, mas com enfoque principal na fase estacionária, no recheio da coluna cromatográfica. Essa técnica foi proposta inicialmente por James e Martin (1952), e a partir deste trabalho outros pesquisadores perceberam que ela é conveniente para substâncias que apresentam dificuldade de serem estudadas na fase vapor, como por exemplo os líquidos iônicos e os polímeros. Hoje em dia, essa é uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de IDAC de LIs (MUTELET et al., 2014; MARCINIAK; WLAZŁO, 2018; ZHANG, 2018; MARCINKOWSKI et al., 2020).

A fase estacionária (recheio da coluna) é a fase líquida do processo, a qual consiste de um suporte sólido inerte, revestido por uma fina camada do líquido iônico de interesse. Existem diversos materiais empregados como suporte inerte, sendo que os mais difundidos e que apresentam melhor desempenho são aqueles oriundos da terra diatomácea. Um exemplo são os da família Chromosorb®. Dentro dessa família, encontra-se uma variedade de tipos de chromosorb, os quais dispõem de diferentes

características, principalmente em relação a área superficial e ao máximo de fase estacionária líquida permitida no recheio, com a finalidade de evitar efeitos de adsorção. Entre os mais comuns, estão o Chromosorb P com uma área superficial estimada em $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e com relação entre massa de LI e suporte recomendada de 30 %, o Chromosorb W com $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial e relação LI-suporte indicada de 15 % e o Chromosorb G com área superficial de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 5 % de carga (MCNAIR et al., 2019).

A fase móvel é a fase vapor do sistema e corresponde ao soluto injetado. Este soluto possui propriedades físico-químicas conhecidas e vaporiza no momento da injeção, em conjunto com o gás de arraste selecionado para a análise. Cabe mencionar aqui que o soluto do processo geralmente corresponde a solventes orgânicos mas são assim chamados pelo fato de serem injetados em quantidade mínima.

Em uma análise de IGC deseja-se observar o equilíbrio entre as fases líquida, composta pelo LI, e a vapor, solvente. Para tal, uma quantidade mínima do soluto é injetada, e com o auxílio de um gás de arraste percorre pela coluna. A representação do interior de uma coluna cromatográfica, assim como a representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) estabelecido na análise são mostrados na Figura 2.6. O tempo de retenção, ou seja, o tempo que a fase móvel leva para passar pela coluna, é utilizado para determinar o grau das interações entre o LI e o soluto. Os tempos de retenção dos solutos observados são da ordem de minutos, podendo chegar a horas, dependendo da interação entre as fases móvel e estacionária.

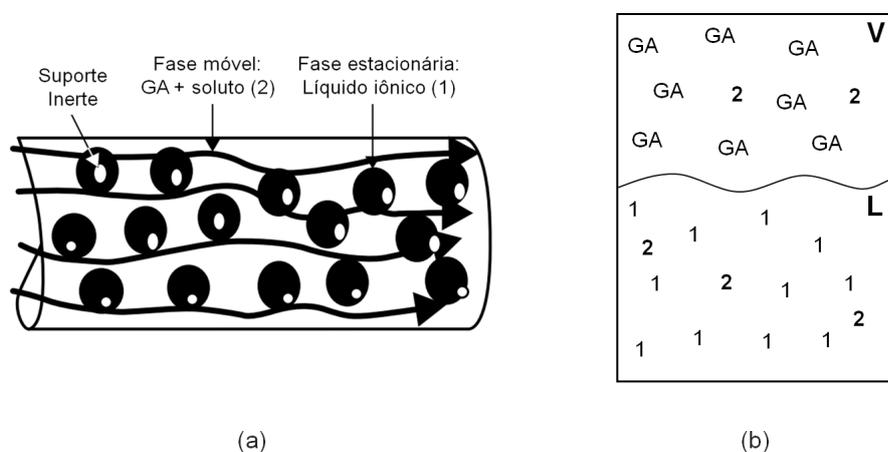


Figura 2.6: (a) Representação da coluna cromatográfica empacotada e (b) do equilíbrio líquido-vapor estabelecido no interior da coluna (GA: gás de arraste). Fonte: o autor.

A técnica IGC possibilita o estudo de substâncias que apresentam pressão de vapor negligenciável, como é o caso dos líquidos iônicos e polímeros, por meio da cromatografia gasosa. Pode ser apontado como limitação da técnica, o estudo com substâncias que exibem grande afinidade com o recheio cromatográfico, visto que consistirá de uma análise que pode chegar a durar horas, em função da interação entre as substâncias, e por consequência apresentar picos largos. Além disso, é importante estar atento com a estabilidade da fase estacionária, em função da variação da temperatura. Dado que os líquidos iônicos apresentam diferentes temperaturas de degradação, e é indispensável que a massa do recheio permaneça constante durante todas as análises.

Para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita a partir de dados da cromatografia gasosa inversa, parte-se do conceito básico de coeficiente de partição (k_i) e do equacionamento de ELV. O coeficiente de partição k_i é definido como:

$$k_i = \frac{C_i^L}{C_i^V} \quad (2.28)$$

onde, C_i^L e C_i^V são as concentrações do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente. Estas concentrações podem ser calculadas pela razão entre o número de mols de i e o volume de cada uma das fases. Assim, a Equação 2.28 pode ser reescrita em função destas variáveis:

$$k_i = \frac{n_i^L/V^L}{n_i^V/V^V} \quad (2.29)$$

e a velocidade com que o soluto i atravessa a coluna pode ser calculada por (PECSAR; MARTIN, 1966):

$$U_i = U_j \frac{n_i^V}{n_i} \quad (2.30)$$

onde n_i é o número de mols total de i , calculado através do somatório do número de mols de i na fase líquida e na fase vapor:

$$n_i = n_i^V + n_i^L \quad (2.31)$$

A velocidade do componente não retido (U_j), ou seja, do gás de arraste, é obtida em função de parâmetros da coluna e da análise:

$$U_j = \frac{Q}{V^V/L} \quad (2.32)$$

onde Q é a vazão do gás de arraste, V^V é o volume da fase vapor e L , o comprimento da coluna. Substituindo as Equações 2.31 e 2.32, na Equação 2.30 tem-se que:

$$U_i = \frac{Q}{V^V L} \frac{n_i^V}{(n_i^V + n_i^L)} \quad (2.33)$$

e combinando esta expressão com a Equação 2.29, através de n_i^L , obtém-se uma relação entre o coeficiente de partição k_i e a velocidade do soluto na coluna:

$$U_i = \frac{Q}{(V^V + k_i V^L)/L} \quad (2.34)$$

Alternativamente, a velocidade do soluto pode ser obtida em função do volume de retenção V_N^* , que é o produto entre o tempo que o soluto leva para atravessar a coluna (t_R) e a vazão do gás de arraste, $V_N^* = Qt_R$, resultando em uma expressão similar à Equação 2.32:

$$U_i = \frac{Q}{V_N^*/L} \quad (2.35)$$

Comparando as Equações 2.34 e 2.35, a seguinte relação é obtida:

$$V_N^* = V^V + k_i V^L \quad (2.36)$$

A fim de se obter um volume de retenção (V_N) que não dependa de parâmetros de construção da coluna cromatográfica, uma substância que não tem afinidade com o recheio é injetada juntamente com o soluto em estudo. Com o tempo que esta substância não retida leva para atravessar a coluna, chamado de "tempo morto" (t_m), é possível obter um tempo de retenção corrigido, dado por:

$$V_N = Q(t_R - t_m) = Qt_R - Qt_m = V_N^* - V^V \quad (2.37)$$

Finalmente, fazendo uma analogia entre as Equações 2.36 e 2.37 é possível relacionar o coeficiente de partição k_i a uma variável medida na análise cromatográfica (V_N):

$$V_N = k_i V^L \quad (2.38)$$

Para a obtenção do coeficiente de atividade em diluição infinita, propriedade termodinâmica de interesse, os dados cromatográficos são relacionados com o equationamento do equilíbrio líquido-vapor. Parte-se de que as concentrações do soluto i

em ambas as fases podem ser definidas levando em consideração a sua fração molar na fase líquida (x_i) e na fase vapor (y_i):

$$C_i^L = \frac{x_i n^L}{V^L} \quad C_i^V = \frac{y_i n^V}{V^V} \quad (2.39)$$

Substituindo as Equações 2.39 na Equação 2.28, a seguinte expressão é obtida:

$$k_i = \frac{x_i n^L V^V}{y_i n^V V^L} \quad (2.40)$$

Reescrevendo o equacionamento de equilíbrio líquido-vapor, apresentado na Equação 2.21, em termos do quociente $\frac{x_i}{y_i}$, tem-se:

$$\frac{x_i}{y_i} = \frac{P \hat{\phi}_i^V}{\gamma_i f_i} \quad (2.41)$$

e substituindo a Equação 2.41 na Equação 2.40, é possível obter uma equação genérica para o coeficiente de atividade (γ_i) escrito em função de propriedades termodinâmicas e de parâmetros da cromatografia gasosa inversa:

$$\gamma_i = \frac{n^L V^V P \hat{\phi}_i^V}{n^V f_i V^L} \quad (2.42)$$

Partindo da Equação 2.42 é necessário a realização de algumas considerações para a determinação das variáveis V^V , f_i e $\hat{\phi}_i^V$. A primeira consideração muito comum na literatura é de que a fase vapor é um gás real e que seu comportamento é bem descrito pela equação de estado do virial truncada no segundo termo:

$$PV^V = n^V (RT + BP) \quad (2.43)$$

onde, B é o segundo coeficiente virial. Utilizando a regra de mistura clássica para estimar o B da mistura gasosa composta pelo gás de arraste (j) e pelo soluto injetado em quantidade mínima (i), tem-se

$$B = y_i^2 B_{ii} + 2y_i y_j B_{ij} + y_j^2 B_{jj} \quad (2.44)$$

onde, B_{ii} e B_{jj} são os segundos coeficientes do virial dos componentes i e j puros e B_{ij} é o segundo coeficiente viral cruzado.

Por fim, utilizando a equação de estado e a regra de mistura apresentadas, o coeficiente de fugacidade do soluto da fase vapor ($\hat{\phi}_i^V$), é escrito como

$$\hat{\phi}_i^V = \exp \left[\frac{P[B_{ii} - (1 - y_i)^2(B_{ii} - 2B_{ij} + B)]}{RT} \right] \quad (2.45)$$

A fugacidade do componente i puro (f_i) é calculada através da Equação 2.15, que leva em consideração a correção de Poynting, utilizada quando se trabalha em altas pressões. O coeficiente de fugacidade de i na condição de saturação (ϕ_i^{sat}), encontrado na equação mencionada, também é calculado através da equação de estado do virial, aplicada a i puro, de acordo com a seguinte expressão:

$$\phi_i^{sat} = \exp \frac{B_{ii}P_i^{sat}}{RT} \quad (2.46)$$

Assim, substituindo a Equação 2.46 na Equação 2.15, obtêm-se a expressão final para o cálculo da fugacidade do soluto puro:

$$f_i = P_i^{sat} \exp \frac{B_{ii}P_i^{sat} + v_i^l(P - P_i^{sat})}{RT} \quad (2.47)$$

Substituindo as expressões para f_i (Equação 2.47), V^V (Equação 2.43) e $\hat{\phi}_i^V$ (Equação 2.45), na Equação 2.42, e aplicando o limite em que o soluto i está em diluição infinita, obtêm-se a equação para o cálculo do logaritmo do IDAC. A expressão final do coeficiente de atividade em diluição infinita da espécie i no líquido iônico ($\ln \gamma_{i,LI}^\infty$), é dada por:

$$\ln \gamma_{i,LI}^\infty = \ln \left(\frac{n_{LI}RT}{V_N P_i^{sat}} \right) - \frac{B_{ii} - v_i^0}{RT} P_i^{sat} + \frac{2B_{ij} - v_i^0}{RT} J_2^3 P_0 \quad (2.48)$$

onde, P_0 é a pressão de saída do cromatógrafo e J_2^3 é o fator de correção da compressibilidade de James-Martin. Este fator é utilizado para corrigir a variação da pressão ao longo da coluna cromatográfica e é calculado em função da pressão de saída P_0 , pressão atmosférica, e da pressão de entrada (P_i) (JAMES; MARTIN, 1952):

$$J_2^3 = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right] \quad (2.49)$$

Os valores de B_{ii} , B_{ij} e v_i^l são obtidos em bancos de dados ou através de correlações. A equação de McGlashan é comumente utilizada para o cálculo do segundo coeficiente de virial (B_{ii}) (MCGLASHAN; POTTER, 1962), enquanto que a correlação de Tsonopoulos, é aplicada para o cálculo do segundo coeficiente de virial cruzado (B_{ij}). Os dados coletados e os valores calculados para essas propriedades, utilizados aqui neste trabalho, podem ser encontrados no Apêndice B. Estas equações foram escolhidas a fim de manter as mesmas fontes para estas propriedades utilizadas na maioria

dos trabalhos que determinaram o coeficiente de atividade em diluição infinita de solventes em líquidos iônicos (ZHANG et al., 2007; REVELLI et al., 2009; YAN et al., 2010; AYAD et al., 2015; MARCINKOWSKI et al., 2020).

Por fim, a vazão do gás de arraste (Q) presente na Equação 2.37, é avaliada com um medidor de vazão nas condições de temperatura e pressão ambiente, $Q(Ta, Pa)$. Com isso, a fórmula final para o cálculo volume de retenção V_N é dada pela seguinte expressão:

$$k_i V^L = V_N = Q(Ta, Pa)(t_R - t_m) \frac{T}{T_{amb}} J_2^3 \quad (2.50)$$

onde, t_R é o tempo de retenção do soluto na coluna, t_m é o tempo que uma substância de referência leva para passar pela coluna cromatográfica, T é a temperatura de análise, T_{amb} é a temperatura ambiente, e $Q(Ta, Pa)$ é a vazão do gás de arraste medida com o medidor de vazão.

Para o cálculo do IDAC, deseja-se que a retenção do soluto ocorra exclusivamente pela interação com o LI, presente no recheio, por efeitos de equilíbrio líquido-vapor. Porém, em alguns casos, a retenção pode ocorrer também por causa de interações de adsorção, que leva em consideração tanto a relação entre a superfície do líquido com o soluto, como entre o suporte inerte, mal recoberto, e o soluto. Sendo assim, é necessário avaliar se a contribuição da adsorção é relevante no tempo de retenção para cada soluto analisado.

2.3.2.1 Mecanismos de retenção na CGI

A retenção na cromatografia gasosa inversa pode ser um processo complexo, envolvendo a partição do soluto no vapor com a fase estacionária líquida, caracterizada pelo equilíbrio líquido-vapor, e uma adsorção interfacial do soluto tanto na superfície do suporte como na superfície da fase estacionária líquida. Um modelo de retenção que abrange essas contribuições é dado por (POOLE et al., 1994; MUTELET; JAUBERT, 2006; MARCINIAK; WLAZŁO, 2018):

$$V_N = V^L k_L + A_{GL} k_{GL} + A_{LS} k_{GLS} \quad (2.51)$$

onde, V_N é o volume de retenção por grama de recheio, V^L é o volume da fase líquida estacionária por grama de recheio, k_L é o coeficiente de partição do equilíbrio líquido-

vapor, A_{GL} é a área interfacial líquido-vapor por grama de recheio, k_{GL} é o coeficiente de adsorção na interface líquido-vapor, A_{LS} é a área interfacial sólido-vapor por grama de recheio e k_{GLS} é o coeficiente de adsorção na superfície do suporte.

Uma forma comum de simplificação da Equação 2.51 envolve a divisão de ambos os lados por V_L :

$$\frac{V_N}{V^L} = k_L + \frac{A_{GL}k_{GL} + A_{LS}k_{GLS}}{V^L} \quad (2.52)$$

fazendo com que um termo isolado para o coeficiente de partição gás-líquido (k_L) seja obtido, independente das contribuições de adsorção. De acordo com a Equação 2.52 a determinação experimental de k_L é possível com a confecção de pelo menos três colunas cromatográficas com diferentes proporções entre suporte inerte e líquido iônico. Extrapolando os dados de V_N/V^L versus $1/V^L$ para $1/V^L = 0$, o coeficiente de partição gás-líquido, k_L , é obtido através do coeficiente linear da reta, isoladamente das contribuições dos fenômenos de adsorção que podem acontecer concomitantemente. As contribuições da retenção por adsorção variam conforme o par soluto e líquido iônico estudado. Para fases estacionárias polares, como é o caso dos LIs, essa parcela pode ser significativa devendo sempre ser avaliada (REVELLI et al., 2009).

Uma vez obtido o coeficiente de partição (k_L), independente dos efeitos de retenção por adsorção, o IDAC da substância i no LI pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\gamma_{i,LI}^{\infty} = \frac{RT\rho_{LI}}{M_{LI}k_L P_i^{sat}} \quad (2.53)$$

onde, ρ_{LI} e M_{LI} correspondem à massa específica e à massa molar do líquido iônico, respectivamente.

2.4 Modelos de Gibbs em excesso

Nesta seção serão apresentados os modelos de Gibbs em excesso utilizados neste trabalho, e também alguns que serviram de base para outros modelos mais robustos. Tanto modelos não preditivos como modelos preditivos foram aplicados a soluções contendo LIs. Os modelos não preditivos são aqueles que fazem uso direto dos dados experimentais, ou seja, são úteis para correlacionar dados determinados experimentalmente através da estimação de parâmetros de interação. Desta categoria, serão apre-

sentados os modelos NRTL e UNIQUAC. Já os modelos preditivos são muito utilizados quando se quer estudar o comportamento de algum sistema e os dados experimentais são escassos ou inexistentes. Em outras palavras, são modelos capazes de representar misturas que não tem dados experimentais disponíveis, uma vez que seu equacionamento possui uma base teórica mais robusta. Esse trabalho irá abordar os modelos UNIFAC e COSMO-SAC.

2.4.1 NRTL

O modelo NRTL (do inglês, *Non Random, Two-Liquids*) foi proposto por Renon e Prausnitz (1968) e é capaz de descrever além do equilíbrio líquido-vapor, o equilíbrio líquido-líquido de sistemas. Pode ser utilizado para representar uma mistura multi-componente de N espécies e sua expressão para o Gibbs em excesso é dada por:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (2.54)$$

O parâmetro G_{ji} pode ser calculado através das seguintes expressões:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \tau_{ji}) \quad (2.55a)$$

$$\tau_{ji} = \frac{b_{ji}}{RT} \quad (2.55b)$$

onde α representa a não randomicidade do sistema. $\alpha = 0$ indica que a mistura é totalmente randômica, mas em geral este parâmetro assume valores entre 0,2 e 0,5. b_{ji} representam a interação entre pares de moléculas j e i . Enquanto o valor de α costuma ser fixado, valores para b_{ji} são estimado com base na correlação de dados experimentais.

Aplicando a relação entre o Gibbs parcial molar em excesso e coeficiente de atividade (Equação 2.17), obtêm-se as expressões para os coeficientes de atividade γ_i de cada componente na mistura. Para uma mistura binária, as expressões para os coeficientes de atividade são (POLING et al., 2001):

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.56a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.56b)$$

De acordo com a Equação 2.55b, é possível estimar os parâmetros de interação com dependência da temperatura. Para este trabalho, utilizou-se a formulação $\tau_{ji} = b_{ji}/T$, fazendo com que τ_{ji} apresente um decaimento com a temperatura.

2.4.2 Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asichemical) é baseado na teoria da composição local, que diz que o ambiente local de uma molécula em solução pode ser utilizado para o cálculo das probabilidades de configurações moleculares na mistura como um todo. O modelo UNIQUAC considera que a energia de Gibbs de excesso de um sistema é dividida em duas contribuições, combinatorial e residual (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975):

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{comb}^E}{RT} + \frac{g_{res}^E}{RT} \quad (2.57)$$

onde a parcela combinatorial considera a diferença de tamanho e forma das substâncias de uma mistura, enquanto a parcela residual contempla as energias de interação entre as moléculas.

Para uma mistura de N componentes, as duas contribuições são dadas pelas seguintes expressões:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.58a)$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i q_i \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} \quad (2.58b)$$

em que x_i é a fração molar do componente i , z é o número de coordenação, geralmente definido como 10, ϕ_i e θ_i são as frações de volume e área da espécie i na mistura, respectivamente, calculadas da seguinte maneira:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.59a)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.59b)$$

onde, r e q são os parâmetros associados ao volume e a área superficial, respectivamente, das espécies i e j . Esses parâmetros vêm de informações a respeito da estrutura molecular das espécies envolvidas. Os parâmetros ajustáveis do modelo UNIQUAC são τ_{ji} e τ_{ij} , que estão relacionados com a energia de interação entre as espécies j e i (par de moléculas), expressos em função de u_{ji} e u_{ij} :

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad \text{e} \quad \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) \quad (2.60)$$

A partir da expressão para o Gibbs em excesso, as equações para o cálculo dos coeficientes de atividade são obtidas e, para um sistema binário, são dadas por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \\ + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \end{aligned} \quad (2.61a)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \\ + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \end{aligned} \quad (2.61b)$$

onde l é calculado como:

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad \text{e} \quad l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (2.62)$$

Apesar de parecer complexo, devido ao número de equações, a resolução desse modelo se dá em função de dois parâmetros ajustáveis por par de componente ($u_{ji} - u_{ii}$) e ($u_{ij} - u_{jj}$). Então, embora o UNIQUAC tenha uma boa base teórica e um equacionamento elaborado, ele ainda é um modelo que necessita parâmetros empíricos para cada par de componentes de mistura e dados experimentais para a correlação dos mesmos.

2.4.3 Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*), desenvolvido por Fredenslund et al. (1975), segue a metodologia do modelo ASOG (*Analytical-Solution-of-Groups*) de Derr e Deal (1969) e se baseia na teoria apresentada no modelo

UNQUAC. O principal ponto que diferencia esses modelos é que, no UNIFAC, ambos os termos residual e combinatorial são calculados por contribuição de grupos. Isto quer dizer que as moléculas não são consideradas inteiras, mas sim formadas por pedaços menores: os quais são chamados de grupos. A exceção são moléculas muito pequenas, que não permitem divisões, como o caso da água (H_2O) e metanol (CH_3OH), entre outros. Para exemplificar a teoria de contribuição de grupos, na Figura 2.7 estão apresentados os grupos funcionais que compõe as moléculas de acetona e tolueno.

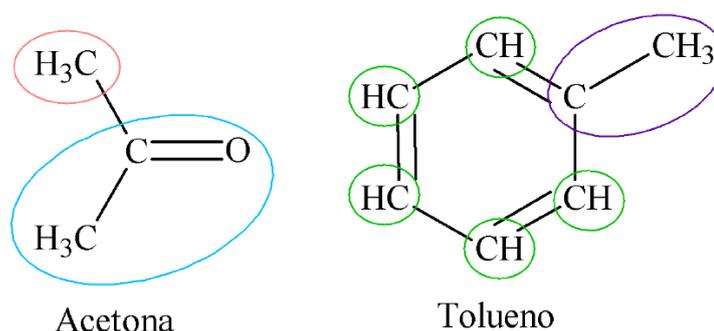


Figura 2.7: Representação conforme os grupos funcionais do modelo UNIFAC das moléculas de acetona e tolueno. Fonte: Adaptado de Prausnitz et al. (1999).

Observa-se então, que ambas as moléculas são formadas por dois grupos funcionais em cada uma delas, e neste caso, são grupos funcionais distintos. As interações do modelo são calculadas entre cada par desses quatro grupos funcionais. Para a estimação desses parâmetros, são necessários dados experimentais de propriedades termodinâmicas, entretanto, uma vez determinados, independente da substância utilizada, eles poderiam ser aplicados para o cálculo do coeficiente de atividade de qualquer outra espécie em mistura que seja constituída por esses mesmos grupos. Este fato torna os modelos baseados na teoria de contribuição de grupos bastante atrativos.

O equacionamento do UNIFAC é bastante semelhante ao do UNQUAC, a diferença é que agora os parâmetros de interação do modelo são referente aos grupos funcionais que compõem a mistura, e não mais das substâncias propriamente ditas. No modelo UNIFAC o coeficiente de atividade também é calculado a partir do somatório das contribuições combinatorial e residual, dependente da área, volume e da interação entre os grupos funcionais que constituem a mistura (POLING et al., 2001).

Através do modelo UNIFAC em sua forma original, resultados satisfatórios são obtidos quando se calcula o equilíbrio líquido-vapor (ELV). No entanto, quando se trata da predição de coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC), este modelo não se mostra tão efetivo (GMEHLING et al., 1993). Assim, modificações baseadas no modelo UNIFAC original foram propostas, visando a melhoria na predição do equilíbrio de fases e também a extensão do modelo a uma quantidade maior de grupos funcionais.

Entre outros modelos baseados no UNIFAC original, Weidlich e Gmehling (1987) publicaram a versão UNIFAC (Dortmund). Dentre as modificações apresentadas, destacam-se a utilização dos parâmetros de volume e área superficial de van der Waals, e a extensão do ajuste dos parâmetros de interação de grupos funcionais para a inclusão dos IDAC, ELV, e entalpia de excesso. Jakob et al. (2006) apresentaram alguns pontos para melhor descrever os sistemas assimétricos, como por exemplo, uma mudança empírica na equação da contribuição combinatorial, que leva em consideração o volume e área superficial da espécie. Esse modelo modificado já vem sendo muito utilizado para líquidos iônicos (KATO; GMEHLING, 2005; NEBIG; GMEHLING, 2010; NEBIG; GMEHLING, 2011; HECTOR; GMEHLING, 2014; BAHADUR et al., 2015). Uma matriz atualizada dos parâmetros disponíveis do UNIFAC (Do) para líquidos iônicos está apresentada na Figura 2.8.

Apesar desses modelos serem bastante atrativos pelo caráter semi-preditivo, modelos de contribuição de grupos ainda possuem algumas limitações. Como por exemplo, necessitam de grandes conjuntos de dados experimentais para a estimação dos parâmetros de interação binária entre grupos funcionais, e não podem ser aplicados para novas substâncias, as quais apresentam estrutura com grupos ainda não parametrizados. Note-se na Figura 2.8 que os parâmetros de interação dos líquidos iônicos entre si estão indisponíveis para praticamente todos os pares. Além disso, estão disponíveis parâmetros de interação dos LIs com apenas 9 grupos funcionais, de um total de 95 presentes na listagem do UNIFAC (Do) de Constantinescu e Gmehling (2016). Assim, uma alternativa a esses modelos, são aqueles modelos baseados na teoria COSMO, como o COSMO-RS e o COSMO-SAC.

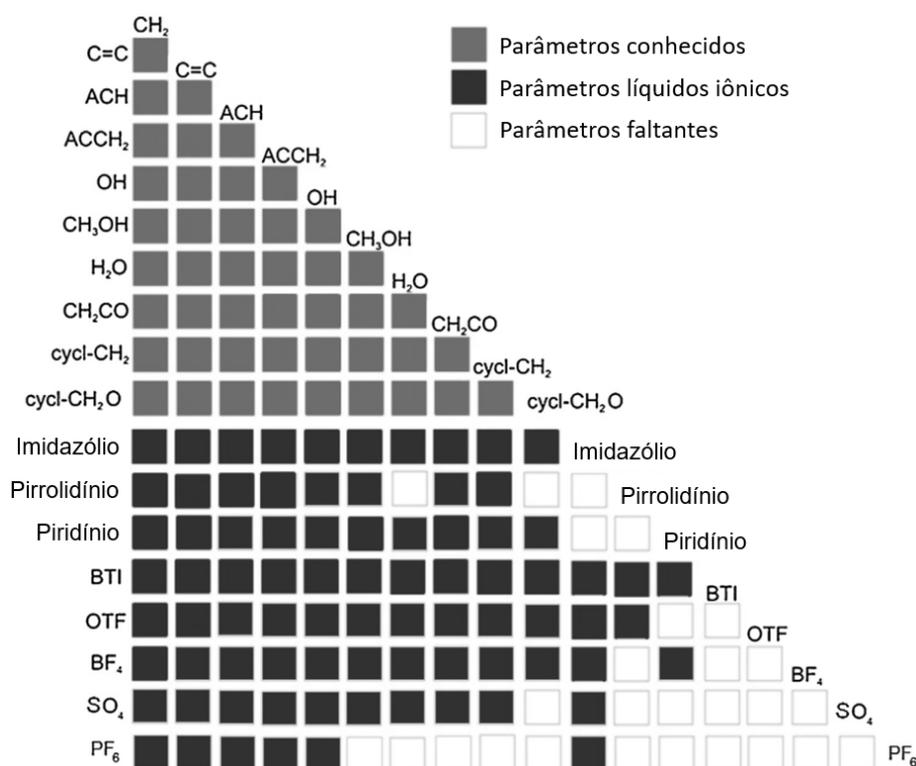


Figura 2.8: Matriz de parâmetros do UNIFAC (Do) para líquidos iônicos. Fonte: Adaptado de Hector e Gmehling (2014).

2.4.4 COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC (*COnductor-like Screening MOdel - Segment Activity Coefficient*), apresentado originalmente por Lin e Sandler (2002), é uma variação do modelo COSMO-RS (*COnductor-like Screening MOdel - Real Solvent*) proposto por Klamt (1995). Modelos do tipo COSMO são considerados (quase) totalmente preditivos, exceto pelo fato de que alguns parâmetros universais são ajustados. No entanto, uma vez determinados, estes parâmetros são válidos para todas as espécies e independeriam de dados experimentais adicionais.

Os modelos baseados na teoria COSMO (*COnductor-like Screening MOdel*) (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993) são fundamentados no fenômeno de solvatação das moléculas em um condutor perfeito, para então prever o comportamento dessa molécula em uma mistura. Nestes modelos, para a obtenção do γ_i de uma molécula é necessário que esta receba uma blindagem quando dentro de um solvente ideal. Assim, quando uma molécula é disposta dentro de uma cavidade imersa em um condutor

perfeito, o campo elétrico deve ser nulo e, para que isso aconteça, uma carga induzida surge na superfície dessa cavidade a fim de anular a carga induzida pela molécula naquela região. Para um melhor entendimento, a Figura 2.9 mostra uma representação tridimensional da superfície de cargas induzidas das moléculas de água e acetona, obtidas após cálculos utilizando a teoria COSMO.

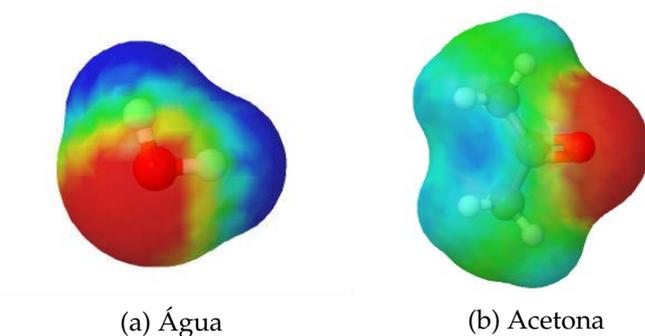


Figura 2.9: Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água e acetona. Fonte: o autor.

Nas superfícies apresentadas na Figura 2.9 as regiões em vermelho representam densidades de carga induzida positivas, uma vez que o oxigênio de alta eletronegatividade atrai cargas positivas na superfície da cavidade em contato com o solvente. O oposto disso ocorre nas regiões em azul, que representam densidades de carga induzida negativas. Finalmente, as regiões esverdeadas descrevem as cargas induzidas neutras. Além da blindagem de cargas em volta da molécula, na metodologia proposta por Ferrarini et al. (2018), os cálculos COSMO são executados em conjunto com a otimização da estrutura molecular que fornece sua configuração de menor energia.

Da mesma maneira que os modelos UNIQUAC e UNIFAC, nos modelos do tipo COSMO o coeficiente de atividade de um componente em mistura é obtido pela soma das parcelas combinatorial e residual (LIN; SANDLER, 2002; SOARES, 2011). Neste trabalho, a contribuição combinatorial foi calculada utilizando apenas o termo de Flory-Huggins (SOARES, 2011):

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \phi_i + 1 - \phi_i \quad (2.63)$$

onde, $\phi_i = R_i / \sum_j R_j x_j$ é a fração volumétrica normalizada do componente i na mistura, x_j são frações molares e respectivos volumes de cavidade R_j do composto j .

A contribuição residual é calculada pela diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução, s , e para restaurar a carga em um líquido puro, i :

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{m \in i} \nu_m^i (\ln \Gamma_m^s - \ln \Gamma_m^i) \quad (2.64)$$

onde, $\nu_m^i = Q_m^i/Q_{eff}$ é o número de vezes que o segmento tipo m aparece na molécula i ; Q_m^i é a área da superfície do segmento m da molécula i ; Q_{eff} é a área de superfície do segmento padrão, sendo igual para todas as moléculas e é um dos parâmetros universais do modelo; e $\ln \Gamma_m^s$ e $\ln \Gamma_m^i$ são o logaritmo do coeficiente de atividade de um segmento m da superfície da molécula em solução e em líquido puro, respectivamente.

Os coeficientes de atividade dos segmentos são obtidos pela equação de “auto-consistência”:

$$\ln \Gamma_m^s = - \ln \left[\sum_{n \in s} \Theta_n^s \Gamma_n^s \Psi_{mn} \right] \quad (2.65a)$$

$$\ln \Gamma_m^i = - \ln \left[\sum_{n \in s} \Theta_n^i \Gamma_n^i \Psi_{mn} \right] \quad (2.65b)$$

onde $\Psi_{mn} = \exp(-\Delta W_{m,n}/RT)$; e as frações de área (ou probabilidade de encontrar um segmento) em uma mistura s (perfil- σ da mistura) e em um líquido puro i (perfil- σ do composto puro) são dados por:

$$\Theta_m^s = \frac{x_i Q_m^i}{\sum_j x_j Q_j^j} \quad (2.66a)$$

$$\Theta_m^i = \frac{Q_m^i}{q^i} \quad (2.66b)$$

onde, $q^i = \sum_{m \in i} Q_m^i$ é a área total da superfície da cavidade da molécula i .

Finalmente, para o cálculo da energia de interação para cada contato entre os segmentos m e n , pode ser utilizado mais de um princípio. Seguindo a formulação de Lin e Sandler (2002), a energia de interação é calculada em função das cargas dos segmentos σ_m e σ_n :

$$\Delta W_{m,n} = \left(\frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m - \sigma_n)^2 + E_{m,n}^{HB} \quad (2.67)$$

onde, $\alpha' = f_{pol}(0, 3Q_{eff}^{3/2}/\epsilon_0)$ é a constante de desajuste de carga; $\epsilon_0 = 2,395 \times 10^{-4} (e^2 \text{mol})/(\text{kcal}\text{\AA})$ é a permissividade do vácuo; f_{pol} é o fator de

polarização; $Q_{eff}^{3/2} = \pi r_{eff}^2$ é a área efetiva do segmento com seu respectivo raio efetivo (r_{eff}^2); σ_m e σ_n são as densidades de carga superficial aparente dos segmentos de comprimento m e n . $E_{m,n}^{HB}$ é um termo relacionando com a formação de ligação de hidrogênio, calculado da seguinte forma:

$$E_{m,n}^{HB} = c_{HB} \max [0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}] \min [0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (2.68)$$

onde, c_{HB} é a energia de ligação de hidrogênio (HB); σ_{acc} e σ_{don} são o maior e menor valores de σ_m e σ_n ; e σ_{HB} é o valor de corte de valor sigma da ligação de hidrogênio.

O coeficiente de atividade é calculado resolvendo a Equação 2.65a para a mistura e a Equação 2.65b para cada composto puro. As frações de área (ou probabilidade) Θ_m^i são também usualmente representadas através de gráficos chamados de *perfil-sigma*, que são obtidos por meio de cálculos COSMO e são necessários para calcular o γ_i . O perfil- σ de uma molécula é uma representação bidimensional da distribuição de densidades de carga induzidas na superfície de uma molécula, obtidos através de cálculos quânticos. A Figura 2.10 apresenta a relação entre o perfil- σ e a superfície de carga induzida das moléculas de água e acetona. No eixo horizontal são mostradas as densidades de carga das moléculas, normalmente variam entre -0,02 e 0,02 $e\text{\AA}^{-2}$, enquanto que no eixo vertical é exibido a área da molécula que possui aquela densidade de carga.

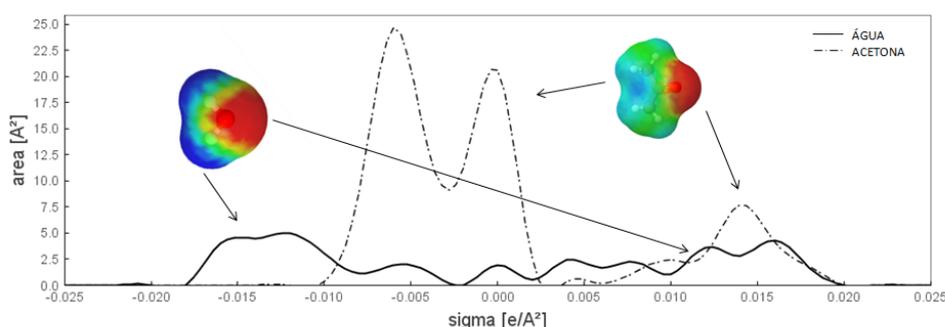


Figura 2.10: Relação entre o perfil- σ e a superfície de carga das moléculas de água e acetona. Fonte: o autor.

O UNIFAC e o COSMO-SAC se assemelham no sentido de que ambos modelos discretizam a molécula na etapa anterior ao cálculo do γ_i . No entanto, o UNIFAC

divide a molécula em grupos funcionais e calcula a interação entre esses grupos através de dados experimentais de propriedades termodinâmicas. Enquanto o COSMO-SAC discretiza a molécula em segmentos de carga e calcula a interação entre esses segmentos com base em teorias de termodinâmica estatística e mecânica quântica, fornecendo assim um forte caráter preditivo ao modelo de coeficiente de atividade. Hoje em dia, devido a necessidade de prever o comportamento de misturas, modelos do tipo COSMO já vêm sendo implementados em simuladores de processo, mesmo existindo limitação na acurácia das previsões quando comparados a dados experimentais, a fim de ganhar tempo na obtenção dos resultados (LIN; SANDLER, 2002).

Devido a grande variedade de novos líquidos iônicos, os modelos do tipo COSMO são uma interessante alternativa para obtenção de resultados a respeito do comportamento do LI em diferentes misturas com uma maior praticidade e agilidade. Assim, diversos pesquisadores tem despendido tempo para o estudo e aplicação desses modelos.

2.5 ELV de líquidos iônicos

Existem diversos trabalhos disponíveis na literatura que determinaram experimentalmente o equilíbrio líquido-vapor de sistemas com líquidos iônicos, ou então que mediram o coeficiente de atividade em diluição infinita de solventes nestes materiais. Além disso, alguns ainda correlacionaram esses dados experimentais com modelos termodinâmicos. A seguir, são apresentados alguns dos principais trabalhos que envolveram o uso dos líquidos iônicos, e assim influenciaram esta pesquisa de alguma forma, seja na determinação experimental, ou na aplicação de modelos de coeficiente de atividade.

Nakata et al. (2011) fizeram uso do método estático para a determinação experimental do ELV de sistemas envolvendo água e líquidos iônicos com o cátion imidazol. Além disso, os autores investigaram propriedades térmicas através da termogravimetria e da calorimetria, com o intuito de avaliar a possibilidade de uso dessas misturas como fluidos em tubos de calor. Foram identificados diferentes graus de desvio da idealidade dos sistemas estudados com base no coeficiente de atividade

da água calculado a partir da pressão de vapor. Os autores verificaram que o melhor sistema (LI + água) para tal aplicação foi água e trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM][TfO]), devido a sua alta temperatura de degradação, e a não formação de rachaduras em -40 °C devido a presença da fase líquida.

Revelli et al. (2009) através da técnica de IGC determinaram o coeficiente de atividade em diluição infinita (γ_i^∞) de compostos orgânicos no LI [BMIM][BF₄]. Ainda, avaliaram a contribuição dos mecanismos de retenção, partição e adsorção, dos solutos analisados no LI, através da obtenção do coeficiente de partição gás-líquido pela abordagem da regressão linear de V_N/V^L versus $1/V_L$. Foi verificado que os solutos polares foram retidos predominantemente por efeito do ELV, enquanto que as substâncias apolares, como é o caso dos *n*-alcanos, foram retidos também por adsorção interfacial. Com isso, valores muito maiores de IDAC foram observados para os compostos apolares quando calculados diretamente com o k_L , obtido independente das outras contribuições.

Khan et al. (2014) realizaram um estudo com líquidos iônicos com o cátion imidazol BMIM⁺, em que apenas o ânion foi variado. Determinaram a atividade da água, utilizando um higrômetro, e o coeficiente de atividade da água em diluição infinita (γ_w^∞), através da técnica IGC. Os autores, além da avaliação experimental, utilizaram também o modelo COSMO-RS para avaliar a interação dos LIs com água. Observaram que os valores de γ_w^∞ dos LIs analisados, em geral, aumentam com o aumento da temperatura, indicando que a interação entre a água e o LI se torna menos favorável. Somente para o sistema água-[BMIM][CF₃SO₃], que o oposto ocorreu, o aumento da temperatura resultou em valores menores de γ_w^∞ , demonstrando uma maior afinidade entre as substâncias. Em relação aos resultados obtidos com o COSMO-RS, percebeu-se que o modelo apresentou dificuldades em prever quantitativamente o coeficiente de atividade da água em diluição infinita, em que para todos os sistemas ele foi superestimado.

O modelo NRTL é amplamente utilizado para a correlação de dados de misturas com líquidos iônicos, principalmente pelo seu bom desempenho e fácil implementação. Kato et al. (2004) reportaram dados de ELV para 12 sistemas de líquidos iônicos e hidrocarbonetos, através de um aparato estático. Os dados experimentais de

ELV, IDAC e entalpia de excesso, foram correlacionados utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC, utilizando parâmetros de correlação dependentes com a temperatura. No modelo NRTL, o parâmetro de não randomicidade α foi fixado em 0,2, e no total quatro parâmetros de cada modelo foram estimados. Os desvios médios obtidos com os modelos NRTL e UNIQUAC, foram de 4,6 % e 4,8 % para VLE, 1,7 % e 1,9 % para IDAC, e 3,6 % e 3,2 % para entalpia de excesso (H^E). Os autores concluíram que ambos os modelos forneceram boa correlação com os dados experimentais.

Döker e Gmehling (2005) apresentaram os primeiros dados de ELV de sistemas ternários contendo líquidos iônicos, utilizando também um aparato estático. Os dados foram correlacionados com três modelos de γ_i , Wilson, NRTL e UNIQUAC. Os autores primeiramente correlacionaram os dados de sistemas binários, e depois os parâmetros de interação binária foram utilizados para investigar o comportamento de sistemas ternários. Para os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC, os erros obtidos para os sistemas binários foram 3,92 %, 1,45 % e 1,53 %, respectivamente. E utilizando os parâmetros estimados dos três modelos, para os sistemas ternários, os erros médios ficaram na ordem de 5,61 %, 7,22 % e 5,02 %.

Haghtalab e Paraj (2012), estudaram o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de misturas ternárias com líquidos iônicos e correlacionaram os dados utilizando três modelos de coeficiente de atividade: NRTL, UNIQUAC e NRTL-NRF (variação do NRTL). O parâmetro α foi fixado entre os valores de 0,05 e 0,5 durante a estimação para os modelos NRTL e NRTL-NRF. Todos os modelos correlacionaram bem os dados experimentais, sendo o UNIQUAC o modelo que forneceu os maiores desvios, 2,18 %, seguido do NRTL, 1,85 %, e apresentado o menor desvio NRTL-NRF, 1,05 %.

Os modelos baseados na teoria COSMO vêm sendo utilizados para estudar as interações de líquidos iônicos com diferentes solventes, para assim avaliar a aplicabilidade dos LIs em processos específicos. Jork et al. (2005) fizeram um estudo de otimização para selecionar líquidos iônicos para aplicação em processos de separação de sistemas líquidos, com base nos resultados preditivos do COSMO-RS, utilizando diferentes conformações de moléculas. Para isso, além do estudo teórico, determinaram experimentalmente dados de IDAC através da técnica IGC, e ELV de sistemas binários e ternários pelo método gravimétrico. Aspectos importantes foram levanta-

dos a respeito do uso de LIs em sistemas, de acordo com a seletividade calculada. As simulações mostraram que a influência das conformações dos solventes e dos LIs, dependem muito do tipo de equilíbrio de fases investigado. No entanto, cabe ressaltar aqui, que os dados de IDAC obtidos experimentalmente para a água em [BMIM][BF₄] nessa pesquisa, mostram inconsistências com dados de ELV na faixa finita encontrados na literatura (KIM et al., 2004; NAKATA et al., 2011). Enquanto o valor de IDAC reportado sugere desvios negativos da idealidade, os dados de ELV mostram desvios positivos da lei de Raoult.

Jiang et al. (2019), propuseram o uso da mistura trietilenoglicol (TEG) + LI para desidratação de gás natural. COSMO-RS foi utilizado para a seleção de um líquido iônico para a realização de experimentos de desidratação de gás. Entre os 210 LIs avaliados preliminarmente pelo modelo, o [BMIM][BF₄] foi o selecionado pela triagem do COSMO-RS, considerando fatores como solubilidade e estabilidade química. Os autores verificaram que a forte ligação de hidrogênio formada entre a molécula de H₂O e o ânion BF₄⁻ desempenha um papel fundamental na desidratação de gases. Após a seleção do LI, experimentos de solubilidade de CO₂ foram realizados com TEG e [BMIM][BF₄] puros, com misturas binárias TEG + [BMIM][BF₄] e com misturas ternárias TEG + [BMIM][BF₄] + H₂O. Os resultados experimentais foram comparados com os dados preditos pelo modelo UNIFAC-Lei, que é uma extensão do UNIFAC original. Com base na solubilidade, e também na simulação do processo de desidratação de CO₂ realizada no *software* Aspen Plus, verificou-se que o uso da mistura binária TEG + [BMIM][BF₄] como absorvente exibe um excelente desempenho na desidratação de CO₂, melhorando o desempenho no processo de separação, como também no consumo de energia.

Yang et al. (2010) aplicaram o modelo COSMO-SAC para cálculos de equilíbrio de fases de soluções que continham LIs, onde três diferentes métodos foram avaliados para descrever os líquidos iônicos, COSMO-SAC(molécula) baseado na molécula intacta, COSMO-SAC(íons) utilizando os íons separadamente, e COSMO-SAC(CA) em que se baseia em um par de íons, onde o perfil- σ do LI era obtido a partir da combinação dos perfis separados. Os autores verificaram que o modelo COSMO-SAC(CA) foi o que forneceu os resultados mais precisos. Lee e Lin (2015) utilizaram o modelo COSMO-SAC para a predição da solubilidade do gás dióxido de carbono (CO₂) em

líquidos iônicos. A capacidade e a seletividade de absorção de CO₂ foram calculadas a partir de dados de coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC). Os autores concluíram que o modelo COSMO-SAC é uma ótima ferramenta para o projeto e seleção de novos LIs como meio de captura de CO₂.

Khan et al. (2016) estudaram as interações de líquidos iônicos piridínio, piperidínio e o pirrolidínio com a água através da determinação experimental do coeficiente de atividade de água e do modelo preditivo COSMO-RS. Com base nos resultados obtidos, os autores perceberam que as interações água-LI são influenciadas pela aromaticidade do cátion, e LIs aromáticos interagem menos com a água. O modelo COSMO-RS apresentou consistência com os dados observados experimentalmente, sendo considerado uma excelente ferramenta para o estudo físico-químico de misturas de água e LI.

Zhou et al. (2018) utilizaram o modelo COSMO-SAC para seleção de líquidos iônicos que fossem eficientes na separação do ácido tioglicólico (TGA) de soluções aquosas. A partir de dados de IDAC, informações referentes a seletividade, capacidade e índice de performance, os LIs foram selecionados. Através do modelo COSMO-SAC, com base no perfil- σ , sessenta LIs puderam ser testados e os melhores foram selecionados para extração do TGA. Este estudo demonstrou o quão prático e favorável pode ser o uso do COSMO-SAC, uma vez que se fosse realizar a avaliação experimental de todos esses líquidos iônicos, o custo financeiro seria bastante elevado.

Trabalhos recentes de Boli et al. (2018) e Boli e Voutsas (2020) estudaram a aplicabilidade de três líquidos iônicos práticos para a separação de mistura azeotrópica de álcoois e água. Determinaram dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor ternários através de um ebuliômetro de Fischer em condições isobáricas. Ainda, os autores utilizaram modelos termodinâmicos para correlacionar os dados experimentais, UNIQUAC e NRTL, e o modelo COSMO-RS para prever o comportamento experimental. Resultados satisfatórios foram alcançados para tal aplicação, visto que a adição do LI faz com que a volatilidade relativa da mistura álcool-água aumente, facilitando a separação da mistura azeotrópica.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os líquidos iônicos estudados, em conjunto com suas informações básicas e formas de obtenção. São detalhados os métodos empregados para o desenvolvimento desta pesquisa: as técnicas aplicadas para caracterização dos LIs, para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC). Além disso, é apresentada a metodologia adotada para o cálculo das incertezas dos dados medidos e os modelos termodinâmicos utilizados na representação dos sistemas.

3.1 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos estudados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3.1, junto com suas informações básicas como nome, abreviação, massa molar e pureza, em relação ao conteúdo de água determinado por Karl Fischer e pela confirmação da estrutura por RMN. Para fins de conhecimento, as estruturas moleculares de cada um deles podem ser verificadas na Figura 3.1.

Os líquidos iônicos estudados neste trabalho foram oriundos de doação e/ou adquiridos de forma comercial. Os LIAs, baseados no cátion imidazólio, foram dados pelo LAMOCA (*Laboratory of Molecular Catalysis*) do Instituto de Química, da UFRGS. Adicionalmente, o LI [BMIM][BF₄] foi adquirido de forma comercial através da empresa *Sigma-Aldrich*. Os LIPs, oriundos do cátion amônio, foram fornecidos pelo ATLAB (Laboratório de Termodinâmica Aplicada), da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Tabela 3.1: Líquidos iônicos estudados neste trabalho.

Nome	Abreviatura	Massa molar g mol ⁻¹	Água ^a g g ⁻¹	Pureza (fração mássica) ^b
Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio	[BMIM][BF ₄]	226,02	0,009	0,990
Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio	[BMIM][Br]	219,12	0,020	0,990
Propanoato de butilamônio	[BA][Pr]	147,22	0,010	0,970
Propanoato de dietilamônio	[DEA][Pr]	147,22	0,009	0,950
Propanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio	[m-2HEA][Pr]	149,19	0,019	0,960
Propanoato de N-etil-2-hidroxietilamônio	[e-2HEA][Pr]	163,21	0,018	0,980

^aConteúdo de água determinado por Karl Fischer.

^bPureza verificada através de análise de RMN ¹H.

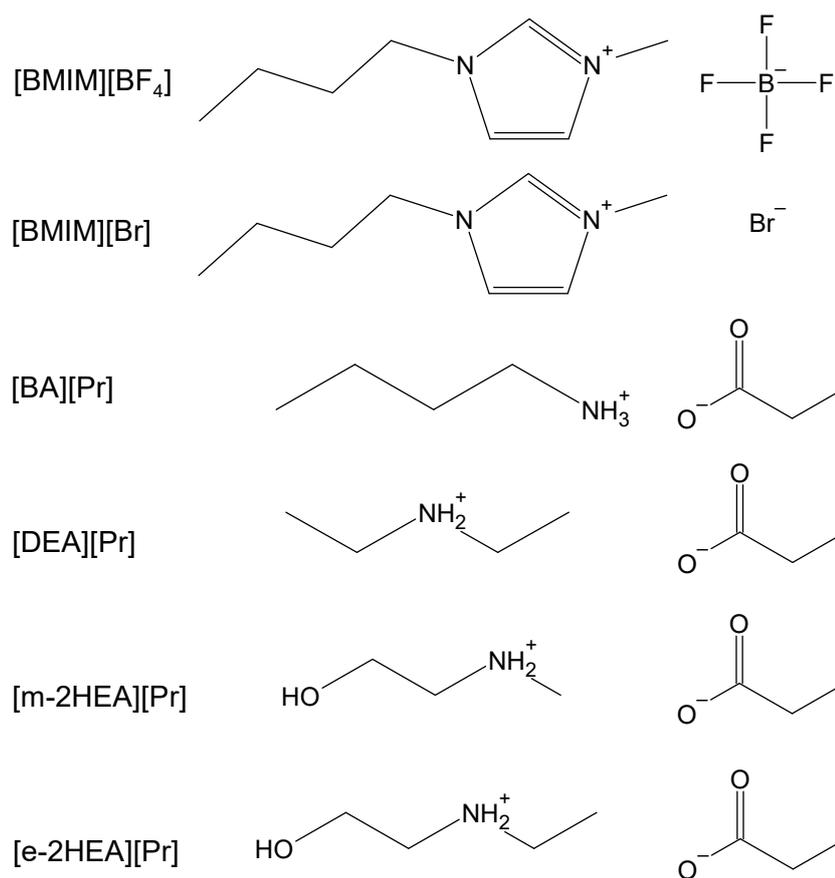


Figura 3.1: Estruturas moleculares dos líquidos iônicos estudados neste trabalho. Fonte: o autor.

3.2 Caracterização dos líquidos iônicos próticos

Por meio da ressonância magnética nuclear (RMN) e de análises termogravimétricas (TGA), foram realizadas as caracterizações dos líquidos iônicos próticos a fim de confirmar a formação do sal e verificar a estabilidade térmica. Para os líquidos iônicos apróticos não foram realizadas caracterizações adicionais, visto que foram obtidos com a confirmação da estrutura, e dispõem de suas temperaturas de decomposição disponíveis na literatura.

3.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A verificação da formação do sal de amônio para os líquidos iônicos próticos foi realizada através de análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker Avance com campo magnético de 9,39 T, operando em 400 MHz.

A preparação das amostras consistiu em solubilizar os líquidos iônicos em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Para análise de ^1H , utilizou-se 20 mg de líquido iônico diluídas em 600 μL de CDCl_3 , enquanto que para análise de ^{13}C foram utilizadas 40 mg de líquido iônico, diluídas em 600 μL de CDCl_3 . Após a solubilização completa do líquido iônico no solvente deuterado, a solução foi transferida para o tubo de 5 mm padrão de RMN para a realização da análise. Para os casos em que o líquido iônico não solubilizou em CDCl_3 , especialmente nas análises de ^{13}C , por serem soluções mais concentradas, optou-se pela utilização de um capilar selado com o solvente deuterado em seu interior. Esse capilar era inserido no tubo de RMN, juntamente com o líquido iônico puro. Para essas análises, utilizou-se uma quantidade maior de líquido iônico puro, pois é necessário que a solução esteja a uma altura mínima dentro do tubo de RMN, para que o equipamento identifique a amostra.

3.2.2 Temperatura de degradação

A temperatura de degradação foi determinada através de uma termobalança, modelo TA *Instruments* SDT Q600, com análise simultânea de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), com precisão de 0,1 µg. As análises foram realizadas em cadinho de platina, utilizando em torno de 12 mg de líquido iônico em cada experimento. A faixa de temperatura analisada foi de 25 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio (N₂). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Os parâmetros utilizados para avaliar a decomposição dos LIs foram: temperatura de decomposição inicial extrapolada (T_{onset}); e temperatura de decomposição final (T_{final}). T_{onset} é calculada pela intersecção da linha de base com a tangente da curva de variação de massa na medida em que a decomposição ocorre (FREDLAKE et al., 2004). O valor foi calculado usando o *software* do analisador térmico, que corresponde a tradução da intercepção de duas funções lineares: a linha de base da perda de massa zero e tangente da massa versus temperatura na decomposição. T_{final} é a temperatura de decomposição final, onde todo LI se decompõem, e a massa da amostra iguala a zero.

3.3 Determinação de equilíbrio de fases

As medidas do equilíbrio líquido-vapor entre água-LIs foram realizadas para todos os líquido iônicos descritos na Tabela 3.1. Na determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de solventes orgânicos nos LIs ($\gamma_{i,LI}^{\infty}$), apenas três líquidos iônicos foram analisados: [BMIM][BF₄], [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Os LIAs foram empregados para validação de ambas metodologias experimentais, já que dispõem de dados na literatura para comparação. Os resultados obtidos para os LIPs são dados inéditos.

3.3.1 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

A determinação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos sistemas aquosos contendo os líquidos iônicos foi realizada através da técnica higrométrica, com base no método resistivo-eletrolítico. Para isso, foi utilizado um medidor de atividade de água (a_w) da marca Novasina, modelo LabMaster-Aw (Switzerland) com precisão de 0,003 a_w , ilustrado na Figura 3.2. O equipamento consiste de um sensor com uma célula eletrolítica, para controle de umidade, onde a resistência elétrica do eletrólito varia de acordo com a umidade da amostra. A célula eletrolítica acoplada é do modelo CM-2. O filtro utilizado foi o eVC-21 correspondente aos voláteis presentes na mistura água-LI. O sensor para controle de temperatura apresenta precisão de 0,1 °C, e a faixa de análise recomendada é entre 15 °C e 40 °C. O equipamento foi previamente calibrado com soluções padrões de sais puros saturados (11 %, 33 %, 58 %, 75 %, 84 % e 97 %), onde a faixa de a_w analisada foi de 0,113 a 0,973.



Figura 3.2: Medidor de atividade de água (a_w) LabMaster (Novasina). Fonte: o autor.

Os líquidos iônicos foram mantidos em dessecadores até a realização das análises e não houve secagem prévia dos mesmos. A secagem não foi necessária uma vez que a umidade inicial da amostra era conhecida, determinada por meio de análises de Karl Fischer (KF). Para as análises de KF foi utilizado um medidor Karl Fischer semi-automático da marca Quimis, modelo Q349 com precisão de 0,2 mL, como ilustrado na Figura 3.3. Análises do teor de água foram realizadas sempre no início e no fim de cada curva de equilíbrio obtida.



Figura 3.3: Aparelho Karl Fischer semiautomático utilizado nas análises de teor de água. Fonte: site Quimis.

Uma quantidade em torno de 1 g de amostra (água + LI) foi utilizada inicialmente em cada experimento de ELV. Durante o levantamento de toda a curva de equilíbrio a massa de LI foi mantida constante, enquanto que água ultrapura, obtida através do equipamento Direct-Q UV, era adicionada. O primeiro ponto consistia de LI úmido com a quantidade de água medida através da análise inicial de Karl Fischer. Esta solução inicial era introduzida no equipamento de leitura de a_w até que o valor de umidade relativa da câmara hermética ficasse estável. O equipamento emite um aviso de estabilidade da atividade de água quando o valor de a_w permanece inalterado por, pelo menos, 30 minutos. Todavia, considerou-se neste trabalho que para valores intermediários de fração molar de água a amostra ficaria pelo menos 8 horas na célula de equilíbrio, enquanto que para os casos de alta concentração de água e/ou LI a amostra ficaria no mínimo 24 horas dentro da célula. Estes tempos foram adotados para garantir que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido para todas as concentrações.

Após a estabilidade de a_w ser alcançada, o sistema era pesado em balança analítica, com precisão de 0,0001 g, para controle da massa da mistura binária. Assim, foi determinada a composição do sistema equivalente para cada atividade de água atingida na condição de equilíbrio. Para o próximo ponto, uma quantidade de água era pesada e adicionada a mistura. O sistema era homogeneizado sob agitação constante durante 1 minuto, pesado novamente e então inserido na câmara hermética de equilíbrio para obtenção do ponto de equilíbrio na nova composição. A composição de cada ponto da isoterma foi calculada pela adição da água, que foi medida de forma gravi-

métrica ponto a ponto. Este processo foi repetido até cobrir toda a faixa de atividade de água medida com precisão pelo equipamento (0,113 a 0,973 em função dos sais de calibração utilizados neste trabalho).

Os LIAs, [BMIM][BF₄] e [BMIM][Br], foram utilizados para validação da metodologia, uma vez que existem outros dados de ELV destas substâncias com água disponíveis na literatura. Enquanto que, para os LIPs, [BA][Pr], [DEA][Pr], [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr], os dados obtidos são inéditos. Sendo assim, curvas de equilíbrio foram medidas para seis misturas binárias de água-LI, entre as temperaturas de 20 °C e 40 °C.

3.3.2 Coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC)

O coeficiente de atividade em diluição infinita de diversos solventes em líquidos iônicos ($\gamma_{i,LI}^{\infty}$) foi determinado utilizando a técnica de cromatografia gasosa inversa (IGC). Para a obtenção dos dados de IDAC algumas etapas são necessárias:

- preparação do recheio;
- preenchimento da coluna e condicionamento no cromatógrafo gasoso (CG);
- análises cromatográficas.

Cada uma das etapas mencionadas será explicada em detalhes nas seções a seguir. A metodologia empregada neste estudo foi inicialmente validada para a análise de IDAC de solventes em materiais poliméricos (BELUSSO et al., 2020).

3.3.2.1 Preparação do Recheio

Para a preparação do recheio cromatográfico, foi empregado Chromosorb P 80/100 mesh como suporte inerte, fornecido pela Manvilli. O primeiro passo foi diluir o líquido iônico em um solvente apropriado. Diclorometano foi o solvente aplicado na solubilização de todos os LIs, em função da compatibilidade entre as substâncias e seu baixo ponto de ebulição. Posteriormente, essa solução era depositada no suporte inerte

e levada ao evaporador rotativo por aproximadamente 30 minutos, para a eliminação do solvente (ZHOU et al., 2007). O rotaevaporador utilizado foi da marca Fisatom modelo 804, como apresentado na Figura 3.4. Para garantir a eliminação total do solvente e remoção da umidade que ainda pudesse estar presente, o recheio, após ser retirado do rotaevaporador, era deixado em estufa a 50 °C até peso constante.



Figura 3.4: Evaporador rotativo utilizado na preparação do recheio cromatográfico. Fonte: site Fisatom.

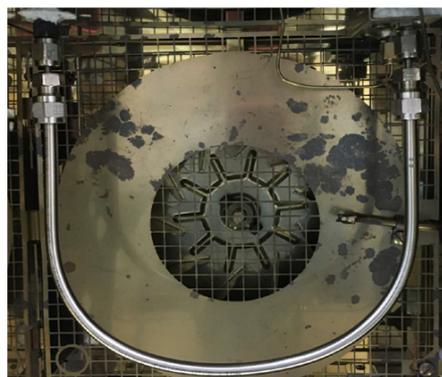
Diferentes razões entre a massa de suporte e a massa de LI misturados foram utilizadas nos recheios. As cargas variaram entre 20 % e 30 %, que é o intervalo recomendado de acordo com a área superficial do suporte inerte empregado. Segundo a literatura, com estas proporções é possível garantir o recobrimento do suporte, a fim de tentar evitar que o mecanismo de retenção ocorra por adsorção dos solventes no sólido (LICHTENTHALER et al., 1973). O conhecimento preciso da massa de LI presente no recheio é indispensável e para isso análises termogravimétricas em triplicata foram realizadas nos recheios, antes e depois das análises cromatográficas. A média dos valores obtidos por TGA foi utilizada como carga percentual real do recheio. As condições das análises termogravimétricas para a determinação da proporção exata LI/Chromosorb foram: temperatura de 30 °C a 550 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás nitrogênio de 100 mL/min.

3.3.2.2 Preenchimento da coluna e condicionamento no CG

As colunas cromatográficas foram confeccionadas a partir de tubos de aço inox, com diâmetro interno de 0,5 cm e comprimentos que variaram entre 50 cm e 60 cm, como exemplificado na Figura 3.5a. Após a confecção, as colunas foram lavadas com água e sabão, higienização com álcool 70 %, levadas a estufa para completa eliminação do solvente, e pesadas vazias. O recheio seco, em formato de pó, foi inserido dentro da coluna com o auxílio de funis, e durante o preenchimento a coluna foi vigorosamente agitada de forma manual para garantir a sua compactação. A massa total adicionada foi obtida através da diferença de massa antes e após o preenchimento, utilizando uma balança analítica. As extremidades da coluna foram preenchidas com lã de vidro para evitar perda do recheio.



(a)



(b)

Figura 3.5: Coluna cromatográfica utilizada nas análises (a) após preenchimento com o recheio e (b) acoplada ao CG. Fonte: o autor.

Após o preenchimento, as colunas foram acopladas ao cromatógrafo gasoso para a etapa do condicionamento, como demonstrado na Figura 3.5b. A temperatura do forno foi fixada na temperatura mais alta de análise, a qual varia de acordo com o líquido iônico analisado. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio, na vazão de 15 mL/min. O tempo de condicionamento foi de, no mínimo, oito horas, acom-

panhando a estabilidade da pressão da coluna pelo indicador do cromatógrafo. O processo de condicionamento garante o empacotamento completo da fase estacionária e remove eventual umidade ainda presente no recheio. Após o condicionamento, a coluna era retirada do cromatógrafo para uma nova pesagem, a fim de verificar se a sua massa permanecia constante.

3.3.2.3 Análises Cromatográficas

As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Auto System XL (exibido na Figura 3.6), utilizando o detector de condutividade térmica (TCD). O detector e o injetor foram mantidos em temperatura constante de 200 °C em todas as análises. Diferentes vazões de gás de arraste foram testadas: 5 mL/min, 10 mL/min, 15 mL/min e 20 mL/min, com o intuito de garantir que o fluxo do arraste não influencie o valor final do IDAC calculado. Durante as análises, o gás de arraste utilizado foi o hélio, e padronizou-se as análises na vazão de 15 mL/min. A vazão de hélio foi determinada através de um medidor de fluxo, Agilent ADM *Flow Meter* (incerteza de $0,0017 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Este foi acoplado na saída da coluna cromatográfica, e a medida foi realizada em temperatura ambiente, 25 °C.



Figura 3.6: Cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Auto System XL utilizado na determinação dos IDAC. Fonte: o autor.

A substância utilizada como referência para a obtenção do tempo morto da coluna (t_m) foi o ar atmosférico. O ar atmosférico foi escolhido por não possuir interação com a fase estacionária, ou seja, com os LIs analisados. As análises foram realizadas, pelo menos, em triplicata para cada temperatura estudada (entre 30 °C e 90 °C), com injeções manuais simultâneas de ar e solvente. Os solventes utilizados nas análises cromatográficas estão listados na Tabela 3.2. Todos eles foram utilizados sem purificação adicional, uma vez que métodos cromatográficos são em essência técnicas de separação e qualquer espécie indesejada seria separada durante a análise (BAHADUR et al., 2014; SUDHIR et al., 2019).

Tabela 3.2: Dados dos solventes utilizados nas análises cromatográficas.

Substância	CAS N°	MM ^a (g mol ⁻¹)	Fornecedor	Pureza ^b (%)	Temp. de ebulição (°C)
Acetato de etila	141-78-6	88,11	Vetec	≥99,5	77,1
Água	7732-18-5	18,02	-	-	100,0
Benzeno	1076-43-3	78,11	Merck	≥99,5	80,1
Ciclohexano	110-82-7	84,16	Synth	≥99,0	80,7
Clorofórmio	67-66-3	119,38	Synth	≥99,8	61,2
Diclorometano	75-09-2	84,93	Synth	≥99,5	39,6
Dimetilcarbonato	616-38-6	90,08	Sigma	≥99,0	90,0
Etilbenzeno	67-66-3	119,38	Sigma	≥99,0	136,0
Heptano	142-82-5	100,21	Êxodo	≥99,5	98,0
Hexano	110-54-3	86,18	Honeywell	≥99,0	69,0
Isooctano	540-84-1	114,23	Moderna	≥99,0	99,3
Isopropanol	67-63-0	60,10	Dinâmica	≥99,5	82,5
Metanol	67-56-1	32,04	Êxodo	≥99,9	64,7
Tetrahidrofurano	109-99-9	72,11	Neon	≥99,9	66,0
Tolueno	108-88-3	92,14	Dinâmica	≥99,5	110,0
1,2-dicloroetano	107-06-2	98,96	Vetec	≥99,0	83,5
1,4-dioxano	123-91-1	88,11	Neon	≥99,0	101,0
2-butanona	78-93-3	72,11	Sigma	≥99,0	80,0

^a Massa molar.

^b Fornecida pelo fabricante.

As injeções foram realizadas utilizando uma microseringa de 10 µL. Para garantir que o solvente estivesse em quantidade mínima, a microseringa foi preenchida com o solvente e esvaziada. Por padrão, esse procedimento foi realizado três vezes seguidas. Após, a seringa era preenchida novamente com apenas ar, de modo que a

quantidade de solvente injetada era mínima, correspondendo ao solvente acumulado apenas na agulha e nas paredes da seringa (AL-SAIGH; MUNK, 1984).

Os líquidos iônicos analisados foram: i) um líquido iônico aprótico [BMIM][BF₄] em 30 °C, 50 °C, 70 °C e 90 °C (apenas com água); e ii) dois líquidos iônicos próticos a 40 °C: o [m-2HEA][Pr] e o [e-2HEA][Pr]. Para cada líquido iônico foram confeccionadas, no mínimo, três colunas cromatográficas, com cargas entre 20 % e 30 % de LI. Com isso, foi possível estudar, para todos os LIs, os efeitos de adsorção presentes durante a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita. Através da regressão linear da Equação 2.40 foi obtido o coeficiente de partição (k_L) a cada temperatura. Este procedimento foi realizado no *software* Excel, através da ferramenta de Análises de Dados, aplicando a função Regressão. A função executa uma análise de regressão linear usando mínimos quadrados para ajustar uma reta em um conjunto de dados. Dessa maneira, adicionalmente aos coeficientes da reta, obtêm-se ainda o erro padrão de cada um dos coeficientes a um nível confiança de 95 %.

3.4 Cálculos de incerteza dos dados experimentais

Cálculos de incerteza e propagação de erro foram realizados para os dados experimentais de ELV e IDAC, de acordo com o *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)* (JCGM/WG1, 2008). Na maioria dos casos, o mensurando Y não é medido de forma direta, mas sim, determinado a partir de n outras grandezas X , de acordo com a seguinte relação:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (3.1)$$

onde, neste trabalho, o mensurando Y é a pressão (P) de equilíbrio nos experimentos de ELV ou o IDAC (γ_i^∞). Vale ressaltar que, em alguns casos, as grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_n , das quais a grandeza de saída Y depende, podem elas mesmas serem consideradas como mensurando e depender de outras grandezas.

A propagação de erro é calculada através da incerteza-padrão combinada (u_c), que é definida com base na derivada parcial da função f :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (3.2)$$

onde, y é a estimativa do mensurando Y . A incerteza-padrão combinada $u_c(y)$ é um desvio padrão estimado e caracteriza a variação dos valores que poderiam ser atribuídos ao mensurando Y . $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ é a derivada da função em relação à variável x_i , e $u^2(x_i)$ é o quadrado da incerteza-padrão desta variável.

Para os dados de equilíbrio líquido-vapor, foi considerada a propagação de erro na pressão de vapor da água (P_w) e na determinação da fração molar de água (x_w). Já para os dados experimentais de IDAC, algumas variáveis contribuem de forma muito pequena para o cálculo de incerteza, podendo ser desconsideradas (BAHADUR et al., 2014). As variáveis elegíveis para o cálculo da propagação de erro dos valores de IDAC são: temperatura de análise, número de mols do líquido iônico dentro da coluna (massa de LI na coluna) e o volume de retenção.

Por fim, o valor absoluto da incerteza é obtido somando a incerteza-padrão combinada ao desvio padrão, e multiplicado pelo fator de abrangência (k), que neste trabalho foi definido como 2. Obtêm-se assim a incerteza expandida (U) em um nível de confiança de 95 %.

3.5 Modelos termodinâmicos

3.5.1 Non-Randow Two-Liquids (NRTL)

Os parâmetros do modelo NRTL foram ajustados utilizando o *software* Statistica©. A análise de regressão não linear foi aplicada, através do método de otimização de mínimos quadrados, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. O equacionamento do modelo NRTL utilizado neste trabalho foi o apresentado no Capítulo 2, onde o τ_{ji} decai com a temperatura, permitindo a sua aplicação em pequenas faixas de temperatura. E o valor de α foi fixado em 0,3.

A função objetivo utilizada é dada pela seguinte equação:

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^n (P_i^{exp} - P_i^{calc})^2 \quad (3.3)$$

onde, P_i^{exp} e P_i^{calc} são as pressões experimental e a calculada, respectivamente.

Para a comparação quantitativa entre os dados experimentais e calculados/pre-ditos com os modelos utilizou-se o desvio relativo médio (DRM), calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$DRM(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_i^{exp} - P_i^{calc}|}{P_i^{exp}} \times 100 \quad (3.4)$$

onde, N é o número de pontos experimentais, e os sobrescritos exp e $calc$ são os resultados experimentais e calculados com os modelos de coeficiente de atividade.

3.5.2 Parametrização do modelo COSMO-SAC

Como mencionado no Capítulo 2, os modelos do tipo COSMO não necessitam de parâmetros de interação entre as moléculas da mistura, no entanto, alguns parâmetros universais são necessários, os quais são válidos para qualquer solução. A maioria desses parâmetros são utilizados no cálculo da energia de interação entre dois segmentos de carga (ΔW_{mn}), como apresentado no Capítulo 2 na Equação 2.67.

Para a estimação dos parâmetros c_{HB} , relativos às energias de ligação de hidrogênio entre diferentes doadores e receptores, dados de IDAC de misturas contendo água, álcoois, hidrocarbonetos, cetonas, éteres, entre outras, foram utilizados. Cabe notar que nenhuma mistura contendo líquido iônico foi incluída nesta etapa. Os diferentes valores de c_{HB} são apresentados na Tabela 3.3 (SOARES et al., 2017; SOARES et al., 2020). O valor da carga de corte da ligação de hidrogênio (σ_{HB}) foi estimado em $0,0077 e\text{\AA}^{-2}$. Os demais parâmetros universais utilizados para o cálculo de ΔW_{mn} foram: 0,909 para o fator de polarização (f_{pol}) e $1,157 \text{\AA}$ para o raio efetivo dos segmentos (utilizado para determinar a Q_{eff} assumindo a área de um círculo). Mais detalhes a respeito dessa parametrização, pode ser encontrada no repositório do LVPP em <<https://github.com/lvpp/sigma>> (SOARES et al., 2020).

A metodologia usada nos cálculos COSMO para obtenção da superfície de cargas induzidas dos LIs foi descrita no trabalho de Ferrarini et al. (2018), e os perfis- σ resultantes estão disponíveis no repositório do LVPP no Github¹. A realização de todos

¹<<https://github.com/lvpp/sigma>>

Tabela 3.3: Constante de ligação de hidrogênio (c_{HB}) para diferentes doadores e aceptores de elétrons no cálculo do COSMO-SAC-HB2.

Parâmetro	Doador H	Aceptor H	c_{HB}
			($\text{kcalmol}^{-1}\text{\AA}^4e^{-2}$)
cHB	água	água	15020,48
cHB2	água	ligado ao H	14171,02
cHB3	água	não-ligado ao H (ex. acetona)	9327,21
cHB7	água	ligado a mais de 2 átomos (ex. éter)	4642,64
cHB4	não-água	água	14171,02
cHB5	não-água	ligado ao H	14171,02
cHB6	não-água	não-ligado ao H (ex. acetona)	6866,67
cHB8	não-água	ligado a mais de 2 átomos (ex. éter)	14171,02

os cálculos de ELV e coeficiente de atividade com o modelo COSMO-SAC-HB2 foram feitas pelo aplicativo JCOSMO, desenvolvido por esse grupo de pesquisa (GERBER; SOARES, 2010). A tela do JCOSMO é mostrada na Figura 3.7, onde podem ser observadas todas as funcionalidades que ele apresenta. Como pode ser visto, outros modelos preditivos estão implementados, um exemplo é UNIFAC (Do) e suas variações. Além disso, predições para outros tipos de equilíbrio também podem ser realizadas, como por exemplo o equilíbrio líquido-líquido binário e ternário.

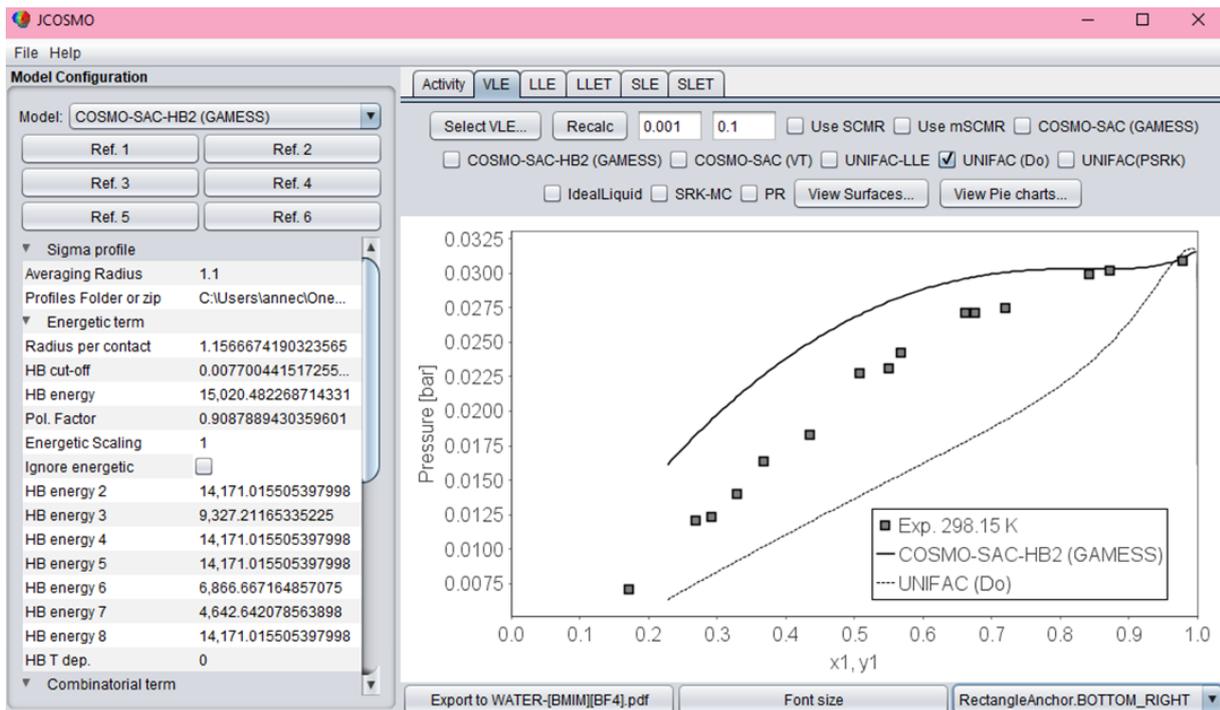


Figura 3.7: Tela do pacote computacional JCSMO com o modelo COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) selecionados para a mistura H_2O -[BMIM][BF₄]. Fonte: o autor.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, são mostrados os resultados obtidos com base no estudo experimental e computacional realizado. Inicialmente é apresentada a caracterização dos líquidos iônicos próticos quanto às técnicas de RMN e TGA. Posteriormente, é apresentada a validação da técnica higrométrica, empregada para a determinação do equilíbrio líquido-vapor de H₂O-LI, e finalmente, com o procedimento convalidado, são mostrados os dados inéditos com LIPs. Além disso, são listados os valores de IDAC de solventes orgânicos e água nos líquidos iônicos, oriundos das análises cromatográficas. Com base nestas análises é discutida a importância dos efeitos de adsorção neste tipo de técnica. O desempenho dos modelos termodinâmicos na correlação e na predição dos equilíbrios estudados é comparado e, por fim, é sugerida uma aplicação para os LIPs, apoiada no comportamento destes frente aos solventes orgânicos estudados.

4.1 Caracterização dos líquidos iônicos próticos

4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Através das análises de RMN de ¹H e ¹³C foi possível verificar a estrutura dos líquidos iônicos próticos e a pureza de cada um deles. Para estas análises, todos os líquidos foram diluídos em clorofórmio deuterado (CDCl₃). Em relação aos LIAs, com o cátion imidazólio, os mesmos foram obtidos com a estrutura já confirmada, não sendo necessário a realização dos RMN. Os espectros de RMN obtidos neste trabalho, com os LIPs foram semelhantes, devido as suas estruturas químicas. Vistos que todos os líquidos iônicos próticos são baseados no cátion amônio e os ânion oriundos do ácido

propanoico.

Os espectros de RMN ^1H dos líquidos iônicos próticos propanoato de butilamônio ([BA][Pr]), propanoato de dietilamônio ([DEA][Pr]), propanoato de N-metil-2-hidroxiethylamônio ([m-2HEA][Pr]), e propanoato de N-etil-2-hidroxiethylamônio ([e-2HEA][Pr]) podem ser visualizados, respectivamente, nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. A pureza dos líquidos iônicos foi calculada por meio dos sinais do espectro de ^1H , comparando a área do sinal dos prótons do grupo CH_3 do ânion com as áreas dos demais picos presentes no espectro.

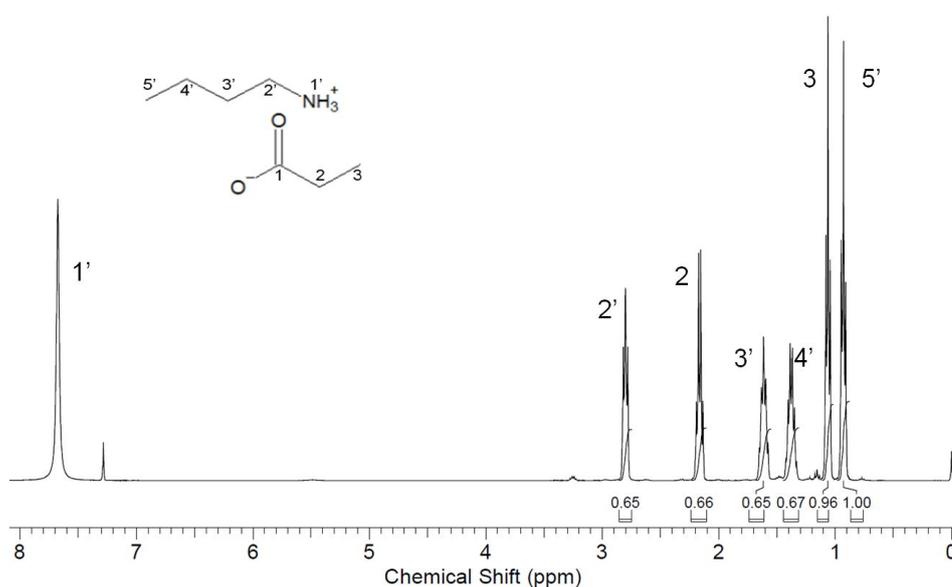


Figura 4.1: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do [BA][Pr] em CDCl_3 . Fonte: o autor.

Os LIPs também foram caracterizados quanto RMN ^{13}C , e os espectros estão disponíveis no Apêndice A. Além disso, na Tabela 4.1 estão exibidos os valores de todos sinais identificados nos espectros de ^1H e ^{13}C . A referência utilizada foi o sinal do tetrametilsilano (TMS) em 0 ppm. Em todas as análises o sinal característico do solvente deuterado, neste caso clorofórmio deuterado (CDCl_3), apareceu no espectro de ^1H desdobrado em um triplete com deslocamento químico (δ) de 7,3 ppm, e no espectro de ^{13}C é visto em 77,0 ppm.

A estrutura do LI [BA][Pr] (Figura 4.1) foi confirmada através do espectro de ^1H . O grupo butilamônio apresentou um pico em δ 0,93 referente a um CH_3 , e três picos característicos aos grupos metilenos, em δ 1,39, δ 1,61 e δ 2,80 ppm, sendo respectiva-

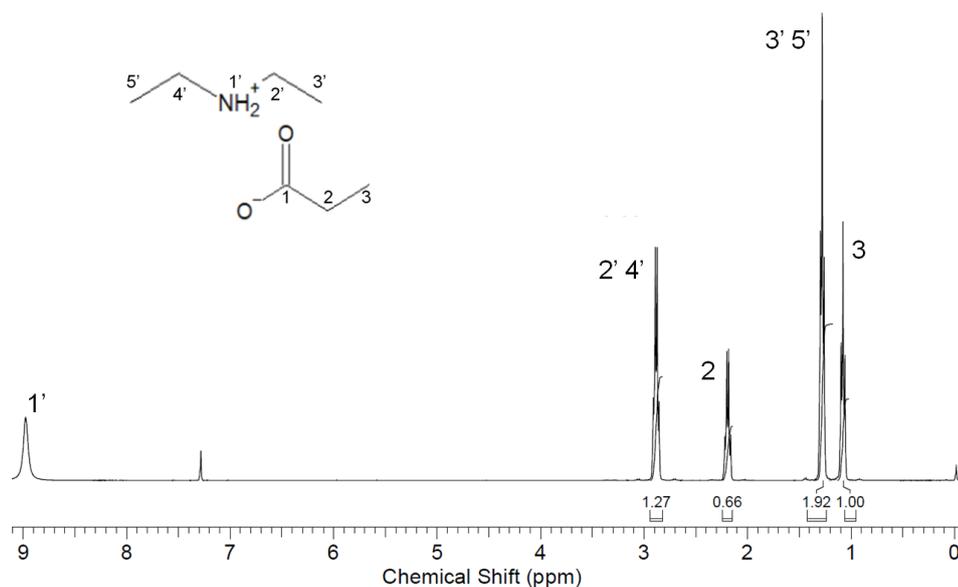


Figura 4.2: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do [DEA][Pr] em CDCl₃. Fonte: o autor.

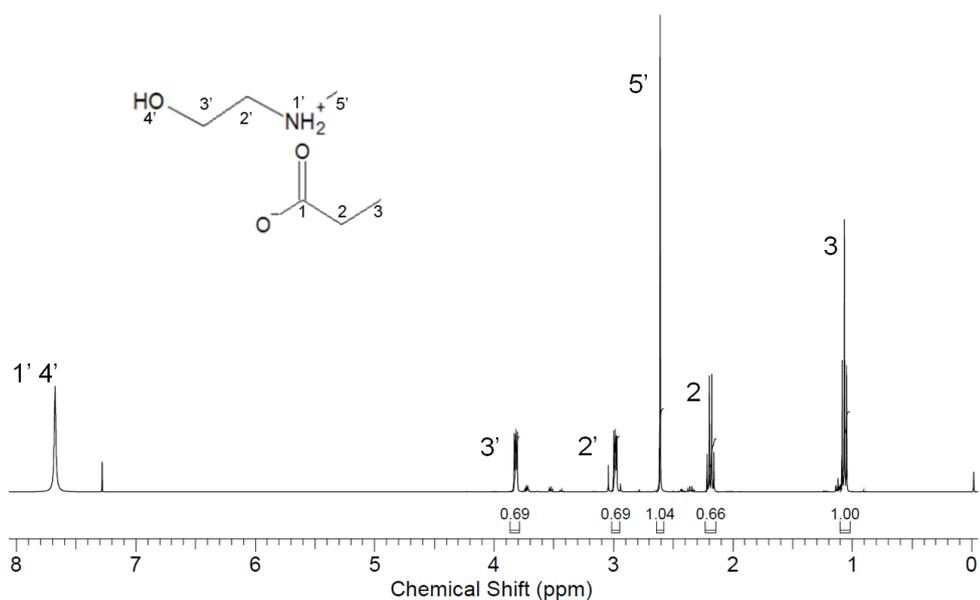


Figura 4.3: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) do [m-2HEA][Pr] em CDCl₃. Fonte: o autor.

mente um sexteto, um quinteto e um tripleto. O grupo propanoato foi confirmado pelo quarteto em δ 2,15, sendo o sinal do CH₂, e do tripleto em δ 1,06, característico da metila. O espectro de ¹³C auxiliou na confirmação da estrutura identificada pelo espectro de ¹H, e está apresentado na Figura A.1 do Apêndice A. A pureza do [BA][Pr] foi estimada pelo espectro de ¹H, comparando a área do sinal dos prótons do grupo CH₃ do cátion com as demais áreas do sinal, e o valor obtido foi de 97 %.

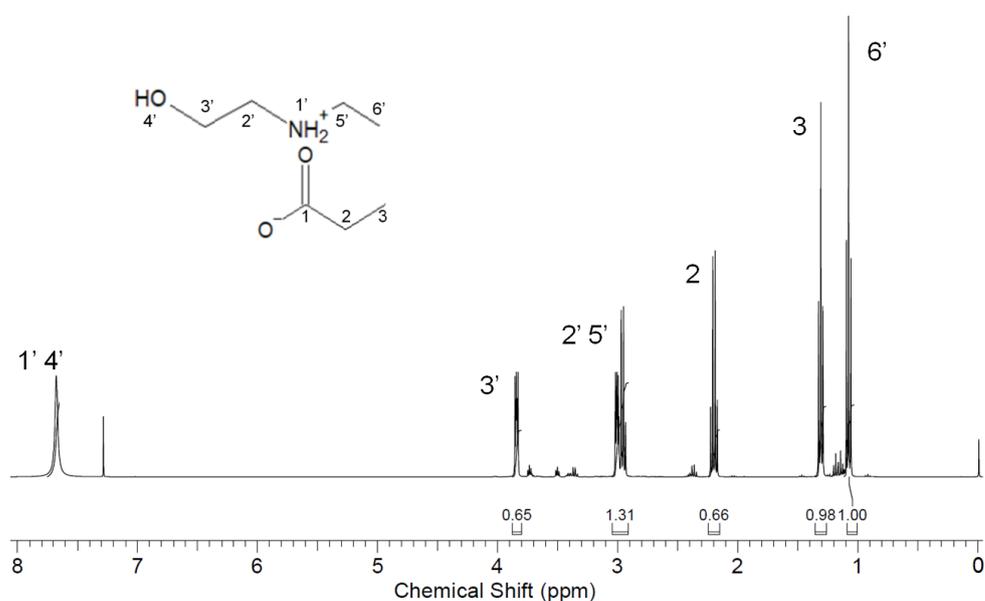


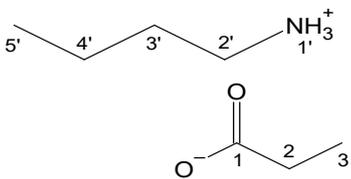
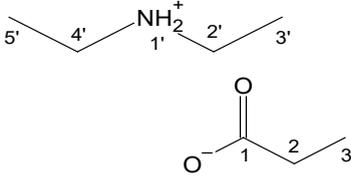
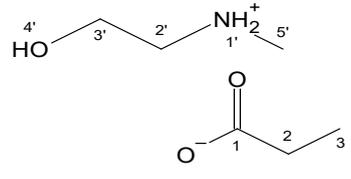
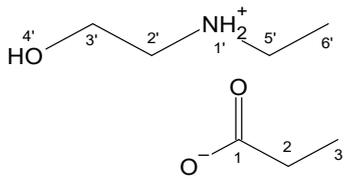
Figura 4.4: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do [e-2HEA][Pr] em CDCl_3 . Fonte: o autor.

Os deslocamentos químicos para a confirmação do grupo dietilamônio do LI [DEA][Pr] (Figura 4.2), foram em δ 1,28 (triplete) e em δ 2,89 (quarteto), correspondente aos sinais das metilas e dos metilenos, respectivamente. Ambos os sinais apresentaram uma intensidade alta, em deslocamentos típicos do grupo etil ligado ao nitrogênio. O grupo propanoato foi confirmado pelo triplete em δ 1,08, característico do grupo metila, e pelo quarteto em δ 2,20 referente ao metileno. Essa estrutura também foi corroborada pelo espectro de ^{13}C , apresentada Figura A.2. A pureza do [DEA][Pr] foi estimada da mesma maneira que o LI anterior, e o valor obtido foi de 95 %.

A estrutura do LI [m-2HEA][Pr] (Figura 4.3), foi confirmada com base no espectro de RMN ^1H . O cátion [m-2HEA] $^+$ foi caracterizado pelo sinal do grupo metila em δ 2,61 (singleto) e em δ 2,99 e 3,82 (dois tripletos), representando um deslocamento químico típico do grupo metileno ligado ao nitrogênio e oxigênio, respectivamente. O ânion propanoato, foi confirmado pelo quarteto em δ 2,18 referente ao grupo CH_2 , e um triplete em δ 1,07 correspondendo a um grupo CH_3 . A estrutura foi corroborada com o espectro de ^{13}C (Figura A.3). A pureza do LI [m-2HEA][Pr] foi estimada em 96 %, através da comparação da área do sinal 3 com os demais sinais do espectro de ^1H .

Finalmente, o LI [e-2HEA][Pr] (Figura 4.4) teve sua estrutura confirmada com

Tabela 4.1: Análise dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos líquidos iônicos próticos.

LI	Estrutura molecular	Sinal	^1H δ (ppm)	^{13}C δ (ppm)
Propanoato de butilamônio				
<i>[BA][Pr]</i>		1	-	182.0
		2	2.15	19.79
		3	1.06	13.53
		1'	7.68	-
		2'	2.80	39.17
		3'	1.61	30.21
		4'	1.39	30.91
	5'	0.93	10.6	
Propanoato de dietilamônio				
<i>[DEA][Pr]</i>		1	-	181.02
		2	2.2	30.69
		3	1.08	11.36
		1'	8.98	-
		2' 4'	2.89	41.71
	3' 5'	1.28	10.6	
Propanoato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio				
<i>[m-2HEA][Pr]</i>		1	-	182.4
		2	2.18	30.7
		3	1.07	10.6
		1' 4'	7.68	-
		2'	2.99	51.8
		3'	3.82	57.4
	5'	2.61	33.2	
Propanoato de N-etil-2-hidroxi-etilamônio				
<i>[e-2HEA][Pr]</i>		1	-	182.19
		2	2.19	30.68
		3	1.08	11.44
		1' 4'	7.68	-
		2'	3.02	49.71
		3'	3.86	57.57
		5'	2.97	42.69
	6'	1.31	10.55	

base no espectro de RMN ^1H . A estrutura do cátion $[\text{e-2HEA}]^+$ foi identificada pelos grupos metil em δ 1,31 e metileno em δ 2,97, referente ao grupo etil ligado ao nitrogênio. Além disso, dois grupos metilenos em δ 3,86 ligados ao oxigênio e em δ 3,02 ligado ao nitrogênio, correspondendo ao grupo 2-hidroxi-etilamônio foram identificados. Os sinais confirmando o grupo propanoato, foram verificados em δ 1,31 (tripletto) e em δ 2,19 (quarteto). A pureza do LI $[\text{e-2HEA}][\text{Pr}]$ foi estimada em 98 %, comparando a área

do pico da metila do cátion com os demais sinais do espectro.

Com a avaliação das estruturas foi possível verificar que houve formação do sal amônio, uma vez que todos os picos esperados para as estruturas foram identificados, bem como o pico do hidrogênio móvel e do solvente deuterado (CDCl_3). Ainda, através dos espectros de ^1H , as purezas dos LIs foram estimadas, e para todos os líquidos avaliados ficaram acima de 95 %. A impureza presente na amostra, provavelmente, corresponde a resquícios dos precursores utilizados no momento da síntese dos líquidos iônicos. Porém, estes são inferiores a 5 % do sinal real, e por este motivo, os LIPs foram considerados apropriados para uso. Ademais, a presença de umidade nas amostras, faz com que os sinais dos prótons ligados diretamente ao hidrogênio e ao oxigênio apresentem uma base larga. Este fato também é identificado por outros autores que trabalharam com líquidos iônicos próticos (SANTOS et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016; GOMES et al., 2019). As análises de caracterização de RMN dos LIPs precederam as análises de ELV e IDAC, com o intuito de garantir que os líquidos iônicos estivessem adequados para uso.

4.1.2 Temperatura de decomposição

Análises térmicas são bastante utilizadas para obter informações referentes a transições de fases, temperatura de fusão e estabilidade de um material. Neste trabalho, o foco das análises termogravimétricas foi avaliar o comportamento térmico dos líquidos iônicos próticos, verificando a estabilidade e temperatura de degradação do material. Os índices T_{onset} e T_{final} são uteis para descrever o comportamento dos LIs nas análises.

Como mencionado anteriormente, os LIAs não foram analisados quanto à sua degradação, por já disporem desta propriedade abundantemente na literatura. Segundo Cao e Mu (2014), a T_{onset} do $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ e do $[\text{BMIM}][\text{Br}]$, é $399\text{ }^\circ\text{C}$ e $272\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Enquanto que a temperatura de degradação máxima para o $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ é de $440\text{ }^\circ\text{C}$ e para o $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ $300\text{ }^\circ\text{C}$. Fredlake et al. (2004) apresentou T_{onset} de $361\text{ }^\circ\text{C}$ para o $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, e $273\text{ }^\circ\text{C}$ para o $[\text{BMIM}][\text{Br}]$.

Os termogramas dos LIs $[\text{BA}][\text{Pr}]$, $[\text{DEA}][\text{Pr}]$, $[\text{m-2HEA}][\text{Pr}]$ e $[\text{e-2HEA}][\text{Pr}]$ es-

tão apresentados na Figura 4.5. Além disso, os valores exatos de T_{onset} e T_{final} para cada um dos líquidos analisados, estão apresentados na Tabela 4.2.

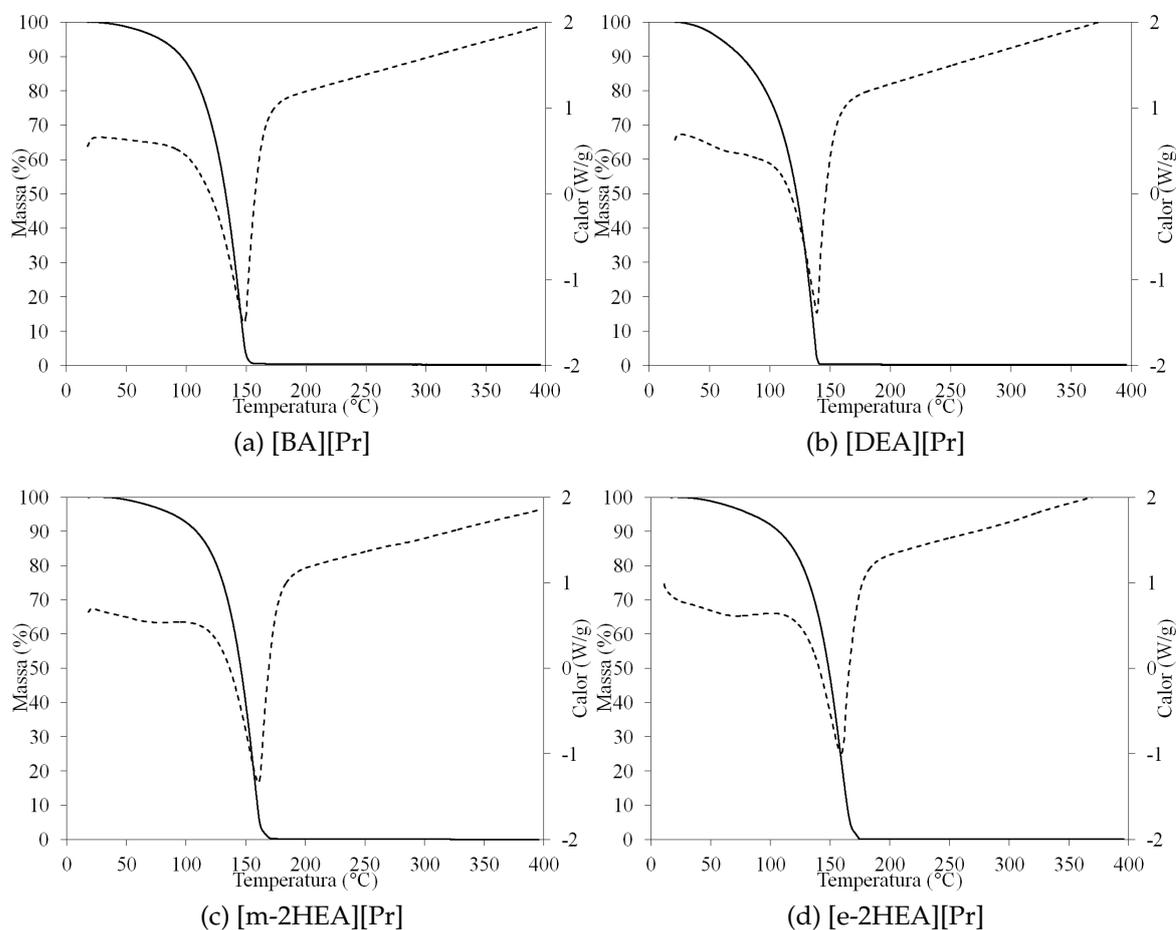


Figura 4.5: Curvas termogravimétricas da perda de massa (—) e do fluxo de calor (- - -) dos líquidos iônicos (a) [BA][Pr], (b) [DEA][Pr], (c) [m-2HEA][Pr] e (d) [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.

Em uma ordem crescente de estabilidade, em função da temperatura da perda total de massa (T_{final}), podemos classificar os líquidos analisados de acordo com a seguinte ordem: [DEA][Pr] < [BA][Pr] < [m-2HEA][Pr] \approx [e-2HEA][Pr]. Primeiramente, observa-se que todos os líquidos iônicos próticos, dentre os analisados, se decompõem abaixo de 175 °C, temperatura menor do que a observada para os LIAs. De forma prática, os LIPs não apresentaram grandes diferenças em sua estabilidade e temperatura de decomposição. Provavelmente em função da semelhança das estruturas químicas, verifica-se que a T_{onset} do [BA][Pr] e do [DEA][Pr], e do [m-2HEA][Pr] e do [e-

Tabela 4.2: Temperatura de decomposição dos líquidos iônicos próticos: [BA][Pr], [DEA][Pr], [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr].

LI	T_{onset} (°C)	T_{final} (°C)
[BA][Pr]	119,4±0,2	154,8±1,7
[DEA][Pr]	111,5±0,4	139,1±1,6
[m-2HEA][Pr]	131,2±0,7	166,4±2,0
[e-2HEA][Pr]	131,0±1,4	171,6±1,4

2HEA][Pr], são similares. Todavia, criando um panorama geral, as T_{onset} para os quatro LIs estudados aqui ficou em torno de 120 ± 10 °C, e a T_{final} por volta de 155 ± 15 °C.

Dentre os líquido iônicos próticos estudados neste trabalho, foram encontrados dados de temperatura de decomposição apenas para o [m-2HEA][Pr]. Entretanto, dados de decomposição de outros LIPs com o cátion 2-hidroxiethylamônio (2HEA⁺) estão publicados e também serão apresentados aqui para fins de comparação.

Pinto (2016) determinou a temperatura de degradação de três LIPs por um analisador termogravimétrico. As T_{onset} e T_{final} obtidas para cada um dos líquidos iônicos, foi respectivamente: 125,9 °C e 180,9 °C para o [2HEA][Bu], 130,9 °C e 184,9 °C para o [2HEA][Pe] e 132,9 °C e 189,9 °C para o [2HEA][He]. A autora observou comportamento similar para todos os LIs, que apresentaram o início da perda de massa em 70 °C, fato este que pode ser justificado em função da água absorvida quando em exposição a condições ambientes. Ainda foram verificadas maiores temperaturas de degradação conforme o aumento do ânion. Talavera-Prieto et al. (2014) determinaram a temperatura de decomposição de três líquidos iônicos próticos com o cátion N-metil-2-hidroxiethylamônio (m-2HEA⁺) e os ânions propionato (Pr⁻), butirato (B⁻) e pentanoato (Pe⁻). No geral, os autores observaram que o perfil de degradação entre os líquidos iônicos estudados foi semelhante. As T_{onset} fornecidas para cada um deles foram: [m-2HEA][Pr] é 69,35 °C, [m-2HEA][Bu] é 70,35 °C e [m-2HEA][Pe] é 80,45 °C. Os autores observaram uma tendência na estabilidade térmica dos LIs relacionada com os ânions dos ácido carboxílico, sugerindo uma maior estabilidade à medida que o tamanho da cadeia aumenta. No entanto, os autores ressaltaram que as temperaturas encontradas por eles, estão abaixo das geralmente reportadas para demais líquidos iônicos desta

categoria. Esta diferença fica evidente quando comparados estes resultados com os dados fornecidos por Kurnia et al. (2009), que mediram a temperatura de degradação de LIPs do cátion 2-hidroxiethylamônio (2HEA⁺), bis-2-hidroxiethylamônio (BHEA⁺) e bis-2-hidroxiethylmetilamônio (BHEMA⁺), com os ânions acetato e lactato. Para todos a decomposição total ocorreu acima de 285 °C, chegando até 559 °C para o [BHEMA][La].

A temperatura extrapolada (T_{onset}) obtida neste trabalho para o LIP [m-2HEA][Pr], é maior do que a fornecida por Talavera-Prieto et al. (2014). A diferença observada, pode ser justificada, em partes, devido as diferentes taxas de aquecimento utilizadas: enquanto a empregada por eles foi de 2 °C/min, a utilizada neste trabalho foi de 10 °C/min. É sabido que taxas de aquecimento menores, deslocam as curvas TGA para a esquerda, e por consequência, fornecem temperaturas de decomposição menores. Embora os resultados de Pinto (2016), envolvam líquidos iônicos diferentes dos analisados neste trabalho, a comparação ainda é válida, uma vez que os LIPs se diferem devido a pequenas extensões da cadeia alquil do cátion e do ânion. Os valores obtidos neste trabalho estão semelhantes aos reportado pela autora.

4.2 Equilíbrio Líquido-Vapor

As medidas do equilíbrio líquido-vapor foram obtidas sob técnicas e condições distintas: i) ELV em composição finita, com um único solvente, H₂O-LI; ii) ELV em diluição infinita, com diversos solventes, $\gamma_{i,LI}^{\infty}$. Em ambas as metodologias, os líquidos iônicos apróticos (LIAs) serviram, entre outras coisas, para validação da metodologia experimental, de modo que a mesma pudesse ser aplicada para estudo dos líquidos iônicos próticos (LIPs).

4.2.1 ELV entre água-LIs

Conhecer o comportamento dos LIs frente a água é essencial, uma vez que a água é o solvente presente em maior quantidade em diversos processos industriais e, também pelo fato de que mudanças significativas podem ocorrer nas propriedades físico-química dos LIs em sua presença. Para este estudo, o método higrométrico foi

aplicado para obtenção de medidas de equilíbrio líquido-vapor entre a água e os líquidos iônicos de interesse. Por se tratar de uma metodologia não tão difundida, uma vez que um único grupo de pesquisa reportou dados experimentais por meio desta técnica para líquidos iônicos até o momento, uma validação do método foi realizada com LIAs. Primeiramente, foram realizadas as medidas de ELV da água em [BMIM][Br] e [BMIM][BF₄]. A escolha de tais líquidos iônicos ocorreu devido à disponibilidade de dados destas misturas binárias na literatura, ao mesmo tempo que os dados de ELV disponíveis apresentam contradições quando comparados aos dados em diluição infinita publicados por outros autores.

Os valores medidos do equilíbrio de H₂O–[BMIM][Br], nas temperaturas de 20 °C, 32 °C e 40 °C, estão apresentados na Tabela 4.3 junto com os valores de pressão de bolha calculados através dos modelos NRTL e COSMO-SAC. Vale salientar que o resultado com o modelo NRTL vem de correlação dos dados experimentais, enquanto que as pressões calculadas com o modelo COSMO-SAC são puramente previsões. Os resultados das previsões com o modelo COSMO-SAC serão discutidos em detalhes na Subseção 4.2.2. Para facilitar a visualização e realizar a comparação com os valores encontrados na literatura, todos os dados estão dispostos na Figura 4.6.

Observa-se que essa mistura apresenta desvios negativos da idealidade, e consequentemente, indica que os coeficiente de atividade da água (γ_w) são menores do que 1 ($a_w = x_w \gamma_w$). Este comportamento indica uma interação favorável entre água e o LI. O resultado da estimação dos parâmetros do modelo NRTL está apresentado na Tabela 4.4. Os desvios relativos entre a pressão medida e a calculada com o modelo ajustado estão apresentados no subgráfico inserido da Figura 4.6 enquanto que o desvio relativo médio (DRM) para cada temperatura pode ser observado na Tabela 4.3. Para este sistema, os desvios entre os dados e o modelo ajustado ficaram menores que 10 %, com os maiores valores na região da composição mais rica em LI. Nessa região, são registrados os menores valores de pressão, uma vez que a pressão do sistema é a própria pressão de vapor da água. Em termos práticos, constata-se que o maior desvio foi de 8,8 % na temperatura de 20 °C, com a diferença na pressão entre o valor experimental e o calculado de 0,07 kPa. Além disso, vale lembrar que foi utilizado um único conjunto de parâmetros para toda a faixa de temperatura analisada, permitindo a interpolação do ELV entre as temperaturas de 20 °C a 40 °C. Com isso, o modelo

Tabela 4.3: Equilíbrio líquido-vapor da mistura H₂O–[BMIM][Br] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.

a_w	x_w	$U(x_w)$	P_{exp} /kPa	$U(P_{exp})$	NRTL		COSMO-SAC	
					P_{calc} /kPa	DR %	P_{calc} /kPa	DR %
40 °C								
0,107	0,411	0,010	0,79	0,02	0,80	1,63	1,83	56,92
0,182	0,516	0,009	1,34	0,03	1,46	8,74	2,45	45,09
0,260	0,575	0,008	1,92	0,04	1,95	1,61	2,84	32,35
0,362	0,641	0,007	2,67	0,06	2,60	2,62	3,31	19,41
0,379	0,656	0,019	2,80	0,06	2,77	1,11	3,43	18,48
0,507	0,727	0,005	3,74	0,08	3,65	2,31	4,04	7,51
0,562	0,765	0,013	4,15	0,08	4,19	0,97	4,42	6,07
0,684	0,826	0,004	5,05	0,10	5,09	0,94	5,09	0,78
0,761	0,873	0,008	5,62	0,11	5,81	3,48	5,68	1,15
0,818	0,902	0,002	6,04	0,12	6,24	3,34	6,08	0,74
						DRM %	2,68	18,85
32 °C								
0,356	0,631	0,021	1,69	0,04	1,57	7,22	2,08	18,40
0,428	0,678	0,019	2,04	0,04	1,91	6,17	2,32	12,03
0,558	0,754	0,015	2,66	0,05	2,56	3,75	2,76	3,76
0,679	0,821	0,011	3,23	0,07	3,20	0,94	3,23	0,15
0,774	0,876	0,008	3,68	0,07	3,76	1,96	3,68	0,12
0,840	0,916	0,005	4,00	0,08	4,14	3,53	4,05	1,15
0,888	0,950	0,003	4,23	0,09	4,43	4,90	4,37	3,23
0,922	0,974	0,002	4,39	0,09	4,61	4,96	4,58	4,20
						DRM %	4,18	5,38
20 °C								
0,154	0,469	0,007	0,36	0,01	0,34	6,45	0,68	46,99
0,233	0,547	0,015	0,54	0,01	0,50	7,64	0,83	34,36
0,345	0,629	0,005	0,81	0,02	0,74	8,81	1,01	20,06
0,429	0,686	0,011	1,00	0,02	0,94	6,32	1,15	13,06
0,626	0,799	0,007	1,46	0,03	1,44	1,40	1,50	2,52
0,659	0,819	0,003	1,54	0,03	1,54	0,02	1,57	1,99
0,735	0,860	0,002	1,72	0,03	1,75	1,68	1,74	0,89
0,786	0,888	0,004	1,84	0,04	1,89	2,95	1,86	1,10
0,809	0,903	0,002	1,89	0,04	1,96	3,78	1,93	1,68
0,869	0,944	0,002	2,03	0,04	2,15	5,76	2,12	4,05
						DRM %	4,48	12,67

Incerteza padrão: $u(a_w) = 0,003$ e $u(T) = 0,1$ °C.

U corresponde a incerteza expandida, valor numérico calculado por $U=ku_c$, para um nível de confiança de 95 %.

possibilitou a comparação com os dados de Khan et al. (2014), os quais foram obtidos pela mesma técnica utilizada nesta pesquisa.

Khan et al. (2014) forneceram dados experimentais para a mesma mistura biná-

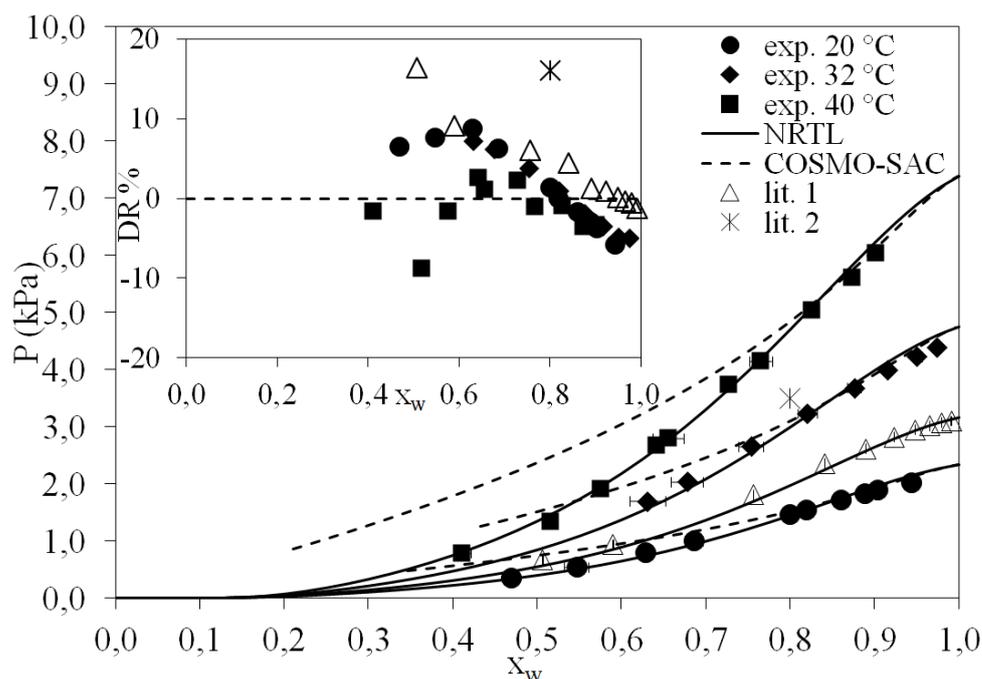


Figura 4.6: Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor entre água-[BMIM][Br]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste do modelo NRTL. Lit. 1 (Δ): Khan et al. (2014); Lit. 2 (*): Kim et al. (2004). Fonte: o autor.

Tabela 4.4: Parâmetros ajustados do modelo NRTL para as misturas binárias H_2O -LIs ($\alpha=0,3$).

LI	b_{21}	b_{12}	f_{obj} (kPa)	R^2	T ($^{\circ}C$)
[BMIM][BF ₄]	$-346,5 \pm 17,4$	$1084,7 \pm 77,9$	0,19	0,997	20 - 40
[BMIM][Br]	$-670,4 \pm 17,1$	$-5504,2 \pm 930,6$	0,29	0,996	20 - 40
[BA][Pr]	$1571,9 \pm 405,8$	$-495,6 \pm 61,3$	0,28	0,996	20 - 40
[DEA][Pr]	$-577,5 \pm 150,3$	$483,3 \pm 50,2$	2,00	0,992	20 - 40
[m-2HEA][Pr]	$-1018,85 \pm 305,6$	$766,97 \pm 98,3$	0,21	0,983	20
[e-2HEA][Pr]	$-798,75 \pm 108,2$	$196,57 \pm 40,5$	0,28	0,983	20

ria em 25 $^{\circ}C$, e por meio do modelo ajustado foi possível realizar a comparação com os dados obtidos neste trabalho. O desvio relativo médio calculado desses dados em relação ao modelo foi de 4,1 %. Os desvios diminuíram conforme a mistura enriquecia em água, e a maior discrepância foi encontrada na menor fração molar de água, correspondendo a 16,4 % ou 0,11 kPa em valores absolutos. Kim et al. (2004), também forneceram dados de ELV para esta mistura, medidos através do método de ponto de ebulição. Uma solução de amostra foi preparada na concentração desejada de LI e, no equilíbrio térmico, a pressão do aparato e a temperatura da solução foram medi-

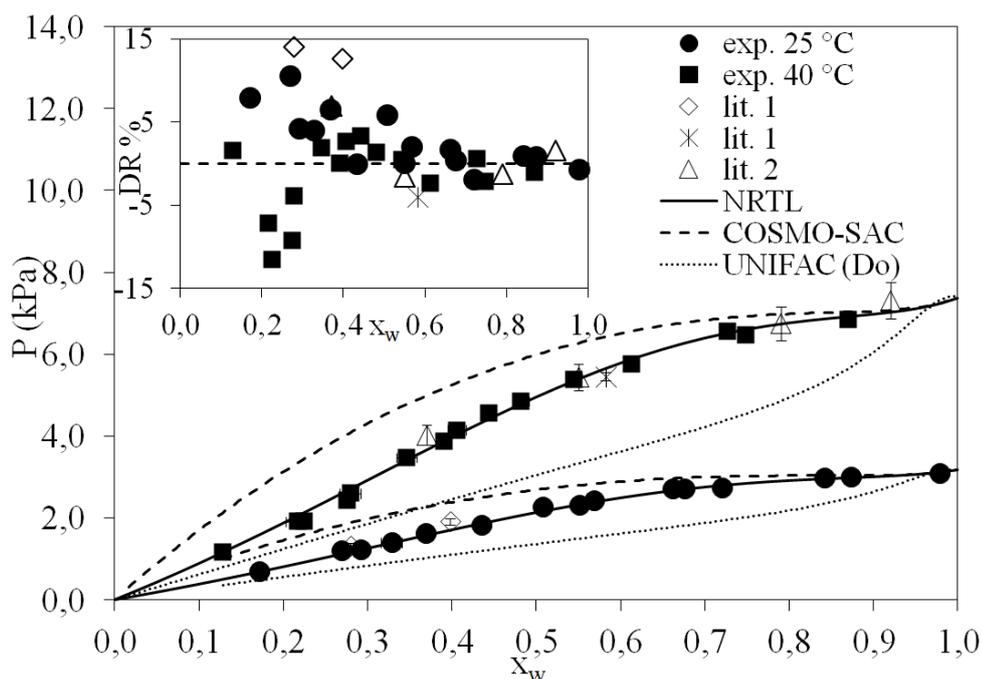


Figura 4.7: Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor entre água-[BMIM][BF₄]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste linear do modelo NRTL. Lit. 1 (◇ e *): Guan et al. (2011); Lit. 2 (△): Nakata et al. (2011)). Fonte: o autor.

das. Com isso, apenas um único ponto coincidiu com a faixa de temperatura analisada neste trabalho, em 32 °C. Em relação ao modelo, o desvio relativo deste ponto foi de 16,1 %, correspondente a uma diferença na pressão de 0,6 kPa.

Para a mistura binária H₂O-[BMIM][BF₄], o ELV foi medido nas temperaturas de 25 °C e 40 °C, para coincidir com os dados disponíveis na literatura. Os valores de equilíbrio obtidos experimentalmente, calculados com o modelo NRTL e preditos com o modelo COSMO-SAC, estão exibidos na Tabela 4.5, juntamente com os respectivos desvios. Da mesma maneira realizada com a mistura anterior, os dados obtidos neste trabalho, experimentais e calculados, estão apresentados na Figura 4.7 junto com os encontrados na literatura (GUAN et al., 2011; NAKATA et al., 2011). Novamente, os desvios relativos dos dados experimentais em relação ao modelo NRTL ajustado estão apresentado no subgráfico da mesma figura.

A interação entre a água e o LI [BMIM][BF₄], diferente do observado para a mistura água e [BMIM][Br], forneceu desvios positivos com relação a Lei de Raoult. Isto indica uma menor compatibilidade entre os dois componentes da mistura binária. O

Tabela 4.5: Equilíbrio líquido-vapor da mistura H₂O–[BMIM][BF₄] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.

a_w	x_w	$U(x_w)$	P_{exp} /kPa	$U(P_{exp})$	NRTL		COSMO-SAC	
					P_{calc} /kPa	DR %	P_{calc} /kPa	DR %
40 °C								
0,159	0,128	0,015	1,17	0,03	1,16	1,54	2,13	44,83
0,259	0,217	0,013	1,91	0,04	2,05	7,12	3,34	42,81
0,259	0,225	0,007	1,91	0,04	2,13	11,56	3,44	44,51
0,330	0,275	0,013	2,44	0,05	2,66	9,18	4,04	39,66
0,353	0,280	0,013	2,61	0,05	2,71	3,85	4,08	36,20
0,471	0,346	0,012	3,48	0,07	3,41	1,93	4,77	27,12
0,526	0,391	0,006	3,88	0,08	3,88	0,07	5,18	25,01
0,562	0,406	0,011	4,15	0,08	4,04	2,71	5,30	21,80
0,619	0,444	0,005	4,57	0,09	4,42	3,30	5,60	18,42
0,657	0,481	0,010	4,85	0,10	4,78	1,37	5,87	17,35
0,728	0,544	0,009	5,37	0,11	5,35	0,47	6,24	13,92
0,779	0,613	0,004	5,75	0,12	5,88	2,32	6,56	12,36
0,877	0,748	0,003	6,47	0,13	6,61	2,12	6,93	6,54
0,889	0,727	0,006	6,56	0,13	6,52	0,57	6,88	4,68
0,929	0,869	0,002	6,86	0,14	6,92	1,00	7,03	2,47
DRM %						3,27	23,85	
25 °C								
0,224	0,172	0,006	0,71	0,02	0,65	7,96	1,29	44,96
0,381	0,270	0,006	1,21	0,03	1,08	10,50	1,84	34,26
0,389	0,292	0,002	1,23	0,03	1,18	4,27	1,94	36,57
0,443	0,328	0,012	1,40	0,03	1,35	4,02	2,11	33,48
0,517	0,368	0,005	1,64	0,03	1,53	6,56	2,28	27,97
0,577	0,435	0,002	1,83	0,04	1,83	0,00	2,50	26,98
0,717	0,508	0,004	2,27	0,05	2,14	5,86	2,71	16,05
0,729	0,551	0,002	2,31	0,05	2,31	0,08	2,80	17,58
0,764	0,568	0,009	2,42	0,05	2,37	2,06	2,84	14,63
0,856	0,662	0,003	2,71	0,06	2,67	1,65	2,97	8,64
0,856	0,675	0,001	2,71	0,06	2,70	0,39	2,98	9,05
0,868	0,720	0,006	2,75	0,06	2,80	1,87	3,01	8,71
0,945	0,842	0,004	3,00	0,06	2,97	0,98	3,04	1,36
0,951	0,873	0,001	3,01	0,06	2,99	0,82	3,04	0,79
0,974	0,979	0,000	3,09	0,06	3,11	0,72	3,11	0,85
DRM %						3,18	18,79	

Incerteza padrão: $u(a_w) = 0,003$ e $u(T) = 0,1$ °C.

U corresponde a incerteza expandida, valor numérico calculado por $U=ku_{cr}$, para um nível de confiança de 95 %.

modelo NRTL conseguiu correlacionar quantitativamente bem os dados experimentais, apresentando desvio relativo médio de aproximadamente 3,2 % em ambas isotermas (25 °C e 40 °C). Os parâmetros estimados do modelo NRTL para essa mistura estão apresentados na Tabela 4.4. Novamente, percebeu-se desvios maiores e não sis-

temáticos entre o modelos ajustado e os dados experimentais na região de composição rica em LI. Como apontado para a mistura anterior, os desvios, nesta região, são maiores por consequência das baixas pressões observadas, onde fica evidenciada qualquer mínima variação na pressão. Para o caso dessa mistura, o maior desvio entre modelo ajustado e experimento foi em 40 °C, o qual ficou em 11,6 %, correspondendo a uma diferença de 0,22 kPa em valor absoluto.

Os resultados obtidos neste trabalho, apresentaram concordância com os dados da literatura para o [BMIM][BF₄]. Guan et al. (2011) forneceram três pontos de equilíbrio, medidos através do método manométrico nas temperaturas analisadas neste trabalho. Em 40 °C um único ponto foi reportado pelos autores na composição $x_w = 0,58$. A diferença com este trabalho é expressa em forma de um desvio relativo de 4,0 % na pressão, que equivale a uma diferença de 0,2 kPa. Em 25 °C dois pontos são apresentados em composições menores de água (0,28 e 0,40), apresentando um desvio relativo médio de 13,4 % com relação aos dados deste trabalho. A diferença absoluta de pressão permaneceu praticamente inalterada (0,18 kPa e 0,24 kPa). Nakata et al. (2011), utilizando o método estático, determinaram a pressão de vapor da água pura, e também a pressão de equilíbrio da mistura H₂O–[BMIM][BF₄] em 40 °C. Entretanto, a pressão de saturação da água pura medida por eles, é maior do que a utilizada nos cálculos deste trabalho, e por consequência a pressão de equilíbrio dessa mistura é sistematicamente maior. Para uma comparação apropriada, os valores de pressão de saturação da água, foram normalizados para serem consistentes com o valor de P_w^{sat} empregado neste estudo (calculado com parâmetros da equação KDB). Após os ajustes em relação a pressão de saturação, o desvio relativo médio entre os dados de Nakata et al. (2011) e os aqui determinados ficou em 3,0 %.

A correlação dos dados experimentais com modelo NRTL permite, além da comparação direta com dados reportados por outros autores em diferentes temperaturas, a obtenção de valores de coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC). Para a mistura binária H₂O–[BMIM][BF₄] os valores de γ_w^∞ nas temperaturas de 25 °C e 40 °C foram 1,06 e 1,13, respectivamente. Valores estes que estão em concordância com os desvios positivos a Lei de Raoult identificados com o ELV em composição finita. Já para a mistura H₂O–[BMIM][Br], devido ao desvio negativo do sistema, o valor de γ_w^∞ foi infinitesimal na faixa de temperatura analisada. Este resultado evidencia a grande

afinidade entre esses dois componentes, indicando que a interação na solução é favorável.

Com as medidas de ELV obtidas para os sistemas água-LIAs, H_2O -[BMIM][Br] e H_2O -[BMIM][BF₄], verificou-se que resultados satisfatórios são alcançados através da técnica higrométrica. Visto que os resultados deste estudo apresentaram concordância com os dados da literatura, os quais foram determinados por meio de diferentes técnicas, como por exemplo utilizando os métodos estático e manométrico. Nesse contexto, considerou-se validado o procedimento experimental, fazendo possível a medição de dados de ELV de água em líquidos iônicos próticos.

Para os LIPs [BA][Pr] e [DEA][Pr] foram realizadas as medições do ELV com a água em 20 °C e 40 °C. Os valores medidos estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Estes LIPs, [BA][Pr] e [DEA][Pr], se assemelham em alguns quesitos, como por exemplo, apresentam a mesma massa molar, são originários do cátion amônio e são formados pelo mesmo ânion. Diferem, apenas, pela posição da cadeia carbônica em sua estrutura. Por consequência apresentam comportamento similar frente à água, exibindo apenas leves diferenças.

Através das Figuras 4.8a e 4.8b, que mostram o diagrama de fases para cada uma das misturas, é possível verificar o comportamento de equilíbrio através dos dados experimentais, ajuste do modelo NRTL e predição do COSMO-SAC. Os parâmetros ajustados do modelo NRTL estão exibidos na Tabela 4.4. Pelo subgráfico apresentado nas Figuras, verifica-se que os ajustes com NRTL não foram tão satisfatórios quanto para os LIAs, uma vez que desvios relativos acima de 20 % foram observados e intervalos de confiança maiores para os parâmetros ajustados foram obtidos.

Para a mistura binária H_2O -[BA][Pr], como pode ser visto na Tabela 4.6, o desvio relativo médio oriundo do ajuste de parâmetros do NRTL ficou em 3,5 % em 40 °C e 11,4 % em 20 °C. Os maiores desvios, em percentual, foram novamente identificados nas menores composições de água, faixa que corresponde as menores de pressões de vapor. Porém, cabe ressaltar que, em termos de diferença absoluta na pressão experimental e calculada, o valor não ultrapassa 0,4 kPa, pra toda a faixa analisada. Em

Tabela 4.6: Equilíbrio líquido-vapor da mistura H₂O–[BA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.

a_w	x_w	$U(x_w)$	P_{exp} / kPa	$U(P_{exp})$	NRTL		COSMO-SAC		
					P_{calc} / kPa	DR %	P_{calc} / kPa	DR %	
40 °C									
0,322	0,3944	0,0086	2,38	0,05	2,30	3,18	1,90	20,24	
0,384	0,4489	0,0043	2,83	0,06	2,70	4,68	2,28	19,49	
0,498	0,5869	0,0063	3,68	0,08	3,80	3,49	3,43	6,78	
0,585	0,6548	0,0029	4,32	0,09	4,39	1,62	4,08	5,61	
0,672	0,7331	0,0044	4,96	0,10	5,08	2,49	4,88	1,62	
0,736	0,7923	0,0019	5,43	0,11	5,62	3,41	5,51	1,38	
0,790	0,8429	0,0027	5,83	0,12	6,07	4,14	6,04	3,53	
0,842	0,8933	0,0010	6,21	0,13	6,51	4,83	6,53	5,12	
0,865	0,9233	0,0014	6,38	0,13	6,77	6,06	6,80	6,54	
0,968	0,9814	0,0002	7,14	0,14	7,24	1,32	7,25	1,43	
DRM %						3,52	7,18		
20 °C									
0,246	0,3887	0,0100	0,58	0,01	0,69	20,69	0,60	4,93	
0,339	0,4861	0,0026	0,79	0,02	0,92	16,41	0,84	5,65	
0,420	0,5767	0,0081	0,98	0,02	1,16	17,63	1,09	10,91	
0,423	0,5763	0,0075	0,99	0,02	1,15	16,69	1,09	10,00	
0,546	0,6744	0,0018	1,28	0,03	1,43	11,59	1,39	9,15	
0,600	0,7166	0,0058	1,40	0,03	1,55	10,18	1,53	9,21	
0,688	0,7829	0,0042	1,61	0,03	1,74	8,10	1,75	8,94	
0,702	0,7960	0,0012	1,64	0,03	1,78	8,27	1,80	9,39	
0,742	0,8286	0,0037	1,74	0,04	1,87	7,90	1,90	9,51	
0,798	0,8817	0,0007	1,87	0,04	2,03	8,49	2,06	10,35	
0,823	0,9012	0,0022	1,93	0,04	2,08	8,02	2,11	9,76	
0,861	0,9428	0,0004	2,01	0,04	2,19	8,85	2,22	9,95	
0,923	0,9743	0,0005	2,16	0,04	2,27	5,27	2,28	5,63	
DRM %						11,39	8,72		

Incerteza padrão: $u(a_w) = 0,003$ e $u(T) = 0,1$ °C.

U corresponde a incerteza expandida, valor numérico calculado por $U = ku_c$, para um nível de confiança de 95 %.

composições menores, a diferença na pressão não é maior que 0,2 kPa.

Já para a mistura H₂O–[DEA][Pr], os desvios relativos médios ficaram em 7,0 % em 40 °C e 11,5 % em 20 °C no ajuste com NRTL. E da mesma maneira que as misturas anteriores, os maiores desvios relativos são observados em composições menores.

Em termos dos desvios com relação a idealidade, ambas as misturas, H₂O–[BA][Pr] e H₂O–[DEA][Pr], apresentam leve desvio negativo da Lei de Raoult ($\gamma_i < 1$). Isto indica que as substâncias são compatíveis com a água, com boa afinidade quando

Tabela 4.7: Equilíbrio líquido-vapor da mistura H₂O-[DEA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC.

a_w	x_w	$U(x_w)$	P_{exp} /kPa	$U(P_{exp})$	NRTL		COSMO-SAC		
					P_{calc} /kPa	DR %	P_{calc} /kPa	DR %	
40 °C									
0,282	0,3739	0,0009	2,08	0,05	1,60	23,31	0,78	62,74	
0,324	0,3989	0,0007	2,39	0,05	1,75	26,84	0,87	63,44	
0,415	0,5580	0,0007	3,06	0,07	2,92	4,74	1,79	41,66	
0,470	0,6215	0,0005	3,47	0,07	3,48	0,42	2,34	32,62	
0,536	0,6780	0,0005	3,96	0,08	4,03	1,96	2,94	25,59	
0,672	0,7784	0,0003	4,96	0,10	5,10	2,90	4,30	13,20	
0,687	0,7980	0,0004	5,07	0,10	5,32	4,95	4,61	9,13	
0,808	0,8855	0,0002	5,96	0,12	6,29	5,55	5,99	0,52	
0,849	0,9199	0,0001	6,27	0,13	6,66	6,26	6,50	3,72	
0,883	0,9421	0,0001	6,52	0,13	6,88	5,55	6,79	4,20	
0,965	0,9789	0,0001	7,12	0,14	7,21	1,27	7,20	1,06	
0,976	0,9820	0,0001	7,20	0,15	7,24	0,48	7,23	0,32	
						DRM %	7,02	21,52	
20 °C									
0,129	0,2185	0,0004	0,30	0,01	0,23	22,92	0,09	69,11	
0,163	0,2750	0,0002	0,38	0,01	0,31	18,23	0,13	65,35	
0,215	0,3938	0,0003	0,50	0,01	0,51	1,94	0,25	50,59	
0,351	0,5817	0,0001	0,82	0,02	0,95	15,81	0,60	26,96	
0,363	0,5930	0,0002	0,85	0,02	0,98	15,72	0,63	25,72	
0,430	0,6368	0,0016	1,00	0,02	1,11	10,57	0,76	23,98	
0,504	0,7202	0,0002	1,17	0,02	1,38	17,46	1,08	7,94	
0,584	0,7690	0,0001	1,36	0,03	1,55	14,07	1,31	3,92	
0,626	0,7997	0,0010	1,46	0,03	1,66	14,12	1,46	0,18	
0,654	0,8151	0,0001	1,52	0,03	1,72	12,97	1,54	1,11	
0,758	0,8850	0,0001	1,77	0,04	1,98	12,01	1,90	7,57	
0,759	0,8865	0,0006	1,77	0,04	1,98	12,16	1,91	7,84	
0,775	0,8904	0,0001	1,81	0,04	2,00	10,62	1,93	6,66	
0,859	0,9390	0,0001	2,00	0,04	2,16	8,09	2,14	6,99	
0,943	0,9777	0,0001	2,20	0,04	2,28	3,73	2,28	3,57	
0,944	0,9803	0,0001	2,20	0,04	2,29	3,93	2,28	3,80	
0,971	0,9848	0,0001	2,26	0,05	2,30	1,57	2,30	1,49	
						DRM %	11,52	18,40	

Incerteza padrão: $u(a_w) = 0,003$ e $u(T) = 0,1$ °C.

U corresponde a incerteza expandida, valor numérico calculado por $U=ku_{c,r}$, para um nível de confiança de 95 %.

em mistura. Líquidos iônicos com essa característica permitem a adição de água caso seja necessário a redução da sua viscosidade. Porém, processos em que existe a necessidade de secagem do líquido iônico em escala industrial se tornam de alto custo (BAILEY et al., 2017).

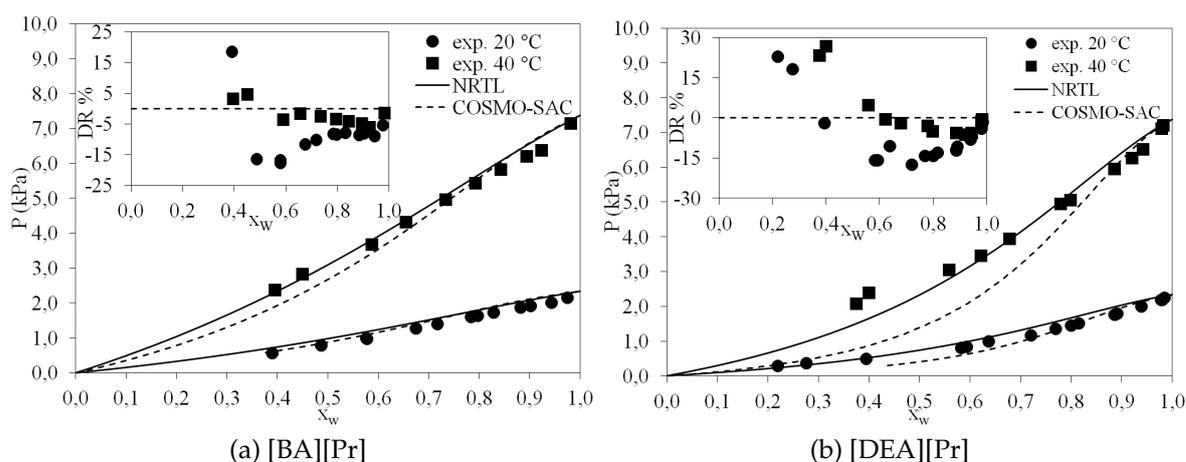


Figura 4.8: Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor da H_2O com (a) [BA][Pr] e (b) [DEA][Pr]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste do modelo NRTL. Fonte: o autor.

Além destes LIPs, foi avaliado o equilíbrio líquido-vapor dos líquidos [m-2HEA][Pr] e do [e-2HEA][Pr] com água na temperatura de 20 °C. Nestes LIPs, o ânion permanece o mesmo e os cátions se diferenciam pela adição do grupo metila ou etila ligado ao nitrogênio da amina 2-hidroxietilamônio. Os resultados obtidos para o equilíbrio líquido-vapor para as misturas binárias H_2O -[m-2HEA][Pr] e H_2O -[e-2HEA][Pr], estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4.8 e 4.9. Os diagramas de equilíbrio destes sistemas estão exibidos na Figura 4.9.

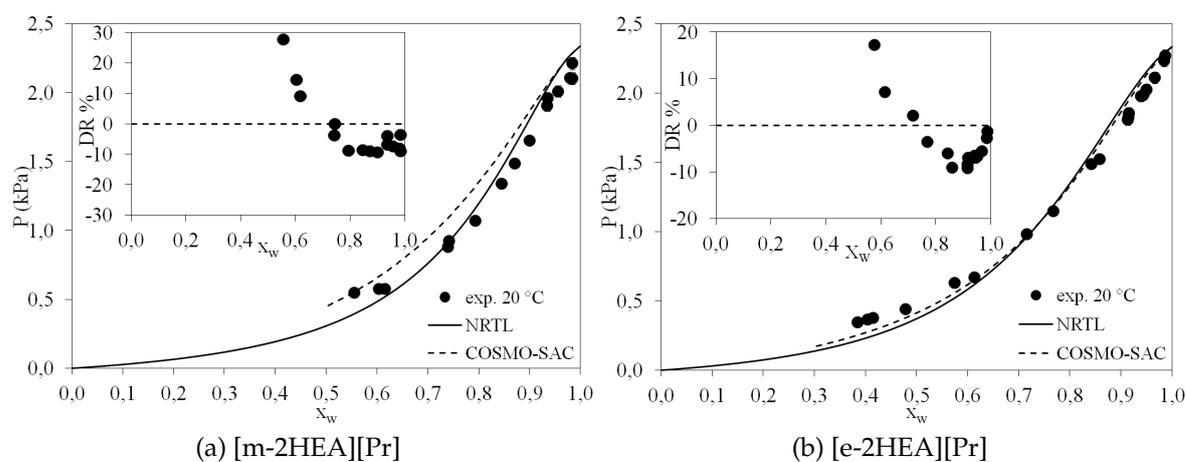


Figura 4.9: Determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-vapor da H_2O com (a) [m-2HEA][Pr] e (b) [e-2HEA][Pr]. O gráfico adicional mostra o desvio relativo dos dados em relação ao ajuste do modelo NRTL. Fonte: o autor.

Tabela 4.8: Equilíbrio líquido-vapor da mistura H₂O–[m-2HEA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC em 20 °C.

a_w	x_w	$U(x_w)$	P_{exp} /kPa	$U(P_{exp})$	NRTL		COSMO-SAC	
					P_{calc} /kPa	DR %	P_{calc} /kPa	DR %
0,234	0,5557	0,0003	0,55	0,01	0,39	27,90	0,56	1,43
0,245	0,6165	0,0002	0,57	0,01	0,52	9,30	0,70	21,80
0,246	0,6040	0,0006	0,58	0,01	0,49	14,67	0,67	15,66
0,376	0,7403	0,0005	0,88	0,02	0,91	3,73	1,09	24,43
0,394	0,7423	0,0002	0,92	0,02	0,92	0,15	1,10	19,58
0,457	0,7941	0,0001	1,07	0,02	1,16	8,69	1,32	23,65
0,571	0,8453	0,0003	1,34	0,03	1,45	8,59	1,57	17,66
0,635	0,8718	0,0001	1,49	0,03	1,62	8,85	1,71	15,20
0,706	0,9003	0,0001	1,65	0,03	1,80	9,23	1,87	12,96
0,813	0,9351	0,0001	1,90	0,04	2,03	6,70	2,06	8,10
0,837	0,9358	0,0001	1,96	0,04	2,03	3,87	2,06	5,20
0,858	0,9564	0,0001	2,01	0,04	2,16	7,35	2,16	7,82
0,898	0,9843	0,0001	2,10	0,04	2,29	8,85	2,29	8,87
0,899	0,9804	0,0001	2,10	0,04	2,27	7,99	2,27	8,04
0,945	0,9843	0,0001	2,21	0,04	2,29	3,42	2,29	3,43
					DRM %	8,62		12,92

Incerteza padrão: $u(a_w) = 0,003$ e $u(T) = 0,1$ °C.

U corresponde a incerteza expandida, valor numérico calculado por $U=ku_c$, para um nível de confiança de 95 %.

Os parâmetros ajustados do modelo NRTL, resultado da correlação dos dados experimentais, também estão apresentados na Tabela 4.4. Verifica-se que os desvios relativos médios encontrados, em percentual, foi de 8,6 para a mistura H₂O–[m-2HEA][Pr] e de 7,7 para H₂O–[e-2HEA][Pr]. Já a diferença absoluta, entre a pressão medida e a calculada, para toda a faixa de composição, permaneceu sempre menor que 0,2 kPa. Para o [m-2HEA][Pr], na pressão de 0,55 kPa a diferença observada entre o valor medido e o calculado é de 0,16 kPa enquanto que para o [e-2HEA][Pr] em 0,44 kPa a diferença é de 0,10 kPa.

Através do modelo NRTL, foi realizada a extrapolação dos dados da composição finita dessas misturas, e calculado o coeficiente de atividade em diluição infinita da água nos líquidos iônicos próticos ($\gamma_{H_2O, LIPs}^\infty$):

- $\gamma_{H_2O, [BA][Pr]}^\infty = 0,596$ em 20 °C / $\gamma_{H_2O, [BA][Pr]}^\infty = 0,626$ em 40 °C;
- $\gamma_{H_2O, [DEA][Pr]}^\infty = 0,362$ em 20 °C / $\gamma_{H_2O, [DEA][Pr]}^\infty = 0,397$ em 40 °C;
- $\gamma_{H_2O, [m-2HEA][Pr]}^\infty = 0,102$ em 20 °C;

Tabela 4.9: Equilíbrio líquido-vapor da mistura H₂O-[e-2HEA][Pr] e modelagem termodinâmica utilizando NRTL e COSMO-SAC em 20 °C.

a_w	x_w	U(x_w)	P_{exp} /kPa	U(P_{exp})	NRTL		COSMO-SAC	
					P_{calc} /kPa	DR %	P_{calc} /kPa	DR %
0,188	0,4781	0,0053	0,44	0,01	0,34	23,69	0,38	14,38
0,269	0,5742	0,0021	0,63	0,01	0,52	17,32	0,56	11,52
0,285	0,6131	0,0012	0,67	0,02	0,62	7,22	0,65	2,50
0,420	0,7155	0,0032	0,98	0,02	0,96	2,20	0,97	1,32
0,490	0,7672	0,0008	1,15	0,02	1,19	3,54	1,18	2,92
0,635	0,8421	0,0019	1,49	0,03	1,57	5,92	1,55	4,07
0,651	0,8579	0,0005	1,52	0,03	1,66	9,06	1,63	7,11
0,772	0,9134	0,0003	1,81	0,04	1,97	9,11	1,94	7,45
0,780	0,9146	0,0003	1,83	0,04	1,98	8,34	1,95	6,71
0,793	0,9157	0,0010	1,86	0,04	1,98	6,87	1,95	5,29
0,845	0,9392	0,0003	1,98	0,04	2,10	6,42	2,08	5,24
0,849	0,9433	0,0003	1,99	0,04	2,12	6,92	2,10	5,82
0,865	0,9505	0,0002	2,02	0,04	2,16	6,61	2,14	5,67
0,902	0,9667	0,0004	2,11	0,04	2,23	5,55	2,22	4,99
0,955	0,9849	0,0001	2,23	0,05	2,29	2,64	2,29	2,48
0,970	0,9868	0,0002	2,27	0,05	2,30	1,32	2,30	1,19
					DRM %	7,67		5,54

Incerteza padrão: $u(a_w) = 0,003$ e $u(T) = 0,1$ °C.

U corresponde a incerteza expandida, valor numérico calculado por $U=ku_c$, para um nível de confiança de 95 %.

- $\gamma_{H_2O,[e-2HEA][Pr]}^\infty = 0,113$ em 20 °C.

Com base nos resultados de IDAC, corroborando os dados de ELV, verifica-se que todos apresentam boa compatibilidade com a água ($\gamma_i^\infty < 1$) e desvios negativos da idealidade. Fato este, que está diretamente relacionado com as ligações de hidrogênio realizadas entre as substâncias, e também, em função da polaridade dos componentes: a água é uma molécula polar e por consequência tenderá a ter uma maior afinidade com outras moleculares polares. Por isso, todos valores de IDAC para esses líquidos iônicos próticos são menores que a unidade. Com base nos valores de IDAC estimados, pode-se indicar uma ordem de afinidade com a água: [m-2HEA][Pr] > [e-2HEA][Pr] > [DEA][Pr] > [BA][Pr]. Nos LIs [BA][Pr] e [DEA][Pr], a molécula é essencialmente polar devido a região em que o átomo de nitrogênio se encontra. Porém, as outras regiões da molécula apresentam caráter apolar, pelo fato de ser uma cadeia carbônica. Já nos LIs [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr], que apresentaram os menores valores de IDAC, a molécula é predominantemente de caráter polar, pois, além da amina, possuem um grupo hidroxila no final da cadeia carbônica. Essa questão também será abordada na

próxima seção com base nos resultados alcançados com o modelo COSMO-SAC.

4.2.2 ELV com modelos preditivos

O modelo COSMO-SAC pôde ser aplicado para todas as misturas binárias estudadas neste trabalho. Para tanto, foram realizados cálculos de química quântica computacional com a tecnologia COSMO para a geração da superfície de cargas induzidas das moléculas de LI. Para este cálculo, foi necessária a construção e otimização das estruturas moleculares. Nas Figuras 4.10 a 4.12, estão apresentados os perfis- σ , as superfícies de cargas induzidas tridimensionais e os gráficos de pizza dos líquidos iônicos estudados. Todos os perfis criados para este trabalho, além de outros, estão depositados no banco de dados aberto do grupo de pesquisa LVPP¹ (SOARES et al., 2020). Nas superfícies apresentadas aqui, as cores representam as cargas induzidas na superfície da molécula: vermelha são regiões positivas, azul são regiões negativas e verde regiões neutras. Nas Figuras 4.10 a 4.12, na esquerda são apresentadas as estruturas tridimensionais do cátion (estrutura superior) e do ânion (estrutura inferior) de cada líquido iônico. À direita são mostrados dois gráficos de pizzas que correspondem aos componentes da mistura: o gráfico superior ao LI e o gráfico inferior à água. Nestes gráficos, as fatias que sobressaem do círculo, indicam a quantidade de cada região das moléculas com possibilidade de realização ligação de hidrogênio. Como já é de conhecimento, a água é uma molécula capaz de formar ligações de hidrogênio, logo, pelo gráfico de pizza, verifica-se que praticamente todas as regiões da sua molécula sobressaem do círculo.

Percebe-se que, para os líquidos iônicos apróticos, oriundos do cátion imidazólio, pelas superfícies de carga e gráficos de pizza exibidos na Figura 4.10, apenas o ânion é capaz de formar ligações de hidrogênio. Com isso, será ele o responsável pelas interações entre esses LIs e água, uma vez que ocorre entre eles uma ligação intermolecular mais forte. Devido a essas fortes ligações de hidrogênio, o ânion é dominante nas interações que controlam a miscibilidade com a água (CAMMARATA et al., 2001). Em consequência, devido a alta eletronegatividade do F^- e Br^- , em misturas com água eles são os aceptores de elétrons ao passo que nas interações das moléculas de água com o

¹<<https://github.com/lvpp/sigma>>

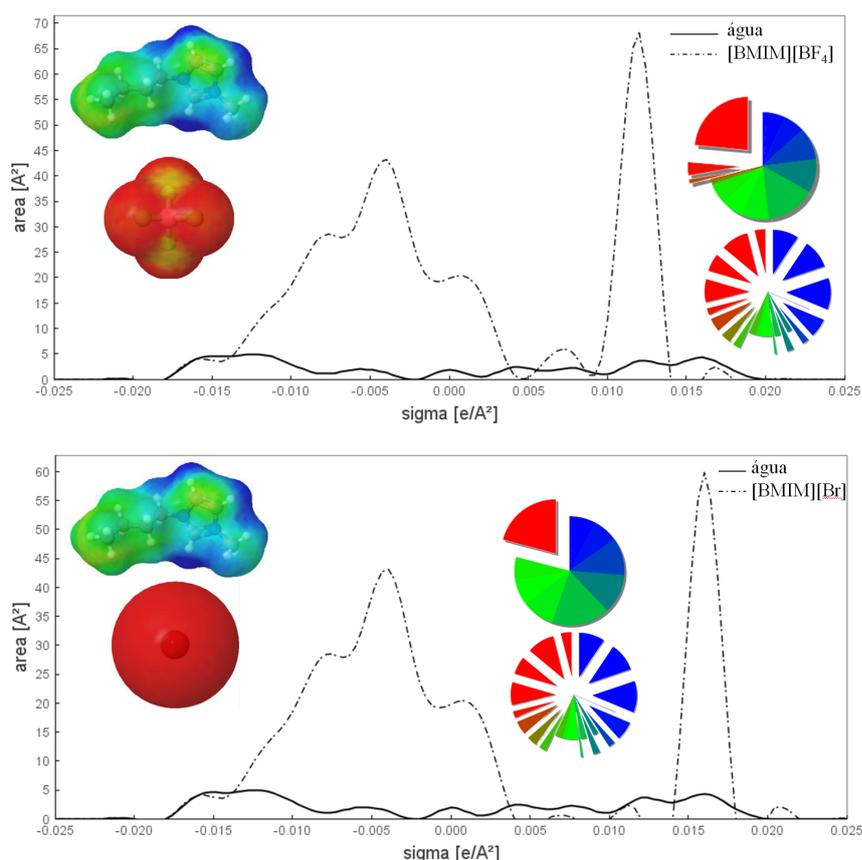


Figura 4.10: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis- σ dos líquidos iônicos: [BMIM][BF₄] e [BMIM][Br]. Fonte: o autor.

cátion [BMIM]⁺ prevalecem as forças de van der Waals (PRADO, 2006). Sobretudo, a discussão a respeito da ligação entre os próprios íons que compõem o LI, e a formação, ou não, da ligação de hidrogênio entre eles, é bastante controversa (DUPONT, 2004). Em relação aos perfis- σ , ambos são muito similares, pelo fato de ser o mesmo cátion volumoso e a variação da estrutura estar somente no ânion, que corresponde a uma menor parcela de área da molécula. Pode-se observar que o ânion Br⁻ apresenta uma densidade de carga induzida levemente mais positiva que o BF₄⁻.

Nos LIPs, a mudança na estrutura molecular ocorre na parte mais volumosa, no cátion. Assim, os gráficos de perfis- σ se diferenciam mais, como pode ser visto nas Figuras 4.11 e 4.12. Por meio dos gráficos de pizza, observa-se que para essa categoria de líquidos iônicos, ambos os íons, cátion e ânion, dispõem de uma parcela suscetível a fazer ligações de hidrogênio com a água. A principal diferença entre PIL e AIL, é que nos próticos há a presença de um próton disponível capaz de promover ligações de hidrogênio (KENNEDY; DRUMMOND, 2009). Segundo Álvarez (2010), solventes que

apresentam ligações entre N–H e O–H são doadores de prótons, capazes de formar ligações de hidrogênio, ou seja, a interação com as moléculas de água será mais forte. Por consequência disso, os modelos preditivos podem apresentar maiores dificuldades na predição do coeficiente de atividade, uma vez que se trata de uma mistura complexa e com diversas possibilidades de ligações de hidrogênio.

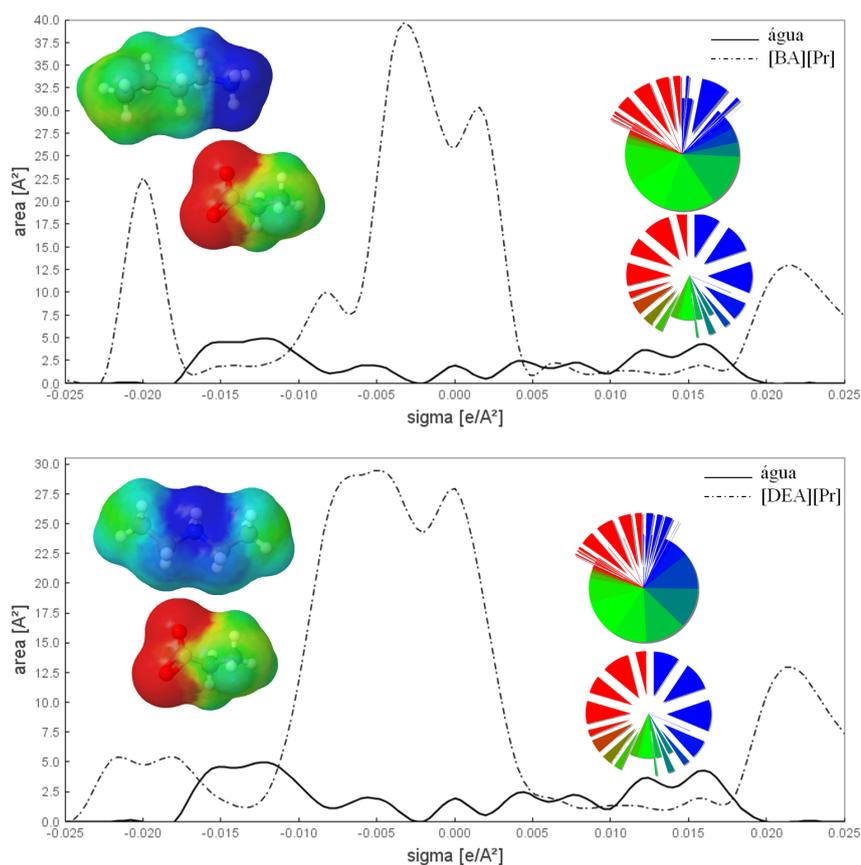


Figura 4.11: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis- σ dos líquidos iônicos: [BA][Pr] e [DEA][Pr]. Fonte: o autor.

Em relação à predição do ELV das misturas binárias H₂O–LI, verifica-se que o modelo COSMO-SAC, com a parametrização HB2, conseguiu prever de forma qualitativa o comportamento de todas as misturas estudadas. Nos diagramas de fase do ELV de H₂O–LIs apresentados na Subseção 4.2.1, a linha tracejada correspondeu à predição deste modelo. O COSMO-SAC foi capaz de perceber os desvios da idealidade, independente de serem negativos ou positivos, leves ou acentuados. Isto mostra o quanto os modelos baseados na teoria COSMO podem ser úteis na ausência de dados experimentais, sendo uma alternativa aos modelos baseados na contribuição de grupos. O

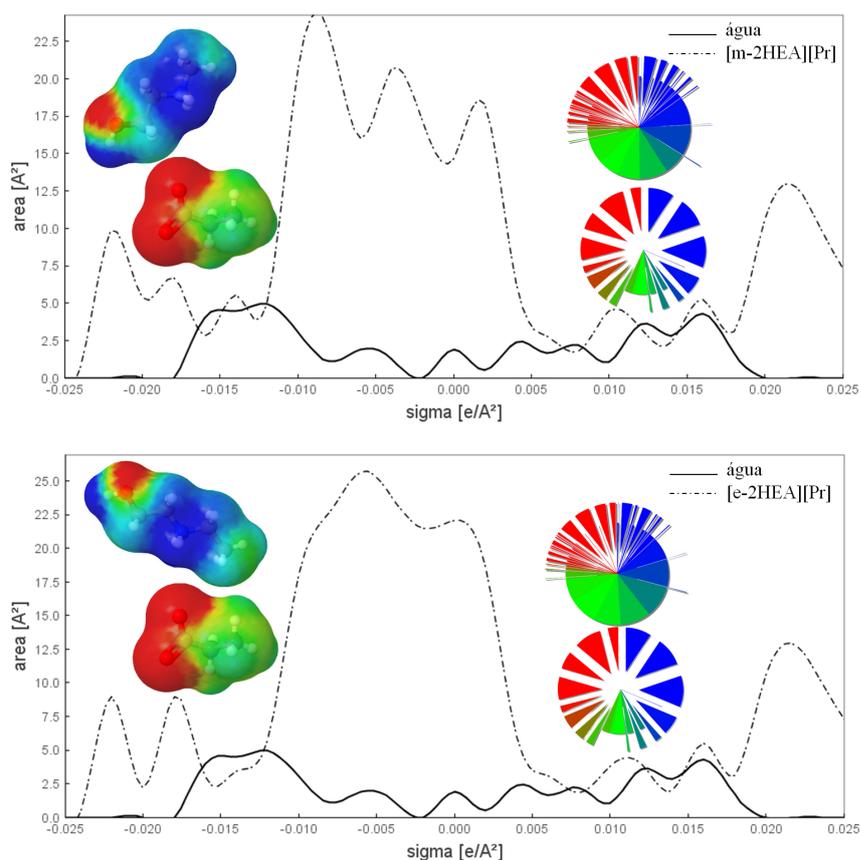


Figura 4.12: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis- σ dos líquidos iônicos: [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.

modelo COSMO-SAC-HB2, teve um maior desvio da realidade conforme diminui a quantidade de água presente na mistura, ou seja, apresenta maior dificuldade quando se tem uma maior proporção de líquido iônico. Este fato já era esperado, uma vez que mesmo o modelo NRTL ajustado aos dados experimentais, apresentou a mesma dificuldade. Possivelmente, isto se deve ao fato da pressão de vapor ser muito baixa, tendendo a zero, já que os líquidos iônicos, em geral, apresentam pressão de vapor negligenciável. Este fato também foi observado no trabalho realizado por Khan et al. (2014), que utilizou o modelo COSMO-RS para prever o comportamento de LIs em água. Os autores observaram que, de maneira geral, o desvio do modelo aumenta na medida em que a mistura fica pobre em água. Pode-se pensar também, que a representação dos LIs com os modelos COSMO deve ser mais estudada, através de uma comparação sistemática entre a representação dos LIs através de ânions e cátions separados frente à superfície gerada de forma conjunta. Vale a pena ressaltar mais uma vez que a estimação dos parâmetros para as constantes de ligação de hidrogênio da variante

HB2, não envolveu moléculas de líquidos iônicos, apenas moléculas de hidrocarbonetos, alcoóis, cetonas, entre outras. Logo, outra alternativa possível para uma melhor predição para sistemas envolvendo LIs, seria reestimar os parâmetros incluindo dados de ELV de líquidos iônicos.

Outro modelo preditivo empregado neste estudo foi o UNIFAC (Do). Porém, o mesmo pôde ser aplicado apenas para o cálculo do equilíbrio entre a H_2O –[BMIM][BF_4], já que, dentre os LIs estudados neste trabalho, é o único que dispõe dos parâmetros de interação publicados. Como visto na Figura 4.7, o UNIFAC (Do) não conseguiu prever a tendência do equilíbrio mostrada pelos dados experimentais. Por meio dos resultados medidos neste trabalho e comparados com os encontrados na literatura para a mistura H_2O –[BMIM][BF_4], a mesma apresenta desvio positivo da idealidade, uma vez que para todos os pontos medidos o coeficiente de atividade é maior que 1 ($\gamma_w = a_w/x_w$). Mesmo tendo os parâmetros estimados para todos os grupos e subgrupos dos componentes do sistema, o UNIFAC (Do) apresenta a tendência inversa da realidade, de desvio negativo.

Como mencionado anteriormente, os modelos preditivos baseados em contribuição de grupos requerem dados termodinâmicos experimentais como ELV, IDAC e/ou entalpia de excesso, para a estimação dos parâmetros binários. Logo, esse desvio negativo apresentado pelo UNIFAC (Do) provavelmente está relacionado com as propriedades termodinâmicas utilizadas na estimação dos seus parâmetros para os grupos e subgrupos desta mistura. Todavia, em alguns casos, é comum a falta de informações de ELV e a utilização de apenas dados de IDAC, por exemplo. Neste caso, o problema provavelmente está na escolha do dado experimental de IDAC feita por Hector e Gmehling (2014) para a estimação dos parâmetros dos grupos da mistura H_2O –[BMIM][BF_4]. Na subseção 4.2.3.3 este dado será apresentado juntamente com os valores medidos aqui neste trabalho, a fim de criticá-lo e compará-lo com os dados de ELV em composição finita. De qualquer forma, é sabida a necessidade de dados experimentais confiáveis para a estimação dos parâmetros de modelos baseados na contribuição de grupos. Caso não se tenha estes dados, estas ferramentas não podem ser utilizadas, sob pena de não oferecerem resultados confiáveis.

4.2.3 Coeficiente de atividade em diluição infinita ($\gamma_{i,LI}^{\infty}$)

4.2.3.1 $\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^{\infty}$ - Validação da técnica

Por meio da cromatografia gasosa inversa, a partir do tempo de retenção (t_R), calculou-se o coeficiente de atividade em diluição infinita de oito solventes orgânicos e água no líquido iônico [BMIM][BF₄], utilizando a Equação 2.48. Para fins de exemplificação, alguns cromatogramas, dos solventes analisados neste líquido iônico, estão apresentados no Apêndice C, nas Figuras C.1 e C.2. Os dados experimentais de IDAC obtidos para os solventes orgânicos, através das colunas com cargas 23 %, 27 % e 30 %, podem ser vistos nas Tabelas 4.10 e 4.11. A escolha dos solventes ocorreu para validar a metodologia empregada, de acordo com referências bibliográficas que dispunham dados já publicados.

Tabela 4.10: Coeficientes de atividade em diluição infinita dos solventes em [BMIM][BF₄] nas temperaturas de 30 °C, 50 °C e 70 °C obtidos com as colunas de 23 % e 27 % de carga.

Substância	23 %			27 %		
	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
Hexano	55,68±2,73	50,65±1,50	47,59±1,86	69,51±3,03	68,05±3,09	63,59±2,81
Ciclohexano	33,81±1,61	29,56±0,90	27,41±0,97	38,47±1,64	35,61±1,99	35,63±1,25
Benzeno	2,47±0,11	2,33±0,14	2,44±0,15	2,62±0,10	2,78±0,11	2,96±0,13
Tolueno	4,16±0,15	3,86±0,13	4,01±0,12	4,50±0,20	4,70±0,31	4,92±0,30
Clorofórmio	0,96±0,06	1,15±0,07	1,27±0,04	1,14±0,04	1,31±0,05	1,52±0,05
Diclorometano	0,93±0,03	1,05±0,05	1,13±0,07	1,04±0,04	1,18±0,10	1,30±0,06
2-butanona	1,57±0,07	1,71±0,06	1,75±0,06	1,88±0,07	1,97±0,09	2,13±0,07
Acetato de etila	2,78±0,12	2,86±0,15	2,92±0,10	3,12±0,19	3,41±0,18	3,63±0,11

Valor após \pm é a incerteza expandida do IDAC $U(\gamma_{i,LI}^{\infty})$, calculado por $U=ku_c$, correspondendo ao nível de confiança de 95 %.

O valor de IDAC está diretamente relacionado com a interação entre o solvente e o LI. As interações, por consequência, ocorrem de acordo com a polaridade das espécies envolvidas no equilíbrio. De forma geral, se o soluto injetado leva um maior tempo para percorrer a coluna, apresentando um tempo de retenção maior, significa que ele está interagindo mais com os componentes do recheio da coluna. Este maior tempo

Tabela 4.11: Coeficientes de atividade em diluição infinita dos solventes em [BMIM][BF₄] nas temperaturas de 30 °C, 50 °C e 70 °C obtidos com a coluna de 30 % de carga.

Substância	30 %		
	30 °C	50 °C	70 °C
Hexano	71,31±3,60	66,24±3,47	62,80±3,33
Ciclohexano	40,18±2,06	36,07±1,89	32,57±1,77
Benzeno	2,56±0,12	2,67±0,17	2,47±0,15
Tolueno	4,64±0,23	4,47±0,26	4,65±0,22
Clorofórmio	1,16±0,09	1,25±0,08	1,42±0,09
Diclorometano	1,06±0,07	1,13±0,06	1,20±0,06
2-butanona	1,85±0,11	1,86±0,10	1,91±0,10
Acetato de etila	3,22±0,20	3,19±0,17	3,26±0,19

Valor após ± é a incerteza expandida do IDAC $U(\gamma_{i,LI}^{\infty})$, calculado por $U=ku_c$, correspondendo ao nível de confiança de 95 %.

indica uma maior afinidade entre fase líquida e fase vapor. Com base nisso, os valores de IDAC, vistos nas Tabelas 4.10 e 4.11, apontam as substâncias que apresentam maior ou menor afinidade com o LIA [BMIM][BF₄].

As substâncias cloradas foram as identificadas como as com maior afinidade com o [BMIM][BF₄]. Especificamente, o diclorometano e o clorofórmio forneceram valores de $\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^{\infty}$ muito próximos à unidade em todas as condições de análise. Para melhor visualização dos resultados alcançados, e também, para comparação com dados da literatura, os valores de IDAC do diclorometano e do clorofórmio em [BMIM][BF₄] obtidos neste trabalho estão exibidos na Figura 4.13 e Figura 4.14.

Observa-se que os valores de IDAC apresentam leve dependência com a temperatura, aumentando com o aumento da temperatura. Contudo, considerando a incerteza nos dados, em geral, não apresentam diferença significativa na faixa de temperatura analisada. Também não foi observada grande influência da carga de LI no recheio no valor de IDAC medido. Para o diclorometano, verifica-se uma ótima concordância entre os dados obtidos neste trabalho e os de Zhou et al. (2007). Por outro lado, percebe-se uma maior variabilidade de $\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^{\infty}$, quando comparados aos dados de Revelli et al. (2009). Entretanto, cabe ressaltar que estão em discussão valores de pe-

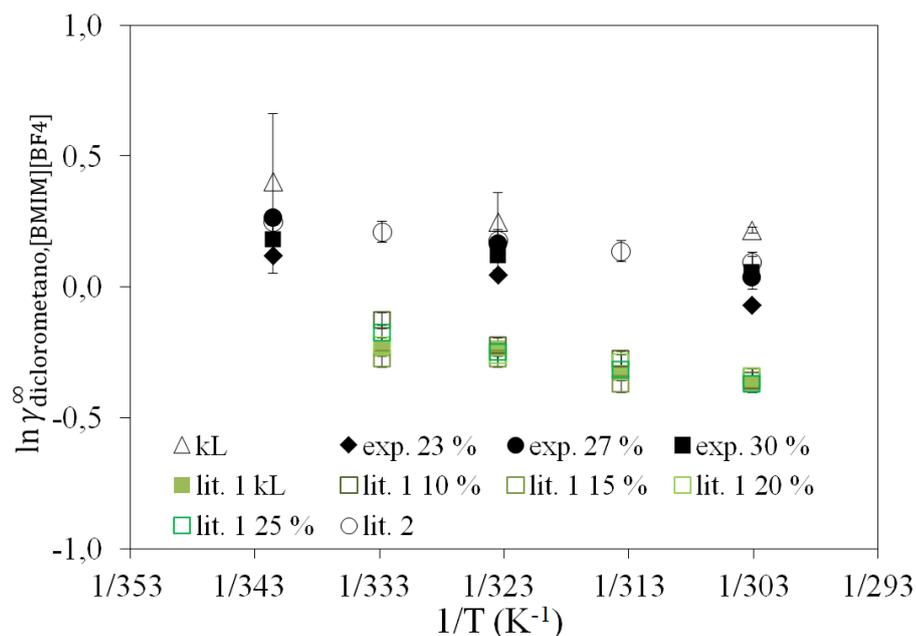


Figura 4.13: Coeficiente de atividade em diluição infinita do diclorometano em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhou et al. (2007). Fonte: o autor.

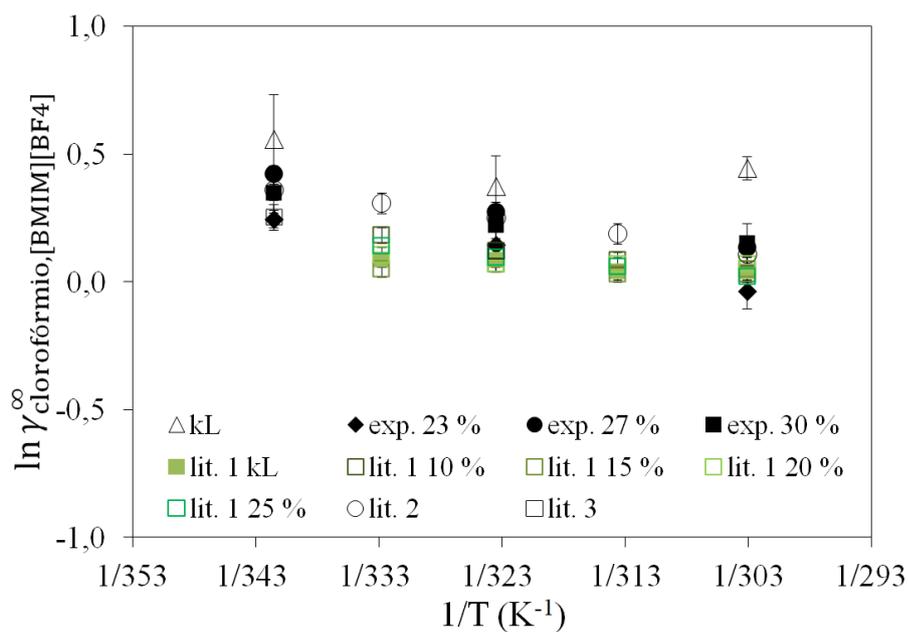


Figura 4.14: Coeficiente de atividade em diluição infinita do clorofórmio em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhou et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006). Fonte: o autor.

quena ordem de grandeza, além disso, apresentados em formato de logaritmo natural, que maximiza as diferenças em valores menores. Por exemplo, em 30 °C, a média obtida neste trabalho é 1,0, e a de Revelli et al. (2009) é 0,70. Já com o clorofórmio, os dados de IDAC apresentam concordância entre todos os dados da literatura (REVELLI

et al., 2009; ZHOU et al., 2007; FOCO et al., 2006).

Hexano e ciclohexano foram os solventes que apresentaram os maiores valores de IDAC, demonstrando que substâncias apolares, em especial hidrocarbonetos, não são compatíveis com o [BMIM][BF₄]. O hexano é o solvente com menor afinidade com o [BMIM][BF₄], chegando a ser encontrado o valor de $\gamma_{\text{hexano},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^{\infty}$ de aproximadamente 71. Sobretudo, estes valores estão de acordo com o reportado por outros autores (ZHOU; WANG, 2006; FOCO et al., 2006; ZHANG et al., 2007; REVELLI et al., 2009; BAHLMANN et al., 2009), como pode ser visualizado na Figura 4.15. Para essa mistura binária, por conter várias referências na literatura que disponibilizaram dados de IDAC, optou-se por apresentar esses valores com a escala do eixo y não iniciando no zero, para facilitar a observação da dispersão entre os dados. Sobre os altos valores de IDAC para hidrocarbonetos em LIs, Revelli et al. (2009) apontaram que o aumento de carbonos na cadeia de n -alcanos faz com que o valor de IDAC aumente, enquanto o oposto é visto com a inserção de ligações duplas e triplas. Neste trabalho, não foram determinados valores de IDAC de outros hidrocarbonetos lineares para verificar tal afirmação. Porém, determinou-se o IDAC de um hidrocarboneto cíclico, o ciclohexano, e valores menores de coeficiente de atividade em diluição infinita foram encontrados quando comparados com os obtidos com o hexano. Na Figura 4.16, podem ser verificados os valores de IDAC do ciclohexano em [BMIM][BF₄].

Os solventes discutidos acima, foram aqueles que apresentaram valores extremos de $\gamma_{i,[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^{\infty}$, sejam eles pequenos ou grandes. Isto é, os solventes com maior diferença de polaridade, hexano e ciclohexano, e os com maior semelhança de polaridade, diclorometano e clorofórmio. Além deles, ainda foram analisados outros quatro solventes que forneceram dados intermediários para $\gamma_{i,[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^{\infty}$. Da mesma maneira, os resultados alcançados neste trabalho foram comparados com os da literatura, para fins da validação da técnica. Os valores de $\gamma_{\text{benzeno},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^{\infty}$ e $\gamma_{\text{tolueno},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^{\infty}$ estão exibidos na Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente, simultaneamente com os dados reportados por outros autores. Ainda, valores de $\gamma_{2\text{-butanona},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^{\infty}$ e $\gamma_{\text{acetato de etila},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^{\infty}$ estão apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente, fazendo a comparação entre os medidos neste trabalho e os disponíveis na literatura.

Como pode ser observado, os resultados de IDAC obtidos com esse estudo para

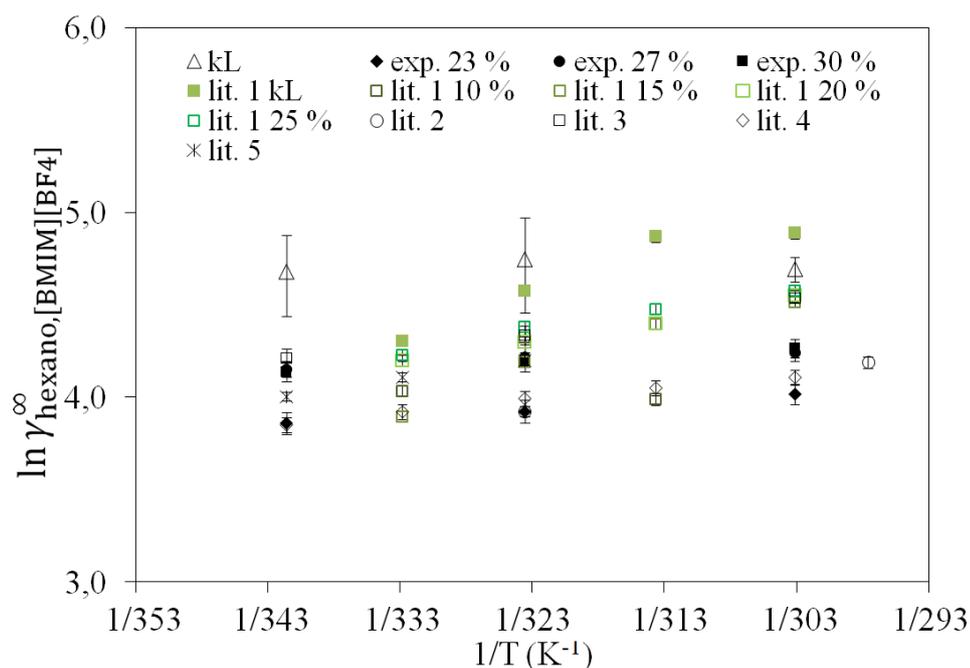


Figura 4.15: Coeficiente de atividade em diluição infinita do hexano em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006), lit. 5: Bahlmann et al. (2009). Fonte: o autor.

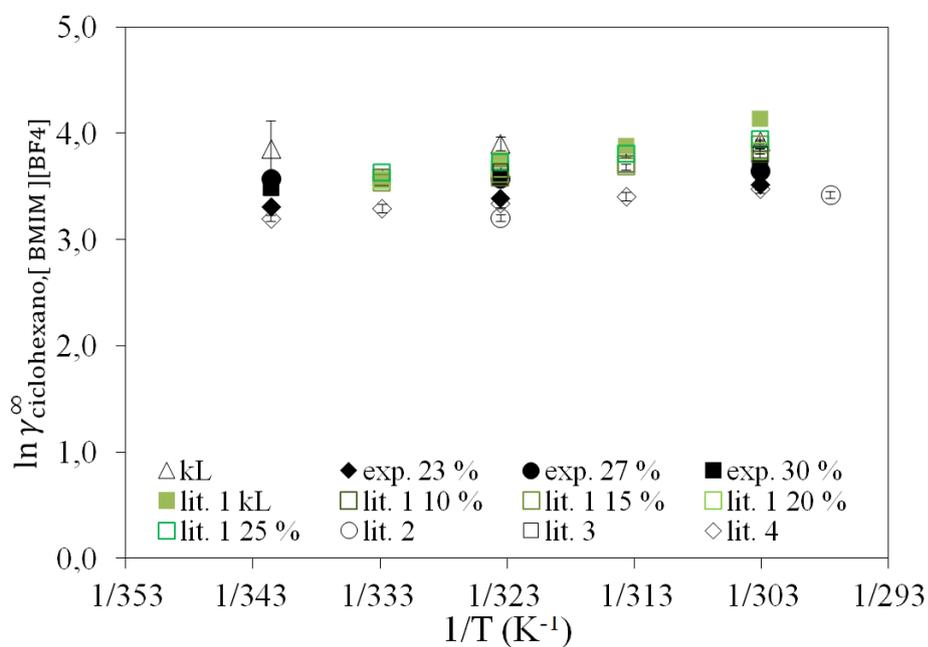


Figura 4.16: Coeficiente de atividade em diluição infinita do ciclohexano em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006). Fonte: o autor.

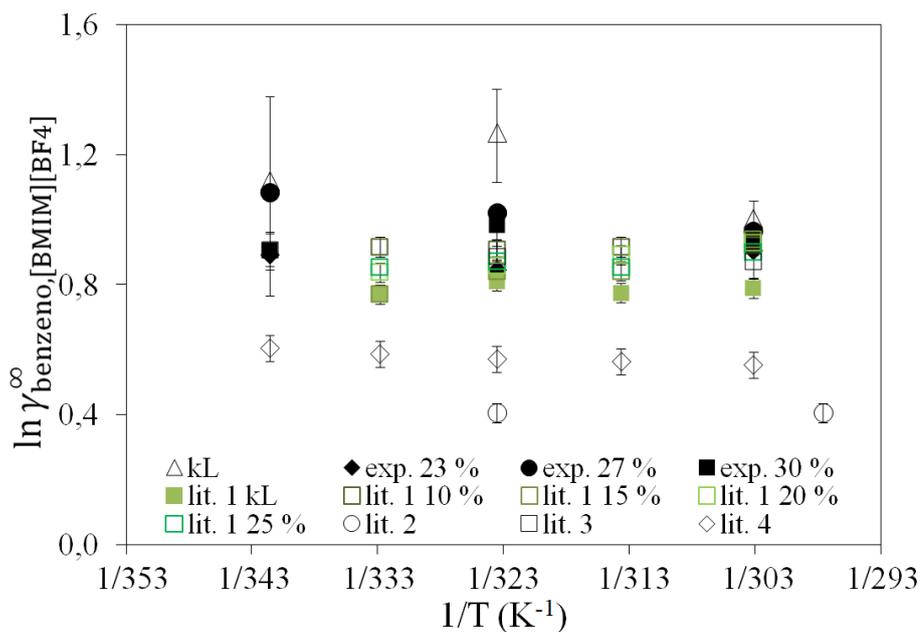


Figura 4.17: Coeficiente de atividade em diluição infinita do benzeno em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006). Fonte: o autor.

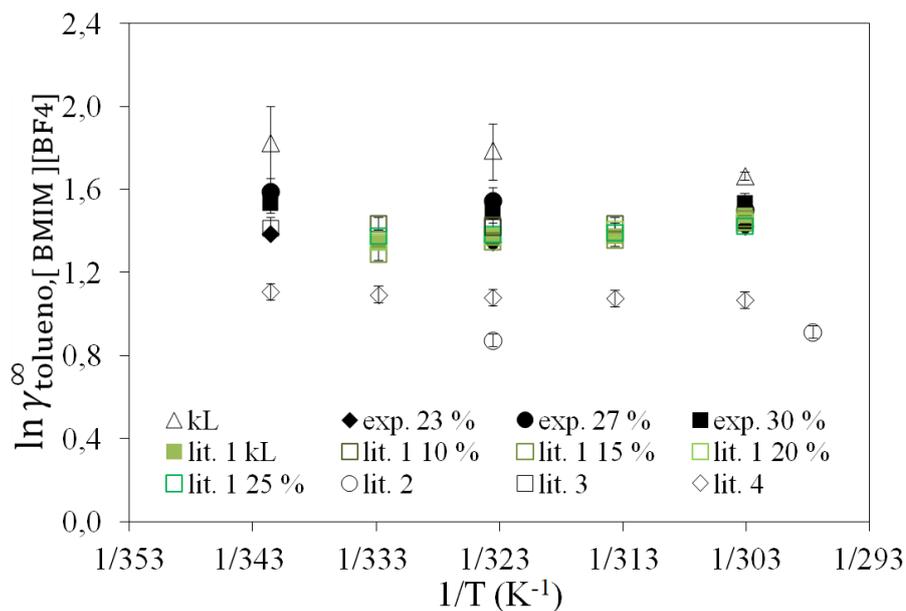


Figura 4.18: Coeficiente de atividade em diluição infinita do tolueno em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Zhang et al. (2007), lit. 3: Foco et al. (2006), lit. 4: Zhou e Wang (2006). Fonte: o autor.

os oito solventes em [BMIM][BF₄] estão em concordância com valores previamente reportados na literatura por diversos autores. Esta concordância ocorre mesmo para IDACs obtidos através de técnica diferente à empregada neste trabalho. Além disso,

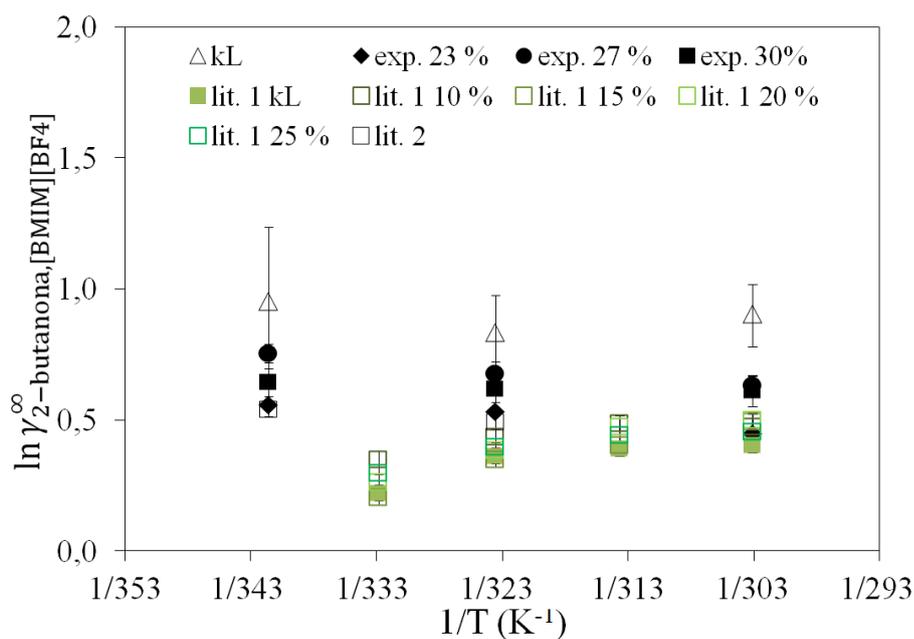


Figura 4.19: Coeficiente de atividade em diluição infinita do 2-butano em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Revelli et al. (2009), lit. 2: Foco et al. (2006). Fonte: o autor.

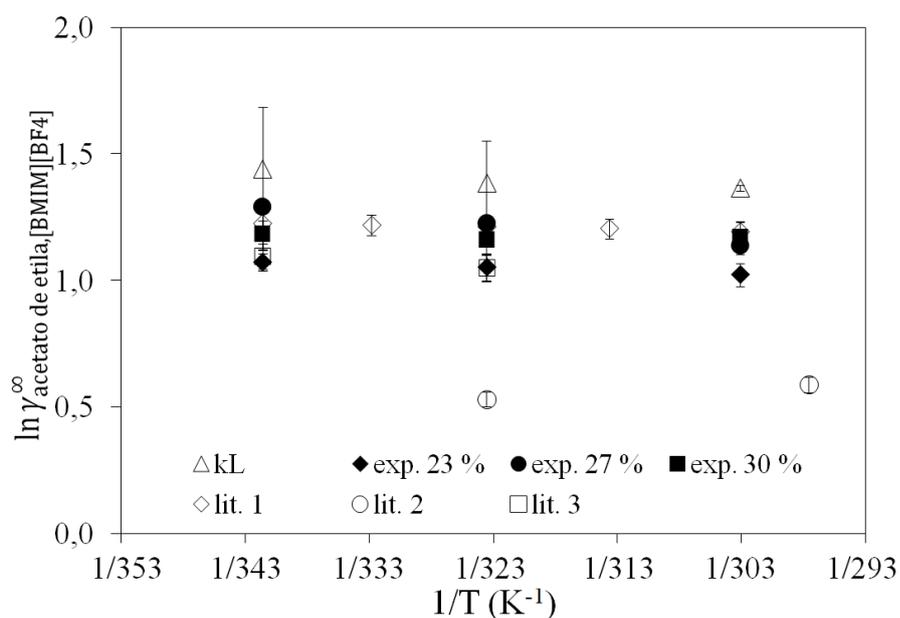


Figura 4.20: Coeficiente de atividade em diluição infinita do acetato de etila em [BMIM][BF₄]: lit. 1: Zhou et al. (2007), lit. 2: Zhang et al. (2007) lit. 3: Foco et al. (2006). Fonte: o autor.

em algumas condições de temperatura, verificou-se, por mais próximos que sejam os valores, uma dispersão entre eles. Na grande maioria dos casos, a dispersão maior é verificada para os menores valores de IDAC. Uma possível justificativa para essa dispersão, é a variação das condições experimentais utilizadas e a não avaliação de-

talhada dos mecanismos de retenção presentes dentro da coluna durante a análise. Assim, para obter o real valor do coeficiente de atividade em diluição infinita por meio da cromatografia gasosa inversa, aquele oriundo exclusivamente através do equilíbrio líquido-vapor, é necessário a verificação dos mecanismos de retenção envolvidos no processo. Nesse contexto, na próxima seção serão apresentados os cálculos referentes a esta avaliação, a fim de demonstrar para quais casos a retenção por adsorção pode ter ocorrido, além do ELV.

4.2.3.2 Efeitos de Adsorção no $\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^\infty$

Uma das formas de estudar os efeitos de adsorção nas análises de cromatografia, é através da avaliação da relação entre o volume de retenção (V_N) e o volume da fase líquida (V^L) do recheio cromatográfico. Um gráfico de V_N/V^L versus $1/V^L$ é então construído para cada soluto injetado, em cada temperatura analisada, e o coeficiente de partição referente ao equilíbrio líquido-vapor (k_L) é obtido. Basicamente, é realizada uma regressão linear da Equação 2.52, para cada uma das substâncias de interesse, utilizando análises de colunas com diferentes proporções LI/suporte. Do coeficiente linear, dado pela tendência dos dados medidos, obtêm-se o k_L , associado à interação do soluto injetado com o LI da fase estacionária que independe das contribuições físicas de adsorção. Uma reta horizontal é esperada no gráfico de V_N/V^L versus $1/V^L$ para sistemas onde a interação soluto-solvente ocorre exclusivamente por equilíbrio líquido-vapor (chamado aqui de partição). Uma reta com inclinação diferente de zero é observada em sistemas que interajam por mecanismos de retenção mistos. Com o valor de k_L é possível calcular novos valores de coeficiente de atividade em diluição infinita, usando a Equação 2.53, levando em consideração apenas o efeito desejado do equilíbrio líquido-vapor.

A adsorção costuma ser variável para cada par soluto estudado e em alguns casos essa parcela pode ser significativa. Para se ter uma dimensão dos efeitos de cada uma das contribuições na retenção dos oito solutos estudados com o LI [BMIM][BF₄], a Figura 4.21 exibe a porcentagem de cada uma delas na temperatura de 50 °C. Observa-se que para todos os solutos há a influência da adsorção na coluna. Este efeito não é de interesse aqui, uma vez que corresponde, entre outras coisas, a interações com

partes do suporte inerte que não foram bem recobertas durante a preparação do recheio cromatográfico.

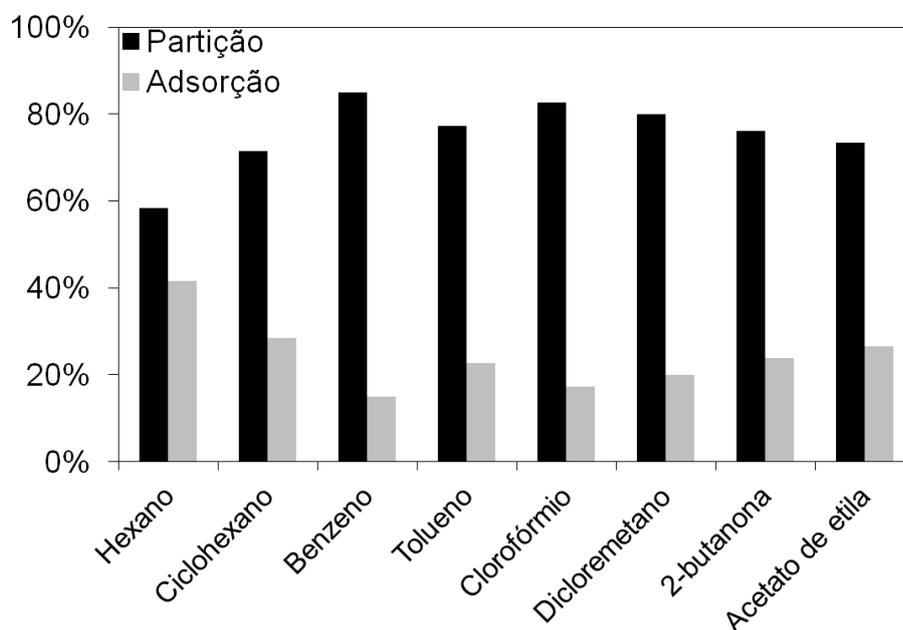


Figura 4.21: Contribuição do mecanismo de retenção entre partição e adsorção para os solventes analisados em [BMIM][BF₄] na temperatura de 50 °C. Fonte: o autor.

Pela análise da Figura 4.21 verifica-se que a influência da adsorção é maior para hidrocarbonetos. Para o hexano, esta contribuição ultrapassa 40 %, fato este que interfere diretamente no valor final do IDAC. Para o ciclohexano, verifica-se que o mecanismo de retenção por adsorção corresponde a quase 30 %, tendo ainda bastante interferência na interação do soluto com o recheio cromatográfico. Isso pode ser explicado em função das dificuldades encontradas pelos compostos apolares em serem absorvidos pela fase estacionária polar, como é o caso do LI [BMIM][BF₄]. Nas Figuras 4.22 e 4.23, estão apresentadas as retas construídas para obtenção do coeficiente de partição k_L com as três colunas de diferentes cargas para hexano e benzeno, respectivamente, nas três temperaturas analisadas. Pode-se perceber que os valores de k_L variam de um solvente para o outro, e também de acordo com a temperatura. Enquanto que o hexano apresenta valores entre 5 e 1, para o benzeno os coeficientes variam entre 300 e 70. Por outro lado, para ambos os solventes, observa-se que os valores k_L diminuem com o aumento da temperatura, indicando a diminuição da interação física entre soluto e solvente.

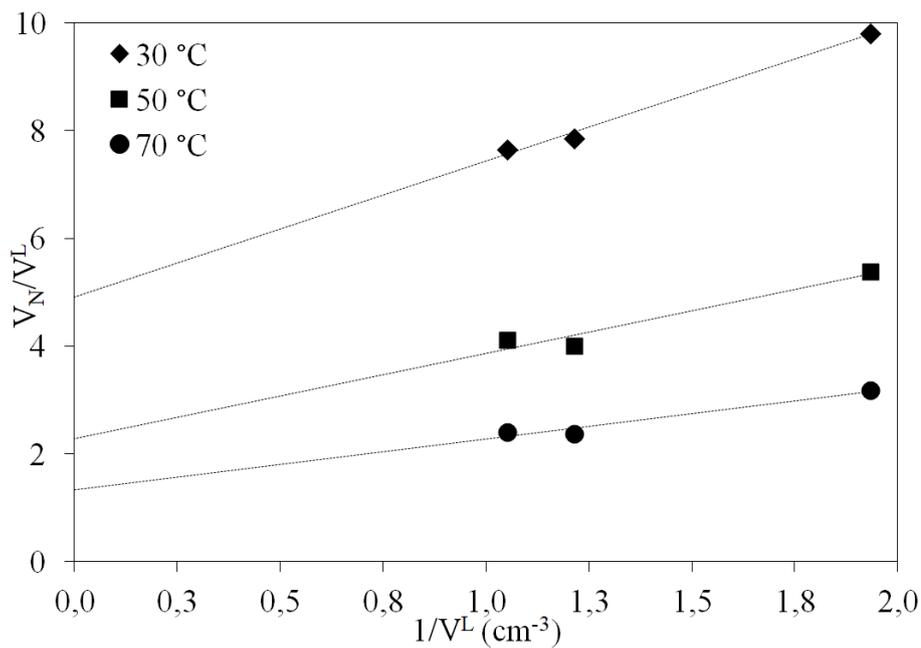


Figura 4.22: Obtenção do coeficiente de partição (k_L) do hexano em [BMIM][BF₄].
Fonte: o autor.

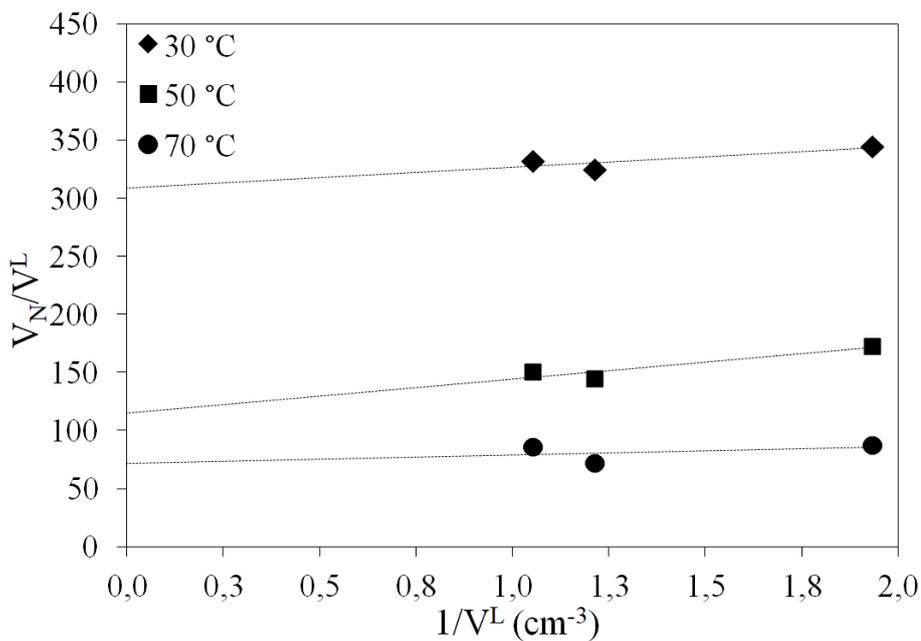


Figura 4.23: Obtenção do coeficiente de partição (k_L) do benzeno em [BMIM][BF₄].
Fonte: o autor.

Por fim, o coeficiente de partição líquido-vapor foi calculado por meio da regressão linear, e o coeficiente de atividade em diluição infinita foi determinado a partir de valores de k_L . Os valores de k_L (com sua incerteza) calculados para as três temperaturas analisadas juntamente com o valor corrigido de IDAC para todos os solventes

estudados estão exibidos na Tabela 4.12. O valor corrigido de IDAC corresponde ao mecanismo de retenção exclusivo por partição, levando em consideração apenas interações de natureza química entre o LI e as substâncias de interesse, na forma do equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 4.12: Coeficiente de partição k_L e valores de $\gamma_{i,[BMIM][BF_4]}^\infty$ corrigidos, descontando a adsorção no mecanismo de retenção em 30 °C, 50 °C e 70 °C.

Substância	30 °C		50 °C		70 °C	
	k_L	IDAC	k_L	IDAC	k_L	IDAC
Hexano	4,91±0,33	109,21±7,39	2,29±0,57	115,35±28,95	1,33±0,29	107,86±23,29
Ciclohexano	16,28±0,34	50,64±1,12	7,94±0,51	49,56±3,22	4,42±1,34	47,28±14,38
Benzeno	308,46±17,18	2,73±0,15	111,03±15,82	3,55±0,51	67,35±19,99	3,06±0,91
Tolueno	516,80±9,47	5,29±0,10	194,00±26,30	5,99±0,81	89,55±16,58	6,22±1,18
Clorofórmio	265,39±12,11	1,56±0,07	141,89±18,20	1,45±0,19	64,80±12,51	1,74±0,34
Diclorometano	152,86±1,51	1,24±0,01	74,67±9,08	1,33±0,16	37,88±11,24	1,50±0,44
2-butanona	354,85±41,99	2,48±0,29	173,87±26,07	2,31±0,35	78,93±25,52	2,60±0,84
Acetato de etila	213,81±1,90	3,91±0,04	94,04±16,99	4,00±0,72	44,91±12,34	4,23±1,16

Para o hexano, os valores corrigidos de IDAC chegaram quase a dobrar, quando comparados com os inicialmente propostos, corroborando a não afinidade com o LI em estudo. Neste trabalho, o valor obtido para o $\gamma_{\text{hexano},[BMIM][BF_4]}^\infty$ foi 109,31 em 30 °C, enquanto Revelli et al. (2009), na mesma temperatura, chegou no valor de 132,86. Além disso, o autor identificou que a magnitude dos valores de coeficiente de atividade com o [BMIM][BF₄] são significativamente maiores do que os verificados com outros líquidos iônicos apróticos. Altos valores de coeficiente de atividade em diluição infinita, indicam baixa solubilidade no líquido iônico. De modo geral, os solventes identificados como bons solventes com base nos valores de IDAC sem correção continuaram com boa afinidade com o [BMIM][BF₄], uma vez que todos permaneceram com valores de IDAC baixos. Como por exemplo pode-se citar o diclorometano e o clorofórmio, que continuam sendo os solventes com maior afinidade com o recheio de LI.

Uma alternativa para a validação dos dados de coeficiente de atividade em diluição infinita calculados através do coeficiente de partição, é a realização da comparação dos mesmos com dados de equilíbrio líquido-vapor em composição finita entre o soluto e o LI. Isto pode ser feito utilizando um modelo de coeficiente de atividade que é capaz de fazer extrapolação dos dados na composição. Huo et al. (2009) determinaram o equilíbrio líquido-vapor entre o benzeno e o LI [BMIM][BF₄] por meio de um aparato

estático para medidas de pressão de vapor. Foram utilizadas as seguintes condições: composição fração molar de 0,1 a 0,75, e faixa de temperatura de 30 °C a 70 °C. Os dados medidos foram correlacionados com a equação do modelo NRTL. Para fins de comparação com os dados de IDAC do benzeno em [BMIM][BF₄], $\gamma_{\text{Benzeno,[BMIM][BF}_4]}^{\infty}$, determinados neste trabalho, os parâmetros do modelo NRTL foram utilizados para o cálculo da pressão na condição de composição infinita. Os valores de IDAC calculados através do modelo NRTL, para essa faixa de temperatura, apresentaram o valor médio de 3,43. Comparando com os obtidos neste trabalho, o valor de IDAC, sem descontar a parcela da adsorção, foi de $2,59 \pm 0,15$ enquanto que, com k_L e apenas efeitos de ELV, o valor foi de $3,11 \pm 0,52$. Identifica-se assim que o valor que mais se aproxima dos dados de Huo et al. (2009) é o valor de IDAC calculado através do coeficiente de partição. Porém, levando em consideração a incerteza das medidas obtidas neste trabalho para este solvente, os valores de coeficiente de atividade em diluição infinita não apresentam diferença significativa quando calculados com ou sem k_L . No entanto, como mencionado anteriormente, para alguns compostos a diferença entre esses valores pode ser significativa, e por isso acredita-se que deve ser estudada.

Para facilitar a visualização dos resultados com os oito solventes em [BMIM][BF₄], os coeficientes de atividade em diluição infinita calculados a partir do coeficiente de partição estão apresentados na Figura 4.24. Além disso, na Figura 4.24 estão apresentadas as predições do modelo COSMO-SAC com a parametrização HB2. Para todos os solventes o modelo produziu uma resposta que pode ser considerada semi-quantitativa, com uma boa representação dos dados experimentais. Na maioria dos casos, o modelo subestimou os valores medidos experimentalmente. Apenas para o solvente acetato de etila o modelo inverteu a ordem de afinidade com o LI. Os melhores resultados foram observados com o clorofórmio, benzeno e tolueno.

Na Figura 4.25, estão exibidos a diagonal do logaritmo natural do coeficiente de atividade em diluição infinita experimental e calculado com o modelo preditivo COSMO-SAC. As linhas pontilhadas acima e abaixo da diagonal representam, o desvio positivo e negativo de uma unidade de logaritmo natural. Quanto mais próximo da diagonal os pontos estiverem, melhor a predição, ou seja, mais próximo o valor predito está do valor experimental. Conforme pode-se observar, os resultados obtidos com o modelo mostraram, em geral, uma boa concordância com os dados experimentais, fi-

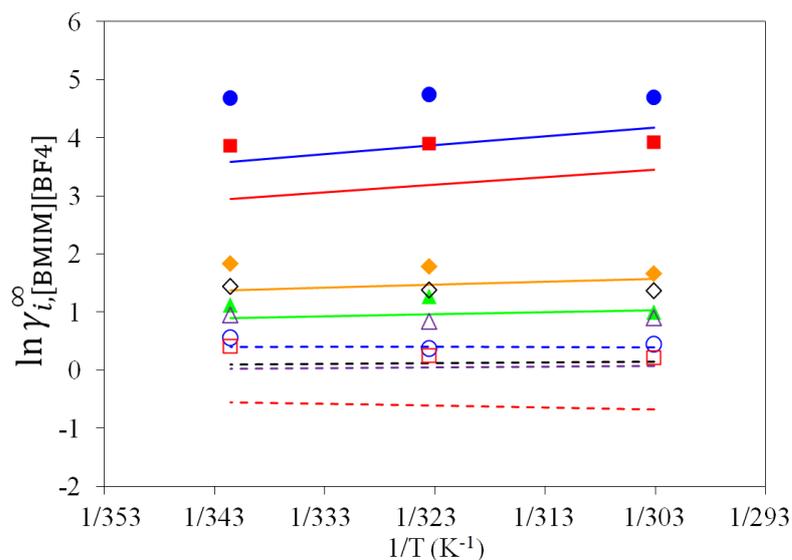


Figura 4.24: Coeficiente de atividade em diluição infinita dos solventes em [BMIM][BF₄] obtidos com o k_L . Símbolos: Hexano, (●, —); Ciclohexano, (■, —); Benzeno, (▲, —); Tolueno, (◆, —); Clorofórmio, (○, ---); Diclorometano, (□, ---); 2-butanona, (△, ---); Acetato de etila, (◇, ---). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam a predição do COSMO-SAC. Fonte: o autor.

cando a maioria dentro da região de desvio de uma unidade de logaritmo. O modelo COSMO-SAC conseguiu prever o comportamento de substâncias que apresentam valores de IDAC menores do que um até maiores que cem, isto é, diferença de três ordens de grandeza.

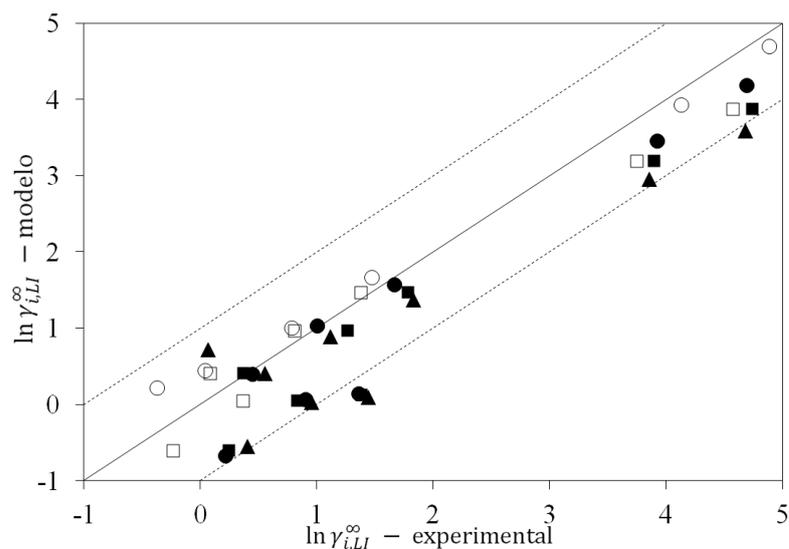


Figura 4.25: Diagonal do coeficiente de atividade em diluição infinita experimental e predito pelo modelo COSMO-SAC para o líquido iônico [BMIM][BF₄]. Símbolos preenchidos: este trabalho; Símbolos vazados: Revelli et al. (2009). Fonte: o autor.

4.2.3.3 IDAC da água em [BMIM][BF₄] - ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^\infty$)

Como visto na Seção 4.2.3.1, existem diversas pesquisas que forneceram valores de IDAC de inúmeros solventes orgânicos em [BMIM][BF₄], entre eles alcanos, alcoóis, cetonas, compostos aromáticos e hidrocarbonetos (FOCO et al., 2006; ZHOU et al., 2007; ZHANG et al., 2007; REVELLI et al., 2009; SHIMOYAMA et al., 2010; BAHLMANN et al., 2009). Contudo, um único dado de IDAC da água neste líquido iônico foi encontrado, reportado por Jork et al. (2005). Dado este que vai na contramão de todos os dados de ELV, inclusive dos determinados neste trabalho, por indicar um desvio negativo da idealidade. Acredita-se que o uso deste dado na estimação dos parâmetros do UNIFAC (Do) de Hector e Gmehling (2014) tenha causado a representação deficiente do ELV desta mistura (ver Figura 4.7). Frente a não compatibilidade dos dados de ELV em composição finita com os em diluição infinita publicados na literatura, decidiu-se aprofundar a discussão desse tema. Assim, além da determinação do equilíbrio líquido-vapor na composição finita de água, exibidos na Seção 4.2.1, foram medidos também dados de IDAC da água em [BMIM][BF₄] para poder verificar de fato a influência da água no comportamento desse líquido iônico aprótico.

As análises cromatográficas para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita com a água foram realizadas em duas temperaturas, 70 °C e 90 °C. Os resultados de IDAC obtidos, sem o estudo das contribuições de adsorção, estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Coeficiente de atividade em diluição infinita da água em [BMIM][BF₄] em 70 °C e 90 °C obtidos com três colunas de diferentes cargas.

T (°C)	$\gamma_{\text{H}_2\text{O},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^\infty$		
	20 %	23 %	27 %
70	1,02±0,05	1,03±0,10	1,04±0,05
90	0,93±0,05	0,99±0,04	0,93±0,10

Nas análises de IDAC com a água a variação de temperatura foi de 20 °C e verifica-se que os valores de IDAC obtidos com as três colunas não apresentaram di-

ferença significativa. Observa-se que o valor de IDAC da água em [BMIM][BF₄], independente da temperatura da análise e carga do recheio, possui um valor médio de aproximadamente $0,99 \pm 0,10$. Pode-se dizer que este valor se aproxima do comportamento observado com as medidas de ELV apresentadas na seção anterior.

O estudo da adsorção também foi realizado com a água, para assegurar valores confiáveis de IDAC calculados a partir de tempos de retenção que correspondem exclusivamente ao mecanismo de partição, referente ao equilíbrio líquido-vapor. A regressão linear da Equação 2.52 dos dados de água em [BMIM][BF₄] para obtenção do k_L , em ambas as temperaturas, estão apresentadas na Figura 4.26. Ressalta-se que quanto menor a inclinação da reta, menor são os efeitos adsorptivos presentes no mecanismo de retenção.

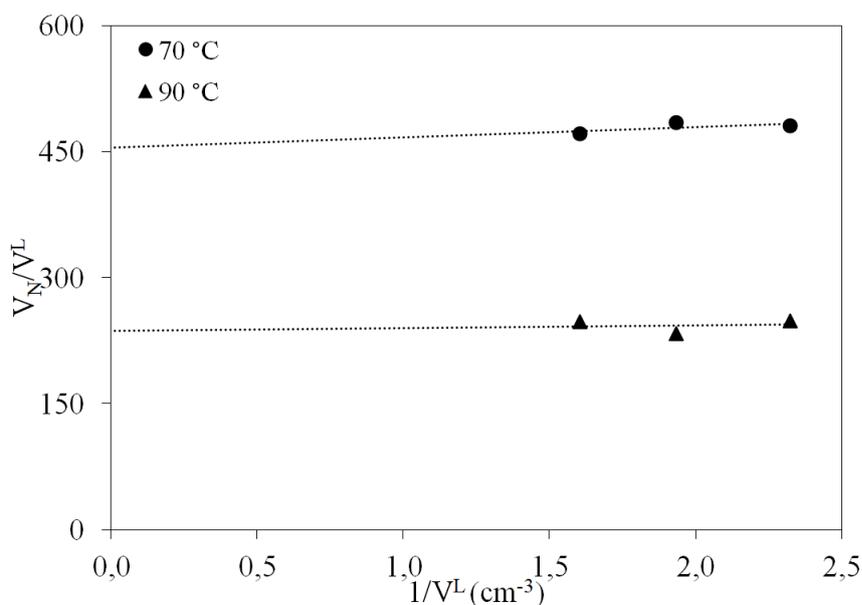


Figura 4.26: Obtenção do coeficiente de partição (k_L) da H₂O em [BMIM][BF₄] a partir da regressão linear da Equação 2.52. Fonte: o autor.

Observa-se que o valor do coeficiente de partição (k_L) diminuiu com o aumento da temperatura, além disso, não verificou-se uma inclinação acentuada em nenhuma temperatura. Com o valor de k_L foram calculados os novos valores de IDAC, e estes estão exibidos na Tabela 4.14. Para facilitar a comparação, na Tabela 4.14 também estão apresentados: o valor de $\gamma_{H_2O,[BMIM][BF_4]}^\infty$ fornecido por Jork et al. (2005); os preditos com o modelo COSMO-SAC-HB2; e os calculados com o modelo NRTL, através dos

Tabela 4.14: Coeficiente de atividade em diluição infinita da H₂O em [BMIM][BF₄] em 70 °C e 90 °C obtidos com k_L , COSMO-SAC, NRTL e literatura.

T (°C)	k_L	$\gamma_{i,LI}^\infty$ exp	$\gamma_{i,LI}^\infty$ COSMO	$\gamma_{i,LI}^\infty$ NRTL*	Jork et al. (2005)
70	454±30	1,07±0,07	2,04	1,24	-
90	236±45	0,97±0,09	1,81	1,30	0,61

* NRTL ajustado com dados de ELV obtidos neste trabalho, extrapolado na composição e na temperatura.

parâmetros estimados neste trabalho com dados de ELV na composição finita. Cabe ressaltar aqui, que o modelo NRTL foi extrapolado, tanto na composição como na temperatura, uma vez que os parâmetros utilizados para o cálculo foram correlacionados com dados de temperatura na faixa de 25 °C a 40 °C. O IDAC calculado com o modelo NRTL na faixa de temperatura de 70 °C a 90 °C ficou em torno de 1,27, levemente maior do que o medido experimentalmente. Adicionalmente, os resultados de $\gamma_{H_2O,[BMIM][BF_4]}^\infty$ (demonstrados na Tabela 4.14) estão exibidos na Figura 4.27.

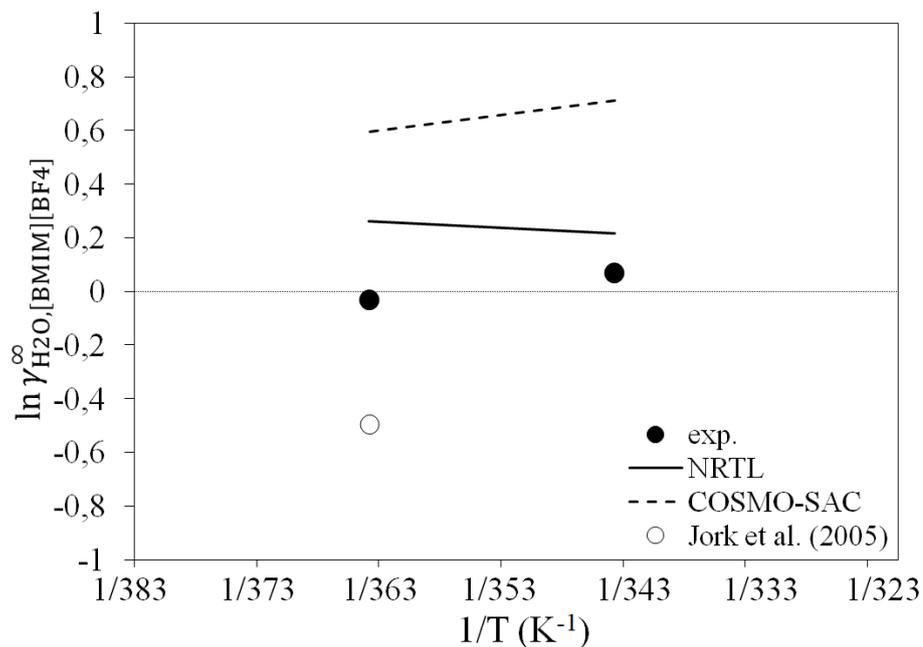


Figura 4.27: Coeficiente de atividade em diluição infinita da H₂O em [BMIM][BF₄] em 70 °C e 90 °C obtidos com k_L , NRTL*, COSMO-SAC e literatura. Fonte: o autor.

Verifica-se que os valores de IDAC para a mistura água-[BMIM][BF₄] em dilui-

ção infinita, medidos neste trabalho, estão demonstrando um comportamento muito próximo do ideal. Visto que o valor médio encontrado de IDAC foi de $1,02 \pm 0,08$ na faixa de temperatura analisada. Por outro lado, observa-se que o valor de coeficiente de atividade em diluição infinita medido por Jork et al. (2005) é muito menor do que o determinado experimentalmente neste trabalho, e também calculado com o modelo NRTL e predito com o COSMO-SAC. Esta foi a única referência encontrada para dados desta mistura em diluição infinita. Valores de IDAC menores que a unidade indicam uma maior afinidade entre as duas substâncias, por consequência, desvios negativos da Lei de Raoult. O valor de $\gamma_{\text{H}_2\text{O},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^\infty$ igual 0,61, sugere esta compatibilidade, o que não é mostrado pelos dados de equilíbrio em composição finita e nem pelos dados de IDAC medidos neste trabalho.

Em relação a predição do modelo COSMO-SAC, verifica-se que o mesmo superestimou os valores de coeficiente de atividade em diluição infinita para a mistura binária água-[BMIM][BF₄]. Fato este que não foi uma surpresa, uma vez que corroborou com a predição fornecida pelo modelo para os dados de ELV na condição finita de composição, em que os valores de pressão predita eram sistematicamente maiores do que a pressão experimental (Figura 4.7). Assim, a predição do modelo COSMO-SAC para o coeficiente de atividade em diluição infinita fica em torno de 1,93 para a faixa de temperatura analisada.

4.2.3.4 $\gamma_{i,[m-2\text{HEA}][\text{Pr}]}^\infty$ e $\gamma_{i,[e-2\text{HEA}][\text{Pr}]}^\infty$ - Dados inéditos

Com a aplicação da metodologia experimental e a realização do estudo dos efeitos adsorptivos quando empregada a técnica IGC com o líquido iônico aprótico [BMIM][BF₄], considerou-se validado o método empregado. Diante disso, foi possível realizar o estudo na obtenção de dados de coeficiente de atividade em diluição infinita com dois líquidos iônicos próticos: [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Acredita-se, até o momento, que ainda não tenham dados dessa propriedade termodinâmica reportados na literatura para estes LIs. Reforçando que é um importante parâmetro a se estudar quando se pensa na aplicação para o líquido iônico, principalmente por refletir a afinidade do solvente no soluto, sendo útil em processos químicos como extração de fases líquidas, destilação extrativa e absorção. O IDAC ilustra a interação entre as moléculas

de solventes no LI, sendo um ponto chave para estimar o seu desempenho em processos de separação (ZHANG, 2018). Assim, através da cromatografia gasosa inversa foram obtidos dados inéditos de coeficiente de atividade em diluição infinita de 17 solventes orgânicos em [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Cromatogramas de alguns solventes analisados nestes líquidos iônicos próticos, estão apresentados no Apêndice C, nas Figuras C.3 e C.4.

Em função do estudo dos mecanismos de retenção envolvidos no processo da determinação do IDAC, para ambos os LIPs, foram confeccionadas no mínimo três colunas com cargas entre 20 % e 30 %, conforme já mencionado. Todas as análises foram executadas em uma única temperatura 40 °C, pois estes líquidos iônicos apresentam temperaturas de decomposição mais baixas quando comparados aos LIAs. Desta forma evita-se qualquer possível degradação do LI em função da temperatura. Os valores de IDAC medidos neste trabalho para os 17 solventes orgânicos nos LIPs [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr], com (as três ou mais) colunas com diferentes cargas estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4.15 e 4.16.

Para o LI [m-2HEA][Pr] confeccionou-se o número mínimo de colunas necessárias para o estudo da adsorção. Já para o LI [e-2HEA][Pr], exceto para os solventes orgânicos isooctano, tetraidrofurano, dimetilcarbonato, etilbenzeno e isopropanol, conseguiu-se realizar as análises cromatográficas em quatro colunas com diferentes cargas. Da mesma maneira comentada na discussão dos resultados para o LI [BMIM][BF₄], as adaptações e modificações na metodologia permitiram analisar mais solventes em cada uma das colunas. Como a coluna de 28 % contendo [e-2HEA][Pr] foi a primeira a ser confeccionada, os solventes mencionados ainda não tinham sido incluídos na lista dos solventes que seriam analisados. Por isso, na Tabela 4.16, para a maioria dos solventes, estão apresentadas os resultados de IDAC alcançados com quatro cargas.

No geral, observa-se, qualitativamente, um comportamento semelhante entre os solventes orgânicos analisados em ambos os LIs. Isto é, os solventes que apresentaram menor ou maior afinidade com o líquido iônico [m-2HEA][Pr], demonstraram o mesmo comportamento com o [e-2HEA][Pr]. Como o esperado, os alcanos apresentam menor afinidade com os líquidos iônicos, devido às diferenças de polaridade e

Tabela 4.15: Coeficiente de atividade em diluição infinita dos 17 solventes em [m-2HEA][Pr] na temperatura de 40 °C, obtidos com três colunas de diferentes cargas.

Substância	$\gamma_{i,[m-2HEA][Pr]}^{\infty}$		
	23 %	25 %	30 %
Isooctano	63,73±3,29	65,53±1,72	78,37±3,05
Heptano	58,18±4,05	57,02±1,22	69,03±3,06
Hexano	43,15±2,08	45,00±1,03	51,82±1,68
Ciclohexano	23,09±1,26	22,81±0,45	26,03±0,96
Etilbenzeno	10,54±0,50	10,74±0,20	11,35±0,42
Tolueno	7,35±0,35	7,15±0,14	7,80±0,36
Benzeno	4,38±0,20	4,58±0,09	4,84±0,33
Acetato de etila	5,13±0,23	5,37±0,11	5,67±0,25
Dimetilcarbonato	4,41±0,21	4,28±0,08	4,73±0,23
Tetraidrofurano	3,47±0,18	3,43±0,11	3,70±0,11
1,4-dioxano	3,32±0,18	3,49±0,11	3,85±0,19
1,2-dicloroetano	2,38±0,12	2,40±0,10	2,66±0,19
2-butanona	1,98±0,05	2,03±0,10	2,12±0,11
Isopropanol	1,25±0,10	1,26±0,04	1,42±0,08
Diclorometano	1,29±0,06	1,31±0,03	1,33±0,05
Clorofórmio	0,95±0,06	0,93±0,02	0,97±0,04
Metanol	0,53±0,02	0,51±0,01	0,58±0,03

Valor após \pm é a incerteza expandida do IDAC $U(\gamma_{i,LI}^{\infty})$, calculado por $U=ku_c$, correspondendo ao nível de confiança de 95 %.

interações moleculares. Este fato concorda com os dados obtidos para os líquidos iônicos apróticos (BAHLMANN et al., 2009; BAHADUR et al., 2014; SUDHIR et al., 2019; MARCINKOWSKI et al., 2020). Para os hidrocarbonetos lineares os valores de γ_i^{∞} aumentam com o aumento da cadeia carbônica e são maiores do que o valor obtido para o ciclohexano. O maior valor de IDAC foi encontrado para o isooctano, seguido de heptano, hexano e ciclohexano. O mesmo comportamento foi observado para hidrocarbonetos aromáticos: conforme aumenta o número de carbonos conectados ao anel aromático, maiores os valores de IDAC.

Por outro lado, as substâncias que apresentaram maior compatibilidade com os líquidos iônicos analisados foram as substâncias organocloradas e álcoois, justa-

Tabela 4.16: Coeficiente de atividade em diluição infinita dos 17 solventes em [e-2HEA][Pr] na temperatura de 40 °C, obtidos com quatro colunas de diferentes cargas.

Substância	$\gamma_{i,[e-2HEA][Pr]}^{\infty}$			
	23 %	27 %	28 %	30 %
Isooctano	27,21±0,67	29,34±1,50	-	35,93±2,43
Heptano	24,74±0,71	27,12±1,30	31,40±1,03	34,70±2,96
Hexano	19,08±0,60	20,57±0,83	23,51±0,73	24,60±1,87
Ciclohexano	10,93±0,37	11,34±0,41	12,94±0,51	13,94±0,95
Etilbenzeno	5,47±0,13	5,63±0,36	-	6,36±0,60
Tolueno	4,07±0,53	4,32±0,23	4,83±0,18	4,90±0,53
Benzeno	2,66±0,08	2,91±0,13	3,02±0,10	3,38±0,22
Acetato de etila	3,40±0,09	3,72±0,16	4,21±0,17	4,35±0,25
Dimetilcarbonato	3,37±0,15	3,21±0,17	-	3,63±0,31
1,2-dicloroetano	1,58±0,04	1,70±0,07	1,80±0,08	1,84±0,17
Diclorometano	0,87±0,02	0,95±0,05	0,98±0,03	1,03±0,07
Clorofórmio	0,53±0,08	0,59±0,03	0,66±0,06	0,66±0,06
2-butanona	2,82±0,23	2,97±0,13	3,08±0,19	3,28±0,50
1,4-dioxano	2,59±0,20	2,73±0,13	2,75±0,14	2,93±0,25
Tetraidrofurano	2,21±0,09	2,41±0,12	-	2,67±0,18
Isopropanol	0,95±0,05	0,95±0,05	-	1,03±0,07
Metanol	0,42±0,02	0,44±0,02	0,48±0,02	0,47±0,05

Valor após \pm é a incerteza expandida do IDAC $U(\gamma_{i,LI}^{\infty})$, calculado por $U=ku_c$, correspondendo ao nível de confiança de 95 %.

mente pela semelhança de polaridade. Conseqüentemente, estes compostos exibem um tempo de retenção maior, passando mais lentamente pela coluna cromatográfica, uma vez que interagem mais com o recheio. Quanto maior o tempo de retenção, menores são os valores de IDAC encontrados. Para o metanol, clorofórmio, diclorometano e isopropanol, os valores de γ_i^{∞} ficaram abaixo da unidade. Sendo assim, dentre os solventes estudados, são estes os compostos com maior afinidade com os líquidos iônicos próticos.

A confecção de no mínimo três colunas com diferentes cargas possibilitou o estudo dos mecanismos de retenção envolvidos no processo. Da mesma maneira realizada com o LIA, foi estudada a contribuição de cada uma das parcelas envolvidas no

mecanismo de retenção para ambos $[m\text{-}2\text{HEA}][\text{Pr}]$ e $[e\text{-}2\text{HEA}][\text{Pr}]$. A percentagem de cada um dos efeitos está apresentada nas Figuras 4.28 e 4.29.

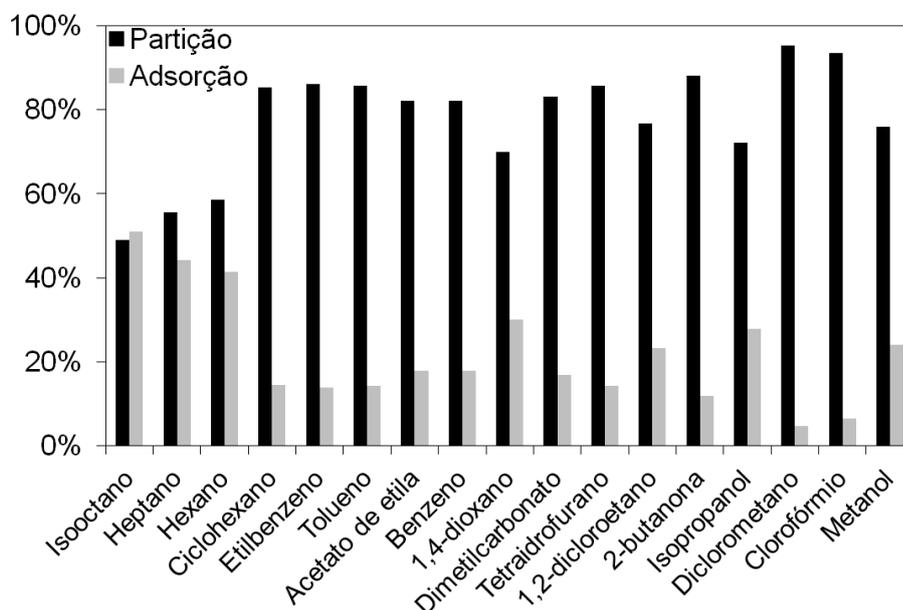


Figura 4.28: Contribuição do mecanismo de retenção entre partição e adsorção para os solventes analisados em $[m\text{-}2\text{HEA}][\text{Pr}]$ na temperatura de 40 °C. Fonte: o autor.

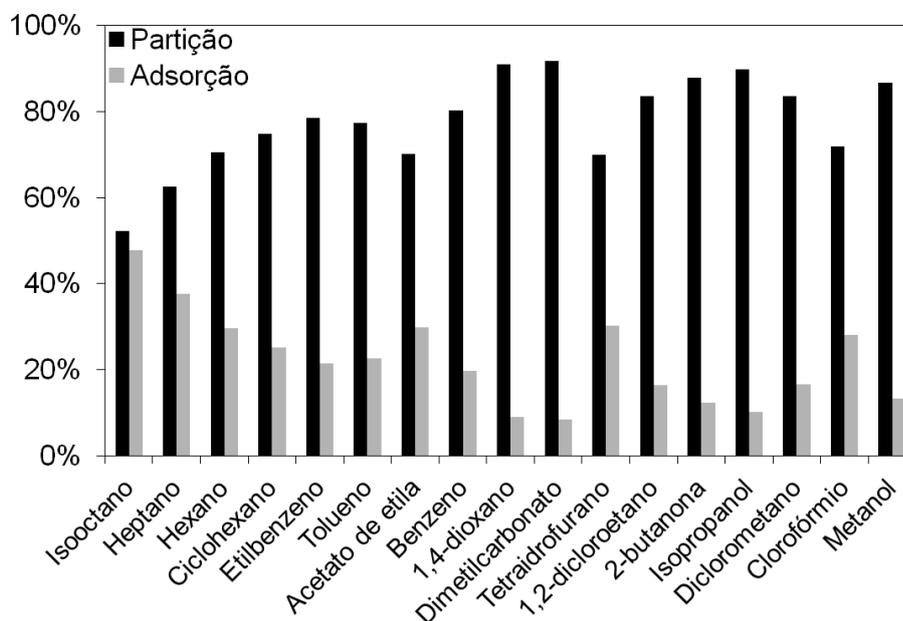


Figura 4.29: Contribuição do mecanismo de retenção entre partição e adsorção para os solventes analisados em $[e\text{-}2\text{HEA}][\text{Pr}]$ na temperatura de 40 °C. Fonte: o autor.

Através dos gráficos de barras observa-se para todos os solventes uma parcela

considerável referente à contribuição da adsorção no mecanismo de retenção. Todavia, o que atrai a atenção é a proporção entre partição (interação pelo ELV) e adsorção interfacial para o isooctano. Para o LI [m-2HEA][Pr] a retenção por adsorção é maior do que a da partição, ocasionando resultados equivocados de IDAC. Já para o [e-2HEA][Pr] a parcela não é predominante, porém também é alta, chegando a quase 50 %, ou seja, os dois mecanismos praticamente competem. Ainda, para alguns outros solventes a parcela referente à adsorção é menor do que 10 %, no entanto, independente da porcentagem, o interesse aqui é exclusivamente o equilíbrio líquido-vapor, representado pelo mecanismo de retenção por partição. Sendo assim, a partir do gráfico V_N/V^L versus $1/V^L$, obteve-se o coeficiente de partição k_L para cada solvente orgânico. Nas Figuras 4.30 e 4.31, estão exibidas as regressões lineares de alguns dos solventes analisados em, respectivamente, [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Nestas figuras, as inclinações maiores correspondem a um maior contribuição da parcela adsortiva.

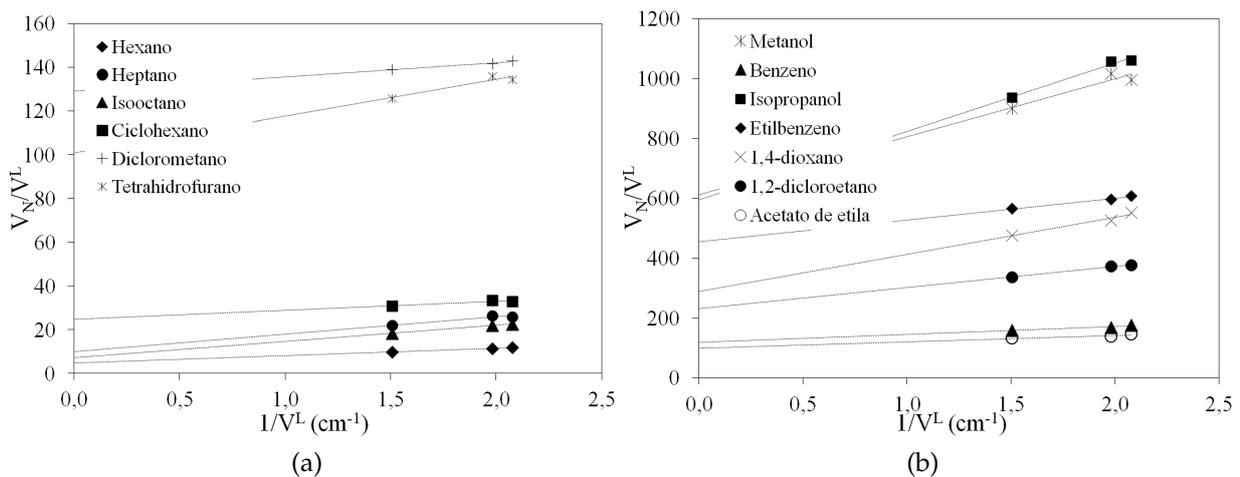


Figura 4.30: Obtenção do coeficiente de partição (k_L) de alguns solventes orgânicos em [m-2HEA][Pr] a partir da regressão linear da Equação 2.52. Fonte: o autor.

A partir do coeficiente de partição k_L , foram calculados os novos valores de γ_i^∞ para os 17 solventes orgânicos nos LIs [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr], e estes resultados estão apresentados na Tabela 4.17. Observa-se que para alguns solventes, a incerteza expandida no valor de γ_i^∞ ficou bastante alta, diretamente influenciada pelo valor da incerteza do coeficiente de partição. Especificamente para o isooctano, em [e-2HEA][Pr], afetado principalmente por ter apenas três colunas de diferentes cargas, o desvio percentual ficou em 65 %. Para o heptano em [e-2HEA][Pr], mesmo tendo qua-

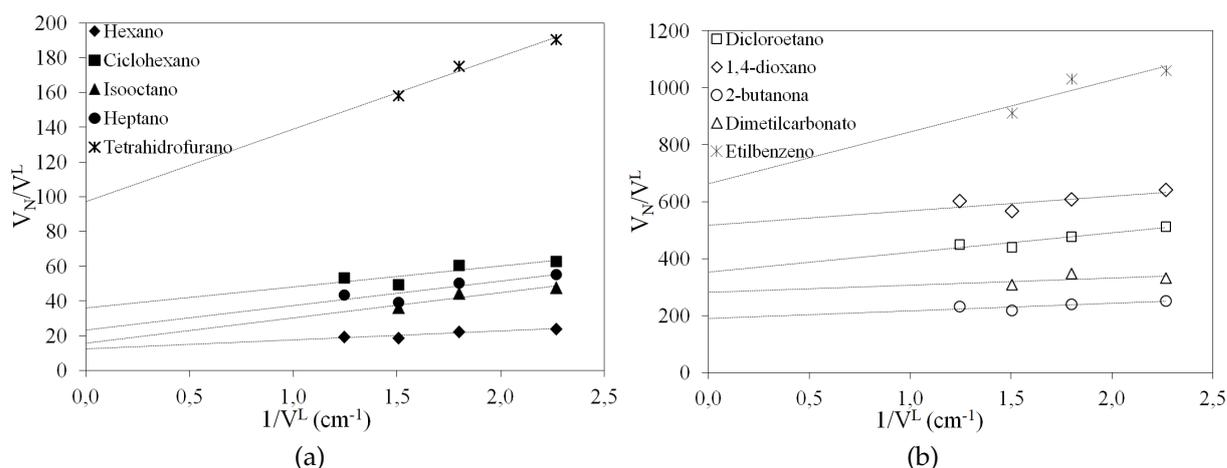


Figura 4.31: Obtenção do coeficiente de partição (k_L) de alguns solventes orgânicos em [e-2HEA][Pr] a partir da regressão linear da Equação 2.52. Fonte: o autor.

tro colunas de análise, o desvio ficou em 42 %. Logo, verifica-se que existe uma relação nos desvios altos encontrados, os quais são vistos essencialmente nos hidrocarbonetos, sejam eles lineares ou aromáticos. Em ambos os líquidos iônicos próticos, para os n -alcanos, que eram as substâncias mais afetadas pelos efeitos adsorptivos, verificou-se um aumento de quase 4 vezes no valor de γ_i^∞ em alguns casos.

Para facilitar a comparação visual dos valores de γ_i^∞ nos dois líquidos iônicos próticos, os dados de coeficiente de atividade em diluição infinita em [m-2HEA][Pr] estão exibidos na Figura 4.32, enquanto os IDAC no [e-2HEA][Pr], na Figura 4.33.

Os pontos superiores, em ambas as figuras, correspondem a valores maiores de IDAC indicando menor compatibilidade entre o solvente e o LI. Entre eles estão os hidrocarbonetos simples e aromáticos, que são em essência compostos apolares. Já os pontos inferiores nos gráficos representam os menores valores de IDAC correspondentes a solutos mais compatíveis com os LIs estudados. Ressalta-se, que para ambos os LIs, o metanol foi a substância com maior compatibilidade. Como já esperado, o diclorometano está entre as mais compatíveis, por isso foi a substância utilizada na solubilização dos LIs para o recobrimento do suporte inerte.

Também foi avaliada a qualidade da predição do modelo COSMO-SAC-HB2, através da diagonal dos valores γ_i^∞ preditos pelo modelo e determinados experimentalmente neste trabalho. Os resultados alcançados estão apresentados na Figura 4.34.

Tabela 4.17: Coeficiente de partição k_L e valores de $\gamma_{i,LI}^\infty$ corrigidos descontando a adsorção no mecanismo de retenção em 40 °C.

Substância	[m-2HEA][Pr]		[e-2HEA][Pr]	
	k_L	$\gamma_{i,[m-2HEA][Pr]}^\infty$	k_L	$\gamma_{i,[e-2HEA][Pr]}^\infty$
Isooctano	7,16±0,33	198,42±9,22	15,87±10,26	81,00±52,34
Heptano	10,01±4,04	149,28±60,22	23,32±9,80	57,95±24,37
Hexano	4,73±0,49	104,51±10,88	12,31±2,88	36,32±8,49
Ciclohexano	24,58±2,55	30,42±3,16	35,94±9,83	18,82±5,15
Tetraidrofurano	100,96±10,09	4,55±0,46	97,00±12,31	4,28±0,54
Diclorometano	129,14±2,42	1,40±0,03	131,67±17,78	1,24±0,17
Acetato de etila	98,61±13,98	7,46±1,06	100,61±20,17	6,61±1,33
Benzeno	118,99±7,71	6,35±0,83	164,74±41,25	4,15±1,04
1,2-dicloroetano	231,63±12,16	3,84±0,20	352,30±33,26	2,28±0,22
Tolueno	242,28±39,61	9,64±1,58	315,29±40,98	6,70±0,87
1,4-dioxano	288,86±44,86	6,32±0,98	517,65±58,56	3,19±0,36
2-butanona	288,66±4,81	2,70±0,05	190,40±24,44	3,70±0,48
Dimetilcarbonato	200,45±38,02	6,11±1,16	281,33±86,65	3,94±1,21
Clorofórmio	363,50±29,88	1,06±0,09	351,83±41,25	0,99±0,12
Etilbenzeno	454,21±13,17	14,08±0,42	663,32±173,22	8,72±2,28
Metanol	611,73±121,14	0,85±0,17	831,92±44,22	0,57±0,03
Isopropanol	594,08±53,55	2,23±0,20	1019,44±163,42	1,17±0,19

Valor após \pm é a incerteza expandida de $U(k_L)$ e $U(\gamma_{i,LI}^\infty)$, calculado por $U=ku_{c_r}$, correspondendo ao nível de confiança de 95 %.

Observou uma melhor predição com o modelo COSMO-SAC para as substância que apresentam maior afinidade com os LIs. Especialmente para o líquido iônico [e-2HEA][Pr], em que a grande maioria dos compostos com mais afinidade ($\gamma_i^\infty < 2$) ficaram dentro do desvio de uma unidade de logaritmo. Ou seja, os valores preditos de γ_i^∞ nessa região estavam mais próximos dos experimentais do que quando comparado o valor predito para os compostos com menor compatibilidade. De qualquer forma, nota-se alta correlação entre os valores medidos e os preditos pelo modelo.

Acredita-se que resultados satisfatórios de coeficiente de atividade em diluição infinita de solventes orgânicos em líquidos iônicos práticos ($\gamma_{i,LIP}^\infty$) foram alcançados por meio desta pesquisa. Informações sobre essa propriedade termodinâmica, em con-

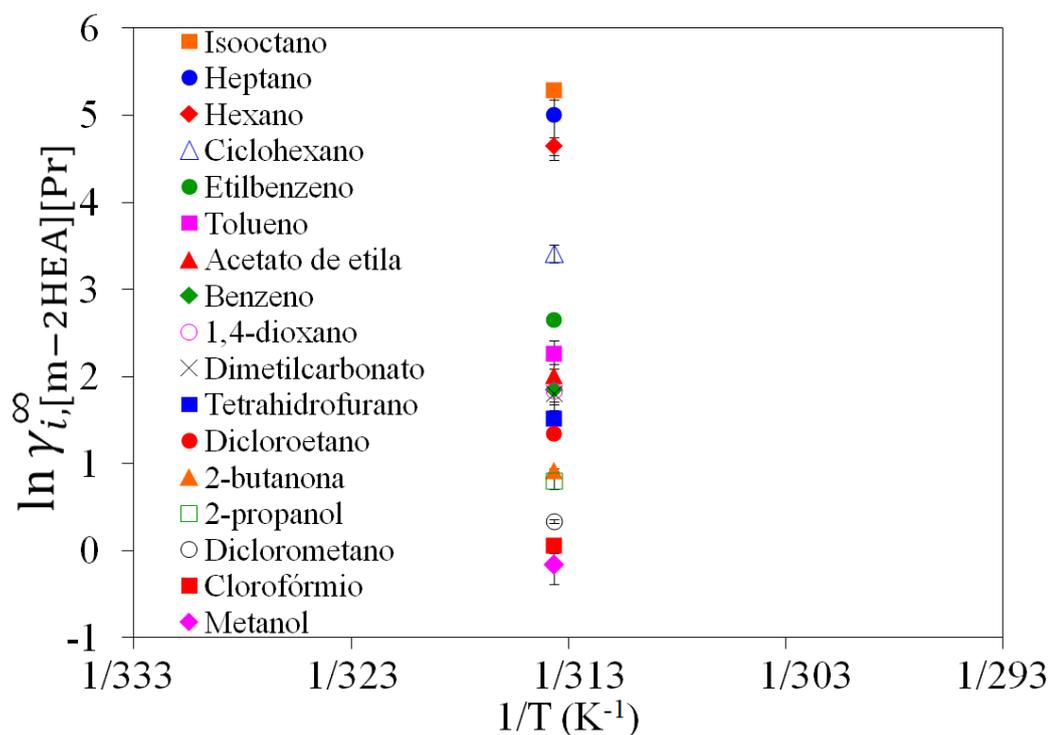


Figura 4.32: Coeficiente de atividade em diluição infinita de 17 solventes orgânicos em [m-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.

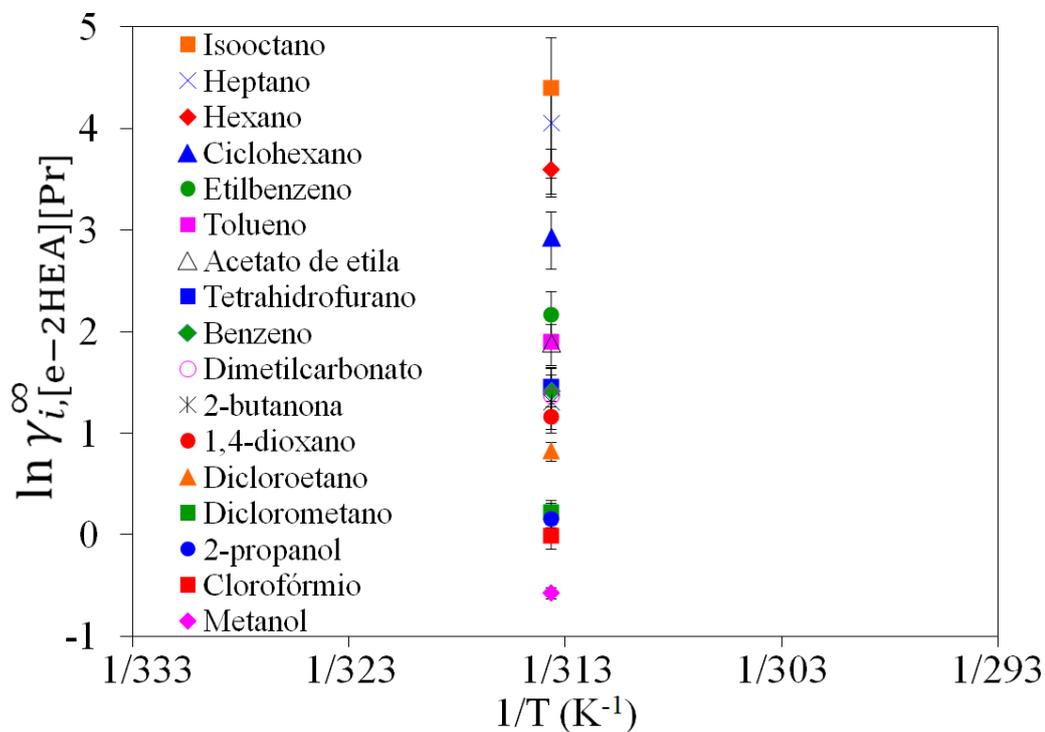


Figura 4.33: Coeficiente de atividade em diluição infinita de 17 solventes orgânicos em [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.

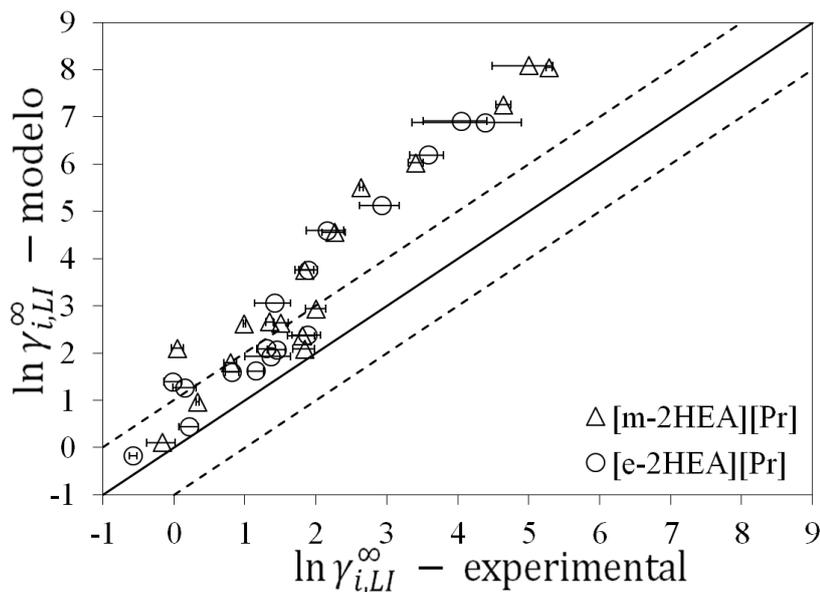


Figura 4.34: Diagonal do coeficiente de atividade em diluição infinita experimental e predito pelo modelo COSMO-SAC para os líquidos iônicos próticos [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.

junto com os dados de ELV destes em água, propiciam uma avaliação sobre possíveis aplicações para estes líquidos iônicos. E este tema será abordado na próxima seção.

4.3 Possíveis Aplicações para os LIPs

Como mencionado anteriormente, os líquidos iônicos vêm sendo o foco de diversas áreas de pesquisa e até mesmo avaliados para fins de aplicação em escala industrial. Como exemplo, pode-se citar a aplicação em processos de desidratação de gás natural (HAN et al., 2018; JIANG et al., 2019; GUI et al., 2021).

No entanto, verifica-se que a grande maioria das aplicações reportadas na literatura envolvem os líquidos iônicos apróticos. Este fato pode ser explicado por diversos motivos, entre eles a alta estabilidade térmica e suas propriedades físico-químicas bem definidas, fazendo com que sejam os materiais mais estudados. Entretanto, estas substâncias apresentam um maior custo de síntese quando comparados com os líquidos iônicos próticos, que são obtidos de forma mais prática e rápida. Com isso, essa seção tem o intuito de apontar algumas possíveis aplicações para estes líquidos iônicos, com base nos dados experimentais obtidos neste trabalho que possibilitaram o conheci-

mento do comportamento deles frente a diferentes solventes orgânicos e a água. A destilação extrativa, por exemplo, é um método comumente empregado quando deseja-se separar compostos com características semelhantes ou misturas azeotrópicas. Neste processo um solvente com alto ponto de ebulição é adicionado, fazendo com que a volatilidade relativa dos compostos da mistura aumente (LEI et al., 2014). E os líquidos iônicos se mostram atrativos para tal processo e vêm sendo utilizados.

4.3.1 Separação hidrocarbonetos

O processo de destilação extrativa é bastante utilizado para separação de misturas líquidas e um exemplo que pode ser citado é a separação e purificação de hidrocarbonetos que apresentam pontos de ebulição similares. Um caso comum em indústrias químicas é a utilização de um solvente base para a produção de outras matérias-primas: como na produção do ciclohexano através da hidrogenação do benzeno. Este processo apresenta desafios na indústria petroquímica devido às temperaturas de ebulição extremamente próximas do precursor e produto (AYUSO et al., 2020). Um solvente comumente aplicado ao processo de destilação extrativa de hidrocarbonetos é a N-formilmorfolina (NFM), devido a sua polaridade e seu alto ponto de ebulição. A adição da NFM reduz o esforço na separação da mistura em consequência do aumento da volatilidade relativa de um dos componentes a serem separados (BRONDANI et al., 2015). Diante disso, alguns autores identificaram a possibilidade de usar líquidos iônicos para tal aplicação em razão das características gerais que os LIs costumam apresentar, como baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica.

Yan et al. (2010) determinaram o coeficiente de atividade em diluição infinita de solventes orgânicos nos líquidos iônicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-alquilpiridínio ($[C_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$, $n=2, 4$ e 5). A partir dos dados experimentais de IDAC dos solventes nos LIs, os autores calcularam os valores da seletividade para os problemas de separação de hexano/benzeno e ciclohexano/benzeno. Foi verificado que os valores de seletividade para a separação destes hidrocarbonetos, não apresentaram grandes diferenças entre os LIs estudados. A seletividade para hexano/benzeno ficou em torno de 10,4, e para ciclohexano/benzeno em volta de 8,3. Os resultados foram considerados valores moderados de seletividade, visto que estavam entre os valores

reportados na literatura com líquidos iônicos com o mesmo ânion (2,8 e 37,7 hexano/benzeno e 2,0 e 15,0 ciclohexano/benzeno).

Ayad et al. (2015) mediram o coeficiente de atividade em diluição infinita de solventes orgânicos em dois líquidos iônicos apróticos metilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM][MeO(H)PO₂] e metilfosfato de 1,3-dimetilimidazólio [DMIM][(MeO)(H)PO₂], e a partir do dado de IDAC calcularam a seletividade para algumas substâncias. Para a separação de ciclohexano/benzeno, o valor obtido de seletividade foi de 25,9 e 22,7 em [EMIM][MeO(H)PO₂] e [DMIM][(MeO)(H)PO₂], respectivamente. Além disso, fizeram um comparativo com o valor da seletividade de NFM, como agente extrator para separação dessa mistura, reportado por outros autores, que é igual a 8,3. Em função do alto valor de seletividade encontrado, apontaram os LIs como potenciais extratores na separação ciclohexano e benzeno. Allal et al. (2016), baseados nos dados medidos de IDAC de solventes orgânicos em etilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM][MeO(H)PO₂]), calcularam a seletividade de hexano/benzeno e ciclohexano/benzeno. Os valores encontrados de seletividade com este LI foi de 35,02 para hexano/benzeno, e de 12,25 para ciclohexano/benzeno. Especialmente para a separação de ciclohexano/benzeno a seletividade não foi atrativa com este LI, visto que o valor foi metade do encontrado com os LIs citados acima.

Zhang (2018), com base no coeficiente de atividade de diluição infinita de solventes orgânicos no líquido iônico nonafluor-1-butanossulfonato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazólio ([C₂OHmim][C₄F₉SO₃]), calculou a seletividade para a separação ciclohexano/benzeno e benzeno/metanol. O valor da seletividade encontrado foi de 4,0 e 4,1, para ciclohexano/benzeno e benzeno/metanol, respectivamente. Os resultados demonstraram que o líquido iônico [C₂OHmim][C₄F₉SO₃] não é um bom agente extrator para separar ciclohexano/benzeno, devido ao baixo valor de seletividade. No entanto, pode ser um possível solvente para a separação de benzeno/metanol por destilação extrativa, visto que os valores de seletividade para separar essa mistura, reportados previamente na literatura usando LIs baseados no cátion C₂OHmim⁺, estão entre 1,6 e 9,9.

Com base nisso, identifica-se os líquidos iônicos próticos, como potenciais agentes para separação de hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos. Sendo assim, fo-

ram calculados os valores de seletividade entre os solventes orgânicos mencionados acima, a partir dos dados de coeficiente de atividade em diluição infinita dos solventes em LIPs ($\gamma_{i,LIPs}^{\infty}$). A seletividade foi calculada de acordo com a seguinte expressão (BAHADUR et al., 2015):

$$S_{1,2}^{\infty} = \frac{\gamma_{1,3}^{\infty}}{\gamma_{2,3}^{\infty}} \quad (4.1)$$

onde, os subscritos 1 e 2, correspondem aos solventes orgânicos, e o 3 aos LIPs. Na Tabela 4.18 estão apresentados os valores de seletividade calculados para hexano/benzeno, ciclohexano/benzeno e benzeno/metanol.

Tabela 4.18: Seletividade ($S_{1,2}^{\infty}$) de solventes orgânicos em diluição infinita de [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr] em 40 °C.

Substância	$S_{1,2}^{\infty}$	
	[m-2HEA][Pr]	[e-2HEA][Pr]
Hexano (1)/Benzeno (2)	23,3	8,7
Ciclohexano (1) /Benzeno (2)	8,9	4,5
Benzeno (1)/Metanol (2)	7,5	6,9

Baseado nos resultados da Tabela 4.18, verifica-se que, especialmente o líquido iônico prótico [m-2HEA][Pr], apresentou valores satisfatórios para a seletividade dos solventes orgânicos analisados. Os valores de seletividade ficaram comparáveis com os encontrados na literatura para outros líquidos iônicos. Em alguns casos, a seletividade apresentou valores até maiores do que com os LIAs. Os baixos valores de seletividade do [e-2HEA][Pr], demonstraram que este líquido iônico não é efetivo na separação de hexano/benzeno e ciclohexano/benzeno, já que os valores ficaram aquém inclusive dos encontrados para o [m-2HEA][Pr]. Especificamente para a separação de benzeno/metanol, o LI [e-2HEA][Pr] se mostrou atrativo, visto que os dados de seletividade, já reportados na literatura para essa mistura, estão entre 1,6 e 9,9. Diante do exposto, pode-se concluir que os LIPs podem ser potenciais agentes extratores em processos de separação. Uma ressalva que cabe ser mencionada, é o fato destes líquidos iônicos apresentarem decomposição em temperaturas inferiores quando comparadas com as geralmente encontradas para os líquidos iônicos apróticos.

4.3.2 Separação álcool e água

O álcool anidro é uma substância importante nas indústrias de combustíveis devido as contribuições positivas que traz à gasolina. Além de melhorar as características do combustível, minimiza as emissões de monóxido de carbono para o ambiente (ABDELLATIEF et al., 2021). O etanol anidro, isento de água, é obtido pelo processo de desidratação, que envolve altas demandas de energia e custo, devido a formação de um azeótropo, o que impede a obtenção por destilação simples (KUMAR et al., 2010). Uma alternativa para a obter o etanol anidro de forma mais econômica é a adição de um solvente e uso da destilação extrativa (KRUMMEN et al., 2000). Devido as características específicas dos líquidos iônicos, estes se apresentam como um solvente adequado para separação da água do álcool.

Verma e Banerjee (2010) estudaram o emprego de líquidos iônicos em misturas de álcool-água (etanol e 2-propanol) e tetraidrofurano-água, que em determinadas condições formavam azeótropo. Para esta investigação foram avaliadas as combinações de 10 cátions, entre eles os baseados em imidazólio, piridínio e quinolina, e 24 ânions. Os autores identificaram, por meio de medidas de equilíbrio líquido-vapor isobárico e das predições fornecidas pelo COSMO-RS, que o uso de LIs no processo faz com que a volatilidade relativa do etanol aumente notavelmente, sendo possível a eliminação do ponto de azeotropia da mistura. Verma e Banerjee (2010) observaram que líquidos iônicos com pequenos ânions e cátions forneceram os melhores resultados, ressaltando os LIs com ânions acetato (Ac^-), cloreto (Cl^-) e brometo (Br^-) em conjunto com o cátion 1-metil-3-metilimidazólio (MMIM^+), demonstraram capacidade mais significativa de aumentar a volatilidade relativa.

Alguns trabalho posteriores propuseram a utilização do líquido iônico prótico acetato de 2-hidroxidimetilamina ($[\text{2-HDEAA}][\text{Ac}]$), para a obtenção do etanol anidro. O líquido iônico em questão apresenta massa molar igual a $165,19 \text{ g mol}^{-1}$. Maciel (2012) e Hollanda (2016), estudaram a viabilidade da aplicação de tal LIP, em condições estratégicas de equilíbrio para remoção da água. Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos do sistema aquoso binário e ternário com etanol, água e LI, através de um ebuliômetro de Fischer. Os autores verificaram que a afinidade do LI $[\text{2-HDEAA}][\text{Ac}]$ é maior com água do que com o álcool, por consequência verifica-se

o deslocamento do azeótropo para a obtenção do etanol anidro. Em razão disso, constataram a potencial utilização desse líquido iônico como agente na destilação extrativa do etanol.

Boli e Voutsas (2020) avaliaram o uso dos líquidos iônicos próticos butirato de 2-hidroxiethylamônio ([2HEA][B]) e formato de 2-hidroxiethylamônio ([2HEA][F]) para separação da mistura azeotrópica etanol-água. A investigação ocorreu por meio de medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor e cálculos quânticos com o COSMO-RS, com o objetivo de visualizar o efeito dos LIs na mistura. Através dos dados de ELV isobáricos identificaram que ambos os LIs são promissores na aplicação para a extração de etanol de soluções aquosas. A presença deles aumenta a volatilidade relativa da mistura etanol-água, facilitando a separação da mistura azeotrópica. Por meio dos resultados obtidos com o COSMO-RS, verificou-se uma contribuição significativa das interações das ligações de hidrogênio no comportamento das misturas estudadas. Em outro estudo, realizado por esse mesmo grupo de pesquisa, verificou-se que, além dos LIs citados acima, o acetato de 2-hidroxiethylamônio ([2HEA][Ac]), também é eficaz na separação de azeótropos de misturas isopropanol-água (BOLI et al., 2018).

Com base nos estudos acima, identificou-se uma possível aplicação dos líquidos iônicos próticos estudados neste trabalho, em especial o [m-2HEA][Pr] e o [e-2HEA][Pr], para a separação da mistura álcool e água. Estes líquidos iônicos apresentam massa molar semelhante aos LIs citados nos trabalhos acima. A partir dos dados de ELV entre H_2O -[m-2HEA][Pr] e H_2O -[e-2HEA][Pr], verifica-se desvios negativos acentuados em relação a Lei de Raoult. O modelo NRTL permitiu a extrapolação dos dados experimentais de composição finita para diluição infinita, e em 20 °C observou-se valores próximos a 0,1 do coeficiente de atividade em diluição infinita da água em ambos os LIPs ($\gamma_{H_2O,[m-2HEA][Pr]}^\infty = 0,102$ e $\gamma_{H_2O,[e-2HEA][Pr]}^\infty = 0,113$). Por meio das análises cromatográficas para obtenção de dados de IDAC, foram determinados o coeficiente de atividade em diluição infinita de dois álcoois, metanol e propanol (Tabela 4.17). Observa-se que os valores aumentaram com o acréscimo de carbonos na estrutura dos álcoois, logo, acredita-se que o valor do $\gamma_{\text{etanol,LIP}}^\infty$ apresentaria um valor intermediário dentre os encontrados. Sendo assim o valor de $\gamma_{\text{etanol,[m-2HEA][Pr]}^\infty$ seria entre 0,85 e 2,23, enquanto que para $\gamma_{\text{etanol,[e-2HEA][Pr]}^\infty$ entre 0,57 e 1,17. Em vista disso, ambos os líquidos iônicos apresentam maior afinidade com a água do que com os álcoois, os quais

poderiam ser potenciais agentes extratores para separação do etanol da água.

4.3.3 Secagem de gás natural

Um processo importante na indústria de gás é a remoção do vapor de água. A presença de água em correntes de gás pode originar substâncias cristalinas hidratadas, e sua formação ocasiona o bloqueio dos gasodutos e danos aos equipamentos. Com isso, se torna essencial a remoção da água para o bom funcionamento do processo. Um dos métodos bastante conhecidos para secagem dos gases é a absorção da água por meio de um solvente. Tradicionalmente, o trietilenoglicol (TEG) é a substância aplicada para tal finalidade, no entanto, o processo regenerativo do glicol requer um consumo de energia elevado, o que reduz a eficiência do processo. Devido a esses inconvenientes associados ao uso de glicóis, outras substâncias estão sendo investigadas como absorventes (HAN et al., 2018). Os líquidos iônicos, há algum tempo, já vêm sendo aplicados na área de separação e captura de gases, e pesquisas recentes demonstraram a aplicação destes no processo de secagem de gases.

Yu et al. (2022) estudaram absorventes mistos à base de LIs para aplicação em processos de secagem de gases, a partir de medidas de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas: H_2O -TEG, H_2O -[EMIM][Tf₂] e H_2O -TEG-[EMIM][Tf₂]. Avaliaram também o comportamento das misturas sob a perspectiva teórica, através das previsões do modelo UNIFAC-Lei e dinâmica molecular. Os autores verificaram que a mistura H_2O -TEG apresenta pressão de vapor menor do que H_2O -[EMIM][Tf₂], sob as mesmas condições (temperatura e concentração). Porém, a adição de TEG em H_2O -[EMIM][Tf₂] diminuiu significativamente a pressão de vapor da mistura, em função das interações entre H_2O -TEG-[EMIM][Tf₂], favorecendo dessa forma o uso dessa mistura como agente secante. Visto que o uso de somente TEG apresenta desvantagens como o alto consumo de energia para sua regeneração corrosão de equipamentos, reduzindo a eficiência econômica de seu uso. Além do trabalho mencionado acima, outros pesquisadores já empenharam esforços no estudo do uso de líquidos iônicos apróticos na desidratação de gás natural (GUI et al., 2021; YU et al., 2019; HAN et al., 2018; YU et al., 2017; KRANNICH et al., 2016). Os LIs baseados no cátion EMIM⁺ se mostraram efetivos para tal aplicação, quando associados a TEG.

Com base nos resultados de equilíbrio líquido-vapor da água com os líquidos iônicos próticos obtidos no presente trabalho, e pela natureza altamente higroscópica deles, identifica-se a possibilidade de aplicação destes na secagem de gases. As misturas binárias H₂O–LIP apresentaram desvios negativos da Lei de Raoult, e consequentemente, valores de coeficiente de atividade em diluição infinita ($\gamma_{\text{H}_2\text{O,LIP}}^\infty$) menores que a unidade. Diante disso, observa-se uma possível aplicação para os líquidos iônicos próticos do ponto de vista de miscibilidade entre as substâncias. Em contrapartida, é necessário realizar um estudo aprofundado a respeito das condições térmicas usualmente utilizadas nestes processos, uma vez que todos os líquidos iônicos próticos estudados, apresentam temperatura de decomposição abaixo de 172 °C.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi aprofundar o conhecimento sobre o comportamento de líquidos iônicos próticos quando em mistura com a água e solventes orgânicos, a fim de gerar informações sobre a natureza das interações entre as substâncias. Para obtenção de tais informações, primeiramente determinou-se o equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias água-LIs usando a técnica higrométrica. Utilizou-se os LIAs, que dispõem de dados na literatura, para validação da metodologia, para posteriormente obter dados inéditos entre água-LIPs. Modelos de coeficiente de atividade para o cálculo do desvio da idealidade da fase líquida (NRTL e COSMO-SAC) foram utilizados para correlacionar e prever os dados obtidos. Além disso, realizou-se medidas do coeficiente de atividade em diluição infinita de solventes orgânicos em líquidos iônicos ($\gamma_{i,LI}^{\infty}$) através da técnica de cromatografia gasosa inversa. Com base nos resultados obtidos foi realizada a comparação com os dados disponíveis na literatura, com o intuito de avaliar a confiabilidade dos mesmos e levantar possíveis discussões sobre sua coerência.

Previamente às análises termodinâmicas, análises de caracterização foram realizadas para verificar a estrutura química e a estabilidade dos líquidos iônicos próticos (LIPs). Através das análises de RMN de ^1H e ^{13}C verificou-se que todos os líquidos iônicos estudados estavam íntegros e apresentaram pureza acima de 95 %. Por meio das análises termogravimétricas, verificou-se a estabilidade dos LIPs e identificou-se as temperaturas de decomposição. A ordem decrescente de estabilidade verificada foi

$[e\text{-}2\text{HEA}][\text{Pr}] \approx [m\text{-}2\text{HEA}][\text{Pr}] > [\text{BA}][\text{Pr}] > [\text{DEA}][\text{Pr}]$. Não foram observadas grandes alterações nas temperaturas finais de decomposição dentre os líquidos iônicos próticos estudados, visto que para todos a degradação ocorreu em torno de 155 ± 16 °C. Assim, verifica-se que os LIPs apresentam menor estabilidade quando comparados com os LIAs, já que estes últimos, como é o caso do $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ e $[\text{BMIM}][\text{Br}]$, são ainda estáveis acima de 250 °C.

Diagramas de equilíbrio líquido-vapor foram construídos para misturas binárias de água-LIs. As análises com os LIAs, $\text{H}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ e $\text{H}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{Br}]$, se mostraram importantes para a validação da técnica e permitiram confrontar os dados obtidos com alguns previamente publicados. Para o $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ existem dados em diluição infinita que não são coerentes com dados de ELV em composição finita, o que leva os modelos empíricos, como o UNIFAC (Do), a apresentar resultados errados de equilíbrio para o sistema $\text{H}_2\text{O}-[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. As medidas do ELV das misturas H_2O -LIPs mostraram alta compatibilidade entre as substâncias, em virtude dos desvios negativos a Lei de Raoult encontrados.

O modelo NRTL conseguiu correlacionar bem os dados experimentais de ELV, onde na grande maioria dos casos o desvio relativo foi inferior a 20 %. Vale ressaltar que apenas um conjunto de parâmetros foi estimado para cada mistura, válidos na faixa de temperatura de 20 °C a 40 °C. Tal fato favoreceu a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados experimentais encontrados na literatura, inclusive em temperaturas diferentes das analisadas. Além disso, permitiu o cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita da água nos LIs pela extrapolação do modelo ajustado. O modelo COSMO-SAC com a parametrização HB2, se mostrou uma alternativa viável para prever o ELV de água com LIs, quando na ausência de dados experimentais. Para todos os LIs analisados, o modelo conseguiu perceber e descrever de forma semi-quantitativa os desvios negativos e positivos da Lei de Raoult.

Para validação da técnica de cromatografia gasosa inversa (IGC), coeficientes de atividade em diluição infinita de oito solventes no líquido iônico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, foram determinados em três temperaturas (30 °C, 50 °C e 70 °C). Além disso, ficou evidente a necessidade de estudar os mecanismos de retenção envolvidos na análise cromatográfica, sendo a retenção por partição a que corresponde ao equilíbrio líquido-vapor do

soluto e do líquido iônico. Notou-se que a contribuição da adsorção é variável para o par soluto-LI, e que este efeito não pode ser negligenciado para a maioria das misturas. As maiores contribuições da adsorção foram vistas quando se dá a interação entre os compostos apolares e fase estacionária polar, como é o caso do [BMIM][BF₄], devido a dificuldade de adsorção por serem substâncias pouco compatíveis. Percebeu-se que os efeitos de adsorção são mais evidentes em menores temperaturas. No geral, observou-se que os resultados obtidos neste trabalho demonstram concordância com os já disponíveis na literatura, no entanto, para alguns solventes até mesmo entre os valores publicados, verifica-se uma dispersão considerável. Além disso, devido às contradições encontradas na literatura, o coeficiente de atividade em diluição infinita da água em [BMIM][BF₄] ($\gamma_{\text{H}_2\text{O},[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}^\infty$) foi determinado em 70 °C e 90 °C. Com isso, confirmou-se novamente que o dado de IDAC de 0,61 reportado na literatura está equivocado.

O coeficiente de atividade em diluição infinita de 17 solventes orgânicos nos líquidos iônicos práticos [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr] foram medidos através da técnica IGC. Altos valores de IDAC foram encontrados com os hidrocarbonetos, expondo que compostos apolares não apresentam compatibilidade com os líquidos iônicos estudados. Ademais, constatou-se que o aumento da cadeia carbônica nos hidrocarbonetos, sejam eles lineares ou aromáticos, é diretamente proporcional ao aumento do valor de IDAC. Foi identificado que o isooctano é a substância de menor compatibilidade com os LIPs dentre as substâncias investigadas. Em contrapartida, os solventes clorados e álcoois foram os que apresentaram os menores valores de IDAC. Este fato é consequência da semelhança na polaridade das substâncias, sendo assim, os mais compatíveis com os LIPs.

Ambas as técnicas empregadas para a determinação das propriedades termodinâmicas, higrométrica e cromatográfica, necessitaram de um estudo aprofundado, com adaptações da metodologia e validação dos dados experimentais. Por fim, demonstraram ser técnicas eficientes para obtenção de dados confiáveis de medidas de equilíbrio líquido-vapor na composição finita com a água, e em diluição infinita para o estudo com diferentes solventes.

Finalmente, com base nas medidas experimentais realizadas neste trabalho, foram elencadas sugestões de possíveis aplicações dos líquidos iônicos práticos como

agentes extratores em processos de separação. Em função dos baixos valores de IDAC e dos desvios negativos das misturas contendo LIPs, [m-2HEA][Pr] e [e-2HEA][Pr] com água, estes são indicados como potenciais solventes para a obtenção do álcool anidro e também na desidratação do gás natural. Por fim, baseado nos altos valores de seletividade, calculados por meio das medidas experimentais de IDAC, verifica-se que os LIPs podem ser viáveis para a separação de hidrocarbonetos.

5.2 Sugestões trabalhos futuros

- Avaliar, do ponto de vista técnico e econômico, as possíveis aplicações mencionadas para os líquidos iônicos próticos. Pelo fato da síntese destes LIs ser relatada como simples e ocorrer a partir de solventes de baixo valor comercial, seria de imensa valia poder aplica-lós em processos indústrias.
- Utilizar o modelo preditivo COSMO-SAC-HB2 para investigar outros líquidos iônicos próticos que não dispõem de dados experimentais na literatura. Este estudo seria útil uma vez que este modelo forneceu resultados satisfatórios para todas as misturas investigadas, conseguindo prever qualitativamente os desvios da idealidade, leves e acentuados. Com isso, um panorama geral poderia ser obtido para avaliar o comportamento e possíveis aplicações.
- Determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita (γ_i^∞) de solventes em outros líquidos iônicos, uma vez que a técnica experimental da cromatografia gasosa inversa (IGC) foi consolidada e permite o estudo da contribuição da adsorção no mecanismo de retenção. O IDAC é uma propriedade termodinâmica valiosa, principalmente para calibração de modelos preditivos, além de fornecer uma visão geral do comportamento dos LIs frente a diversos outros solventes.

5.3 Principais Publicações

- Artigo publicado na Revista *Fluid Phase Equilibria*
 - Anne C. Belusso; Maria Lina Strack; Lucas da S. Guadagnin; Débora J. L. Faccin; Nilo S. M. Cardozo; Rafael de P. Soares; Paula B. Staudt
Infinite dilution activity coefficient of solvents in poly-3-hydroxybutyrate from inverse gas chromatography, v. 522, jul 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112742>>.
- Artigo submetido a *Journal of Chemical Thermodynamics*
 - Anne C. Belusso; Silvana Mattedi; Rafael de P. Soares; Paula B. Staudt
Vapor-liquid equilibrium for protic ionic liquids and water: [BA][Pr], [DEA][Pr], [m-2HEA][Pr] and [e-2HEA][Pr] (título provisório)
- Artigo em processo de submissão a *Journal of Chemical & Engineering Data*
 - Anne C. Belusso; Gabrielle F. Ferreira; Gabriel S. Pastorello; Silvana Mattedi; Rafael de P. Soares; Paula B. Staudt
Infinite dilution activity coefficient of organic solvents in N-methyl-2-hydroxyethylammonium proprionate and N-ethyl-2-hydroxyethylammonium proprionate from inverse gas chromatography (título provisório)
- Trabalho completo publicado nos anais do X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo), 3 a 6 de Novembro de 2019, Nova Friburgo/RJ:
 - Anne C. Belusso; Rafael de P. Soares; Paula B. Staudt
Vapor-liquid equilibria for two binary systems of ionic liquids + H₂O through hygrosopic method. Disponível em: <<http://www.cbtermo2019.uerj.br/>>.

Referências Bibliográficas

- ABDELLATIEF, T. M.; ERSHOV, M. A.; KAPUSTIN, V. M.; Ali Abdelkareem, M.; KAMIL, M.; OLABI, A. Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review. *Fuel*, Elsevier Ltd, v. 291, p. 120112, may 2021. ISSN 00162361.
- ABRAMOVIČ, H.; KLOFUTAR, C. Water adsorption isotherms of some gellan gum samples. *Journal of Food Engineering*, v. 77, n. 3, p. 514–520, dec 2006. ISSN 02608774.
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan 1975. ISSN 0001-1541.
- ADAWIYAH, N.; MONIRUZZAMAN, M.; HAWATULAILA, S.; GOTO, M. Ionic liquids as a potential tool for drug delivery systems. *Medicinal Chemistry Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 10, p. 1881–1897, 2016. ISSN 2040-2503.
- AL-SAIGH, Z. Y.; MUNK, P. Study of polymer-polymer interaction coefficients in polymer blends using inverse gas chromatography. *Macromolecules*, v. 17, n. 4, p. 803–809, jul 1984.
- ALCANTARA, M. L.; SANTOS, J. P.; LORENO, M.; FERREIRA, P. I.; PAREDES, M. L.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; PIRES, C. A.; MATTEDI, S. Low viscosity protic ionic liquid for CO₂/CH₄ separation: Thermophysical and high-pressure phase equilibria for diethylammonium butanoate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 459, p. 30–43, 2018. ISSN 03783812.
- ALLAL, F.; MUTELET, F.; DAHMANI, A.; SAIDAT, B. Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylphosphonate [emim][(eto)(h)po₂] using gas-liquid chromatography. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier B.V., v. 220, p. 243–247, 8 2016. ISSN 01677322.
- ALVAREZ, V. H.; DOSIL, N.; GONZALEZ-CABALEIRO, R.; MATTEDI, S.; MARTINPASTOR, M.; IGLESIAS, M.; NAVAZA, J. M. Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 2, p. 625–632, feb 2010. ISSN 0021-9568.

- ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate+(water, methanol, or ethanol)}. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, n. 7, p. 997–1010, jul 2011. ISSN 00219614.
- ÁLVAREZ, V. H. Á. *Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos*. 367 p. Tese (Tese de doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Activity Coefficient Modeling of Ionic Liquids in Water Based on Ion Selective Electrode Potential Measurements. *Journal of Solution Chemistry*, Springer New York LLC, v. 45, n. 6, p. 831–839, jun 2016. ISSN 0095-9782.
- AYAD, A.; MUTELET, F.; ABUMANDOUR, E.-S.; NEGADI, A. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in methylphosphonate based ionic liquids using gas-liquid chromatography. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, p. 116–122, jul 2015. ISSN 00219614.
- AYUSO, M.; CAÑADA-BARCALA, A.; LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; DELGADO-MELLADO, N.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Enhanced separation of benzene and cyclohexane by homogeneous extractive distillation using ionic liquids as entrainers. *Separation and Purification Technology*, Elsevier B.V., v. 240, p. 116583, 6 2020. ISSN 13835866.
- BAHADUR, I.; GOVENDER, B. B.; OSMAN, K.; WILLIAMS-WYNN, M. D.; NELSON, W. M.; NAIDOO, P.; RAMJUGERNATH, D. Measurement of activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethylsulfate at T=(308.15, 313.15, 323.15 and 333.15)K using gas+liquid chromatography. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 70, p. 245–252, mar 2014. ISSN 00219614.
- BAHADUR, I.; PAL, A.; GMEHLING, J.; HECTOR, T.; TUMBA, K.; SINGH, S.; EBENSO, E. E. (Vapour + liquid) equilibria, (VLE) excess molar enthalpies and infinite dilution activity coefficients of selected binary systems involving n-hexyl pyridinium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide ionic liquid: Experimental and predictions using modified UNIFAC (Dortmund). *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 90, p. 92–99, nov 2015. ISSN 10963626.
- BAHLMANN, M.; NEBIG, S.; GMEHLING, J. Activity coefficients at infinite dilution of alkanes and alkenes in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 282, n. 2, p. 113–116, aug 2009. ISSN 03783812.
- BAILEY, H. E.; WANG, Y.-L.; FAYER, M. D. Impact of Hydrogen Bonding on the Dynamics and Structure of Protic Ionic Liquid/Water Binary Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 121, n. 36, p. 8564–8576, sep 2017. ISSN 1520-6106.
- BARELA, R.; BUCHOWSKI, H. Vapour-liquid equilibria of dilute solutions of phenols in cyclohexane. Self-association of ortho-substituted phenols. *Fluid Phase Equilibria*, v. 39, p. 293–306, 1988.

- BELUSSO, A. C.; STRACK, M. L.; GUADAGNIN, L. d. S.; FACCIN, D. J.; CARDOZO, N. S.; SOARES, R. d. P.; STAUDT, P. B. Infinite dilution activity coefficient of solvents in poly-3-hydroxybutyrate from inverse gas chromatography. *Fluid Phase Equilibria*, v. 522, p. 112742, nov 2020. ISSN 03783812.
- BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M.; CARDA-BROCH, S. Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques. *Journal of Chromatography A*, Elsevier B.V., v. 1559, p. 2–16, jul 2018. ISSN 00219673.
- BOLI, E.; DIMOU, E.; VOUTSAS, E. Separation of the isopropanol-water azeotropic mixture using ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 456, p. 77–83, 1 2018. ISSN 03783812.
- BOLI, E.; VOUTSAS, E. Ionic liquids as entrainers for the separation of azeotropic mixtures: Experimental measurements and COSMO-RS predictions. *Chemical Engineering Science*, Elsevier Ltd, v. 219, p. 115579, jun 2020. ISSN 00092509.
- BRONDANI, L. B.; FLORES, G. B.; SOARES, R. P. Modeling and simulation of a benzene recovery process by extractive distillation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Braz. Soc. Chem. Eng., v. 32, p. 283–291, 3 2015. ISSN 0104-6632.
- CALVERT, J. G. Glossary of atmospheric chemistry terms (recommendations 1990). *Pure and Applied Chemistry*, v. 62, n. 11, p. 2167–2219, 1990.
- CAMMARATA, L.; KAZARIAN, S. G.; SALTER, P. A.; WELTON, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 23, p. 5192–5200, nov 2001. ISSN 14639076.
- CAO, Y.; MU, T. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 53, n. 20, p. 8651–8664, may 2014.
- CARDOSO, P. F.; FERNANDEZ, J. S. L. C.; LEPRE, L. F.; ANDO, R. A.; Costa Gomes, M. F.; SIQUEIRA, L. J. A. Molecular dynamics simulations of polyethers and a quaternary ammonium ionic liquid as CO₂ absorbers. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics Inc., v. 148, n. 13, p. 134908, apr 2018. ISSN 0021-9606.
- CARVALHO, P. J.; COUTINHO, J. A. P. The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids: a contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ selectivities. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 11, p. 4614–4619, nov 2011. ISSN 1754-5692.
- CHENNURI, B. K.; GARDAS, R. L. Measurement and correlation for the thermophysical properties of hydroxyethyl ammonium based protic ionic liquids: Effect of temperature and alkyl chain length on anion. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Ltd, v. 427, p. 282–290, nov 2016. ISSN 03783812.
- CHERIC. *Pure Component Properties*. 2019. Acesso em fevereiro de 2019. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/>>.

- CONSTANTINESCU, D.; GMEHLING, J. Further development of modified unifac (dortmund): Revision and extension 6. *Journal of Chemical and Engineering Data*, American Chemical Society, v. 61, p. 2738–2748, 8 2016. ISSN 15205134.
- DAI, J.-L.; ZHAO, L.-H.; SHI, J.-H. Preparation and evaluation of a novel bonded imidazolium ionic liquid as stationary phase for gas chromatography. *Journal of Separation Science*, Wiley-VCH Verlag, v. 40, n. 13, p. 2769–2778, jul 2017. ISSN 16159306.
- DERR, E. L.; DEAL, C. Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters. *Chemical Engineering Symposium*, v. 1, n. 32, p. 3–40, 1969.
- DÖKER, M.; GMEHLING, J. Measurement and prediction of vapor–liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, n. 2, p. 255–266, jan 2005. ISSN 03783812.
- DOMAŃSKA, U.; KARPIŃSKA, M.; WLAZŁO, M. Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, or dicyanamide-based ionic liquids in the liquid–liquid extraction of hex-1-ene from hexane and cyclohexene from cyclohexane. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Academic Press, v. 105, p. 375–384, feb 2017. ISSN 00219614.
- DOMAŃSKA, U.; KARPIŃSKA, M.; WLAZŁO, M.; ZAWADZKI, M. Ternary LLE measurements for the separation of hex-1-ene/hexane and cyclohexene/cyclohexane compounds with [DCA]-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 462, p. 65–72, apr 2018. ISSN 03783812.
- DONG, Q.; MUZNY, C. D.; KAZAKOV, A.; DIKY, V.; MAGEE, J. W.; WIDEGREN, J. A.; CHIRICO, R. D.; MARSH, K. N.; FRENKEL, M. ILThermo: A free-access web database for thermodynamic properties of ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52, n. 4, p. 1151–1159, 2007. ISSN 00219568.
- DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 3, p. 341–350, 2004.
- DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SUAREZ, P. A. Z.; SOUZA, R. F. de. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperatura ionic liquids. *Organic Syntheses*, Organic Syntheses, v. 79, p. 236, 2002. ISSN 00786209.
- DUPONT, J.; ITOH, T.; LOZANO, P.; MALHOTRA, S. V. *Environmentally Friendly Syntheses Using Ionic Liquids*. [S.l.]: CRC Press, 2015. 154 p. ISBN 9780429100529.
- DUPONT, J.; SOUZA, R. F. de; SUAREZ, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 10, p. 3667–3692, 2002. ISSN 00092665.
- DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 8, n. 21, p. 2441, 2006. ISSN 1463-9076.
- EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, v. 117, n. 10, p. 7132–7189, may 2017. ISSN 0009-2665.

- EL-NAGAR, R. A.; GHANEM, A. A.; NESSIM, M. I. Capture of CO₂ from Natural Gas Using Ionic Liquids. In: *Shale Gas - New Aspects and Technologies*. [S.l.]: InTech, 2018. p. 83–99.
- ELHENAWY, S.; KHRAISHEH, M.; ALMOMANI, F.; HASSAN, M. Key Applications and Potential Limitations of Ionic Liquid Membranes in the Gas Separation Process of CO₂, CH₄, N₂, H₂ or Mixtures of These Gases from Various Gas Streams. *Molecules*, MDPI AG, v. 25, n. 18, p. 4274, sep 2020. ISSN 1420-3049.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE Journal*, v. 64, n. 9, p. 3443–3455, sep 2018. ISSN 15475905.
- FOCO, G. M.; BOTTINI, S. B.; QUEZADA, N.; FUENTE, J. C. de la; PETERS, C. J. Activity Coefficients at Infinite Dilution in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 3, p. 1088–1091, may 2006. ISSN 0021-9568.
- FRADE, R. F.; AFONSO, C. A. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. *Human & Experimental Toxicology*, v. 29, n. 12, p. 1038–1054, 2010.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, nov 1975. ISSN 15475905.
- FREDLAKE, C. P.; CROSTHWAITE, J. M.; HERT, D. G.; AKI, S. N. V. K.; BRENNECKE, J. F. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, n. 4, p. 954–964, 2004.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, aug 2010. ISSN 0888-5885.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, N. A modified unifac model. 2. present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, p. 178–193, 1993.
- GOMES, R. d. S.; MATTEDI, S.; SANTOS, G. R. Liquid–Liquid Equilibria Data of Protic Ionic Liquid (Ethyl-2-hydroxyethylammonium Propionate, Diethylammonium Propionate, or Butylammonium Propionate) with 1-Butanol + Water at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society, v. 64, n. 7, p. 2915–2922, jul 2019. ISSN 0021-9568.
- GUAN, T.; SUN, L.; HUANGFU, L.; GUO, K. Experiment on Vapor-liquid phase Equilibrium of [BMIM]BF₄+H₂O System. *Diwen Wuli Xuebao*, v. 33, n. 3, p. 194–198, 2011.
- GUI, C.; ZHU, R.; LI, G.; DAI, C.; YU, G.; LEI, Z. Natural Gas Dehydration with Ionic-Liquid-Based Mixed Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, American Chemical Society, v. 9, n. 17, p. 6033–6047, may 2021. ISSN 2168-0485.

- HAGHTALAB, A.; PARAJ, A. Computation of liquid–liquid equilibrium of organic–ionic liquid systems using NRTL, UNIQUAC and NRTL-NRF models. *Journal of Molecular Liquids*, v. 171, p. 43–49, jul 2012. ISSN 01677322.
- HAN, J.; DAI, C.; LEI, Z.; CHEN, B. Gas drying with ionic liquids. *AIChE Journal*, John Wiley and Sons Inc., v. 64, n. 2, p. 606–619, feb 2018. ISSN 00011541.
- HANTAO, L. W.; TOLEDO, B. R.; AUGUSTO, F. Fases estacionárias de líquidos iônicos em cromatografia gasosa: Fundamentos, Acanços recentes e Perspectivas. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, v. 39, n. 1, p. 81–93, jan 2016. ISSN 0100-4042.
- HAYNES, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd. ed. [S.l.]: CRC Press LLC, 2011. 2656 p. ISBN 978-1439855119.
- HECTOR, T.; GMEHLING, J. Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 371, p. 82–92, 2014. ISSN 03783812.
- HEYDAR, K. T.; POURRAHIM, S.; GHONOUEI, N.; YAGHOUBNEJAD, S.; SHARIFI, A. Thermodynamic Parameters of a New Synthesized Tricationic Ionic Liquid Stationary Phase by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society, v. 63, n. 12, p. acs.jced.8b00601, nov 2018. ISSN 0021-9568.
- HOLLANDA, L. R. *Estudo do equilíbrio de fases para processos de separação: Destilação do etanol com líquido iônico*. Tese (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- HUO, Y.; XIA, S.; YI, S.; MA, P. Measurement and correlation of vapor pressure of benzene and thiophene with [BMIM][PF₆] and [BMIM][BF₄] ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, n. 1, p. 46–52, feb 2009. ISSN 03783812.
- IGLESIAS, M.; GONZALEZ-OLMOS, R.; COTA, I.; MEDINA, F. Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 2, p. 802–808, aug 2010. ISSN 13858947.
- IVANOV, M. Y.; PRIKHOD'KO, S. A.; ADONIN, N. Y.; FEDIN, M. V. Structural Anomalies in Binary Mixtures of Ionic Liquid [Bmim]BF₄ with Water Studied by EPR. *J. Phys. Chem. B*, American Chemical Society, v. 123, n. 46, p. 9956–9962, nov 2019. ISSN 1520-6106.
- JAKOB, A.; GRENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, nov 2006. ISSN 0888-5885.
- JAMES, A. T. T.; MARTIN, A. J. P. Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *The Biochemical journal*, v. 50, n. 5, p. 679–690, 1952. ISSN 0264-6021.

- JCGM/WG1. *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*: Jcgm 100:2008. gum 1995 with minor corrections. 1. ed. 2008. Disponível em: <<https://www.bipm.org/en/publications/guides/>>.
- JIANG, Y.; TAHERI, M.; YU, G.; ZHU, J.; LEI, Z. Experiments, Modeling, and Simulation of CO₂ Dehydration by Ionic Liquid, Triethylene Glycol, and Their Binary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 58, n. 34, p. 15588–15597, aug 2019. ISSN 0888-5885.
- JORK, C.; KRISTEN, C.; PIERACCINI, D.; STARK, A.; CHIAPPE, C.; BESTE, Y.; ARLT, W. Tailor-made ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 37, n. 6, p. 537–558, jun 2005. ISSN 00219614.
- KATO, R.; GMEHLING, J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI). *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 37, n. 6, p. 603–619, jun 2005. ISSN 00219614.
- KATO, R.; KRUMMEN, M.; GMEHLING, J. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 224, n. 1, p. 47–54, sep 2004. ISSN 03783812.
- KAZAKOV, A.; MAGEE, J. W.; CHIRICO, R. D.; PAULECHKA, E.; DIKY, V.; MUZNY, C. D.; KROENLEIN, K.; FRENKEL, M. *NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database - (ILThermo)*. Version 2.0, 2007. Acesso em fevereiro de 2020. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov>>.
- KENNEDY, D. F.; DRUMMOND, C. J. Large aggregated ions found in some protic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 17, p. 5690–5693, 2009.
- KHAN, I.; KURNIA, K. A.; MUTELET, F.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Probing the Interactions between Ionic Liquids and Water: Experimental and Quantum Chemical Approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 118, n. 7, p. 1848–1860, feb 2014. ISSN 1520-6106.
- KHAN, I.; TAHA, M.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. Interactions of pyridinium, pyrrolidinium or piperidinium based ionic liquids with water: Measurements and COSMO-RS modelling. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 414, p. 93–100, apr 2016. ISSN 03783812.
- KHAN, I.; TAHA, M.; RIBEIRO-CLARO, P.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Effect of the Cation on the Interactions between Alkyl Methyl Imidazolium Chloride Ionic Liquids and Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 118, n. 35, p. 10503–10514, sep 2014. ISSN 1520-6106.
- KIM, K.-S.; PARK, S.-Y.; CHOI, S.; LEE, H. Vapor Pressures of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide + Water, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water, and 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate +

- Water Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, n. 6, p. 1550–1553, nov 2004. ISSN 0021-9568.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995. ISSN 00223654.
- KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, n. 5, p. 799–805, 1993. ISSN 1472779X.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2012. ISBN 0470259612.
- KRANNICH, M.; HEYM, F.; JESS, A. Continuous Gas Dehydration Using the Hygroscopic Ionic Liquid [EMIM][MeSO₃] as a Promising Alternative Absorbent. *Chemical Engineering & Technology*, Wiley-VCH Verlag, v. 39, n. 2, p. 343–353, feb 2016. ISSN 09307516.
- KRUMMEN, M.; GRUBER, D.; GMEHLING, J. Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Solvent Mixtures Using the Dilutor Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS, v. 39, n. 6, p. 2114–2123, jun 2000. ISSN 0888-5885.
- KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 14, n. 7, p. 1830–1844, sep 2010. ISSN 13640321.
- KURNIA, K. A.; WILFRED, C. D.; MURUGESAN, T. Thermophysical properties of hydroxyl ammonium ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 41, n. 4, p. 517–521, apr 2009. ISSN 00219614.
- LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; GONZALEZ-MIQUEL, M.; OMAR, S.; PALOMAR, J.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Dicyanamide-based ionic liquids in the liquid–liquid extraction of aromatics from alkanes: Experimental evaluation and computational predictions. *Chemical Engineering Research and Design*, Institution of Chemical Engineers, v. 109, p. 561–572, may 2016. ISSN 02638762.
- LEE, B.-S.; LIN, S.-T. Screening of ionic liquids for CO₂ capture using the COSMO-SAC model. *Chemical Engineering Science*, Elsevier Ltd, v. 121, p. 157–168, jan 2015. ISSN 00092509.
- LEHMANN, H. P.; FUENTES-ARDERIU, X.; BERTELLO, L. F. Glossary of terms in quantities and units in clinical chemistry (iupac-ifcc recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, v. 68, n. 4, p. 957–1000, 1996.
- LEI, Z.; DAI, C.; ZHU, J.; CHEN, B. Extractive distillation with ionic liquids: A review. *AIChE Journal*, John Wiley and Sons Inc., v. 60, p. 3312–3329, 9 2014. ISSN 00011541.
- LEPRE, L. F. *Absorção de CO₂ por líquidos iônicos: uma abordagem termodinâmica e espectroscópica*. 172 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2017.

- LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, v. 37, n. 3, p. 49, 1901. ISSN 01999818.
- LICHTENTHALER, R. N.; NEWMAN, R. D.; PRAUSNITZ, J. M. Specific Retention Volumes from Gas-Liquid Chromatography for Poly(dimethylsiloxane)-Hydrocarbon Systems. *Macromolecules*, v. 6, n. 4, p. 650–651, jul 1973.
- LIN, R.; TABERNA, P.-L.; FANTINI, S.; PRESSER, V.; PÉREZ, C. R.; MALBOSC, F.; RUPESINGHE, N. L.; TEO, K. B. K.; GOGOTSI, Y.; SIMON, P. Capacitive Energy Storage from -50 to 100 °C Using an Ionic Liquid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 2, n. 19, p. 2396–2401, oct 2011. ISSN 1948-7185.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002. ISSN 0888-5885.
- LIPSZTAJN, M.; OSTERYOUNG, R. A. Increased electrochemical window in ambient temperature neutral ionic liquids. v. 130, n. 9, p. 1968–1969, 1983.
- MAASE, M.; MASSONNE, K.; VAGT, U. BasilTM—basf's processes based on ionic liquids. *Chemfiles*, v. 5, 2005.
- MACFARLANE, D. R.; PRINGLE, J. M.; HOWLETT, P. C.; FORSYTH, M. Ionic liquids and reactions at the electrochemical interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 8, p. 1659–1669, feb 2010. ISSN 1463-9076.
- MACIEL, J. C. d. S. L. *Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água + etanol + líquido iônico visando a separação do álcool anidro*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- MANDAI, T.; DOKKO, K.; WATANABE, M. Solvate Ionic Liquids for Li, Na, K, and Mg Batteries. *The Chemical Record*, John Wiley and Sons Inc., v. 18, p. 1–16, apr 2018. ISSN 1527-8999.
- MARCINIAK, A.; WLAZŁO, M. Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid trihexyl-tetradecyl-phosphonium tricyanomethanide. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Academic Press, v. 120, p. 72–78, may 2018. ISSN 00219614.
- MARCINKOWSKI, Ł.; EICHENLAUB, J.; GHASEMI, E.; POLKOWSKA, Ż.; KLOSKOWSKI, A. Measurements of Activity Coefficients at Infinite Dilution for Organic Solutes in the Ionic Liquids N-Ethyl- and N-Octyl-N-methylmorpholinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. A Useful Tool for Solvent Selection. *Molecules*, MDPI AG, v. 25, n. 3, p. 634, feb 2020. ISSN 1420-3049.
- MCGLASHAN, M.; POTTER, D. An apparatus for the measurement of the second virial coefficients of vapours; the second virial coefficients of some n-alkanes and some mixtures of n-alkanes. *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 267, p. 478–500, 1962.

- MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M.; SNOW, N. H. *Basic gas chromatography*. Third. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2019. ISBN 9781119450795,1119450799.
- MOOSAVI-ZARE, A. R.; ZOLFIGOL, M. A.; ZAREI, M.; ZARE, A.; KHAKYZADEH, V. Preparation, characterization and application of ionic liquid sulfonic acid functionalized pyridinium chloride as an efficient catalyst for the solvent-free synthesis of 12-aryl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[a]-xanthen-11-ones. *Journal of Molecular Liquids*, v. 186, p. 63–69, oct 2013. ISSN 01677322.
- MUTELET, F.; ALONSO, D.; STEPHENS, T. W.; ACREE, W. E.; BAKER, G. A. Infinite Dilution Activity Coefficients of Solutes Dissolved in Two Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society, v. 59, n. 6, p. 1877–1885, jun 2014. ISSN 0021-9568.
- MUTELET, F.; JAUBERT, J.-N. Accurate measurements of thermodynamic properties of solutes in ionic liquids using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1102, n. 1-2, p. 256–267, jan 2006. ISSN 00219673.
- NAKATA, Y.; KOHARA, K.; MATSUMOTO, K.; HAGIWARA, R. Thermal Properties of Ionic Liquid + Water Binary Systems Applied to Heat Pipes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 5, p. 1840–1846, may 2011. ISSN 0021-9568.
- NEBIG, S.; GMEHLING, J. Measurements of different thermodynamic properties of systems containing ionic liquids and correlation of these properties using modified UNIFAC (Dortmund). *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 294, n. 1-2, p. 206–212, jul 2010. ISSN 03783812.
- NEBIG, S.; GMEHLING, J. Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids using modified UNIFAC: Typical results and present status of the modified UNIFAC matrix for ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 302, n. 1-2, p. 220–225, mar 2011. ISSN 03783812.
- OLIVEIRA, L. M.; RIBEIRO, F. R.; ALCANTARA, M. L.; PISONI, G. O.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L.; MATTEDI, S. High pressure vapor-liquid equilibria for binary methane and protic ionic liquid based on propionate anions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 426, p. 65–74, oct 2016. ISSN 03783812.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, v. 373, n. 1-2, p. 1–56, jan 2010. ISSN 0926860X.
- PECSAR, R. E.; MARTIN, J. J. Solution Thermodynamics from Gas-Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 38, n. 12, p. 1661–1669, nov 1966. ISSN 0003-2700.
- PENG, D.; ZHANG, J.; CHENG, H.; CHEN, L.; QI, Z. Computer-aided ionic liquid design for separation processes based on group contribution method and COSMO-SAC model. *Chemical Engineering Science*, Elsevier Ltd, v. 159, p. 58–68, feb 2017. ISSN 00092509.

- PINTO, R. R. *Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos*. 183 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008. ISSN 03060012.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. 5. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 2001. 803 p. ISBN 0071499997.
- POOLE, C. F.; LENCA, N. Gas chromatography on wall-coated open-tubular columns with ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1357, p. 87–109, aug 2014. ISSN 00219673.
- POOLE, S. K.; KOLLIE, T. O.; POOLE, C. F. Influence of temperature on the mechanism by which compounds are retained in gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 664, p. 229–251, 1994.
- PRADO, C. E. R. *Termodinâmica de líquidos iônicos via simulação computacional*. 253 p. Tese (Tese de doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third. [S.l.]: Prentice-Hall, 1999. (Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan 1968. ISSN 0001-1541.
- REVELLI, A.-L.; MUTELET, F.; TURMINE, M.; SOLIMANDO, R.; JAUBERT, J.-N. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Using Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 1, p. 90–101, jan 2009. ISSN 0021-9568.
- SALANNE, M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications. *Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, v. 375, n. 3, p. 63, jun 2017. ISSN 2365-0869.
- SANTOS, D.; LOURENÇO, É.; SANTOS, M. F.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; BARISSON, A.; ZUBER, A.; CASTIER, M.; MATTEDI, S. Volumetric properties of binary aqueous solutions of protic ionic liquids based on bis (2-hydroxyethyl) ammonium. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier B.V., v. 222, p. 867–872, oct 2016. ISSN 01677322.
- SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*. *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 12, p. 2275–2287, 2000. ISSN 14779226.
- SHIMOYAMA, Y.; IKEDA, K.; IWAI, Y. Effect of anion species on infinite dilution activity coefficients of epoxides in imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 294, n. 1-2, p. 241–245, jul 2010. ISSN 03783812.

- SOARES, R. D. P. The combinatorial term for COSMO-based activity coefficient models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011. ISSN 08885885.
- SOARES, R. de P.; FLÔRES, G. B.; PELISSER, E.; XAVIER, V. B.; FERRARINI, F.; PASTORELLO, G.; BELUSSO, A. C. *lvpp/sigma: LVPP sigma-profile database (20.06)*. Zenodo, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3924076>>.
- SOARES, R. de P.; FLÔRES, G. B.; XAVIER, V. B.; PELISSER, E. N.; FERRARINI, F.; STAUDT, P. B. *lvpp/sigma: LVPP sigma-profile database (18.07)*. Zenodo, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3613786>>.
- SOUZA, R. M. de; SIQUEIRA, L. J. A. de; KARTTUNEN, M.; DIAS, L. G. Molecular Dynamics Simulations of Polymer–Ionic Liquid (1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate) Ternary Electrolyte for Sodium and Potassium Ion Batteries. *Journal of Chemical Information and Modeling*, American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 485–499, feb 2020. ISSN 1549-9596.
- STAUDT, P.; KECHINSKI, C.; TESSARO, I.; MARCZAK, L.; de P. Soares, R.; CARDOZO, N. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *Journal of Food Engineering*, v. 114, n. 1, p. 139–145, jan 2013. ISSN 02608774.
- SUDHIR, N.; YADAV, P.; SAH, R.; NAUTIYAL, B.; GHOSH, P.; NANOTI, S. M.; SINGH, R. Measuring Activity Coefficient at Infinite Dilution of Hydrocarbons in Ionic Liquids and Evaluation of Other Thermodynamic Properties using Gas Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society (ACS), v. 64, n. 8, p. 3337–3345, aug 2019. ISSN 0021-9568.
- TALAVERA-PRIETO, N. M.; FERREIRA, A. G.; SIMÕES, P. N.; CARVALHO, P. J.; MATTEDI, S.; COUTINHO, J. A. Thermophysical characterization of N-methyl-2-hydroxyethylammonium carboxilate ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 68, n. 3, p. 221–234, 2014. ISSN 00219614.
- VALDERRAMA, J. O.; CAMPUSANO, R. A. Melting properties of molten salts and ionic liquids. chemical homology, correlation, and prediction. *Comptes Rendus Chimie*, Elsevier Masson SAS, v. 19, p. 654–664, 5 2016. ISSN 16310748.
- VALDERRAMA, J. O.; CAMPUSANO, R. A.; ROJAS, R. E. Glass transition temperature of ionic liquids using molecular descriptors and artificial neural networks. *Comptes Rendus Chimie*, Elsevier Masson SAS, v. 20, p. 573–584, 5 2017. ISSN 16310748.
- VALDERRAMA, J. O.; CARDONA, L. F.; ROJAS, R. E. Correlation and prediction of ionic liquid viscosity using valderrama-patel-teja cubic equation of state and the geometric similitude concept. part i: Pure ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 497, p. 164–177, 10 2019. ISSN 03783812.
- VALDERRAMA, J. O.; FORERO, L. A. An analytical expression for the vapor pressure of ionic liquids based on an equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 317, p. 77–83, 3 2012. ISSN 03783812.

- VALDERRAMA, J. O.; SANGA, W. W.; LAZZÚS, J. A. Critical properties, normal boiling temperature, and acentric factor of another 200 ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 1318–1330, 2 2008. ISSN 0888-5885.
- VERMA, V. K.; BANERJEE, T. Ionic liquids as entrainers for water+ethanol, water+2-propanol, and water+THF systems: A quantum chemical approach. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, n. 7, p. 909–919, jul 2010. ISSN 00219614.
- WALDEN, P. Ueber die molekulargröße und elektrische leitfähigkeit einiger geschmolzener salze (molecular weights and electrical conductivity of several fused salts). *Bulletin del'Academie Imperiale des Sciences de Saint-Petersbourg*, v. 8, p. 405–422, 1914.
- WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie*, v. 39, n. 21, p. 3772–3789, 2000. ISSN 14337851.
- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. Measurement of gamma-inf using gas-liquid chromatography. 1. Results for the stationary phases n-octacosane, 1-docosanol, 10-nonadecanone, and 1-eicosene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 32, n. 2, p. 138–142, apr 1987. ISSN 0021-9568.
- WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 99, n. 8, p. 2071–2084, aug 1999. ISSN 0009-2665.
- WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorganic Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 1263–1264, 1982.
- YAN, P.-F.; LIU, Q.-S.; YANG, M.; LIU, X.-M.; TAN, Z.-C.; WELZ-BIERMANN, U. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in N-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C_nPY][NTf₂], n=2,4,5) using gas-liquid chromatography. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, n. 12, p. 1415–1422, dec 2010. ISSN 00219614.
- YANG, L.; SANDLER, S. I.; PENG, C.; LIU, H.; HU, Y. Prediction of the Phase Behavior of Ionic Liquid Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 24, p. 12596–12604, dec 2010. ISSN 0888-5885.
- YU, G.; DAI, C.; CHEN, B.; LEI, Z.; WEI, Z.; CHEN, K. Thermodynamic and molecular insights into gas drying with ionic liquid - based mixed absorbents. *Chemical Engineering Science*, Elsevier Ltd, v. 250, p. 117382, mar 2022. ISSN 00092509.
- YU, G.; DAI, C.; WU, L.; LEI, Z. Natural Gas Dehydration with Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, American Chemical Society, v. 31, n. 2, p. 1429–1439, feb 2017. ISSN 0887-0624.
- YU, G.; SUI, X.; LEI, Z.; DAI, C.; CHEN, B. Air-drying with ionic liquids. *AIChE Journal*, John Wiley and Sons Inc., v. 65, n. 2, p. 479–482, feb 2019. ISSN 00011541.

- ZANATTA, M.; SIMON, N. M.; SANTOS, F. P. dos; CORVO, M. C.; CABRITA, E. J.; DUPONT, J. Correspondence on "Preorganization and Cooperation for Highly Efficient and Reversible Capture of Low-Concentration CO₂ by Ionic Liquids". *Angewandte Chemie International Edition*, v. 131, p. 388–391, jan 2019. ISSN 1433-7851.
- ZHANG, C. Determination of Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Solutes in the Ionic Liquid 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Nonafluoro-1-butanefluoroborate Using Gas-Liquid Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society, v. 63, n. 6, p. 2056–2064, jun 2018. ISSN 0021-9568.
- ZHANG, J.; ZHANG, Q.; QIAO, B.; DENG, Y. Solubilities of the gaseous and liquid solutes and their thermodynamics of solubilization in the novel room-temperature ionic liquids at infinite dilution by gas chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, n. 6, p. 2277–2283, 2007. ISSN 00219568.
- ZHOU, Q.; WANG, L.-S. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkyl Benzenes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Using Gas-Liquid Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 5, p. 1698–1701, sep 2006. ISSN 0021-9568.
- ZHOU, Q.; WANG, L.-S.; WU, J.-S.; LI, M.-Y. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Polar Solutes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Using Gas-Liquid Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, n. 1, p. 131–134, jan 2007. ISSN 0021-9568.
- ZHOU, Y.; XU, D.; ZHANG, L.; MA, Y.; MA, X.; GAO, J.; WANG, Y. Separation of thioglycolic acid from its aqueous solution by ionic liquids: Ionic liquids selection by the COSMO-SAC model and liquid-liquid phase equilibrium. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Academic Press, v. 118, p. 263–273, mar 2018. ISSN 00219614.

Apêndice A

Ressonância Magnética Nuclear

A.1 Espectros de ^{13}C dos líquidos iônicos estudados.

Nas Figuras A.1, A.2, A.3 e A.4, estão apresentados os espectros de ^{13}C dos líquidos iônicos estudados, a fim de corroborar as estruturas identificadas com os espectros de ^1H (apresentadas no Capítulo 4).

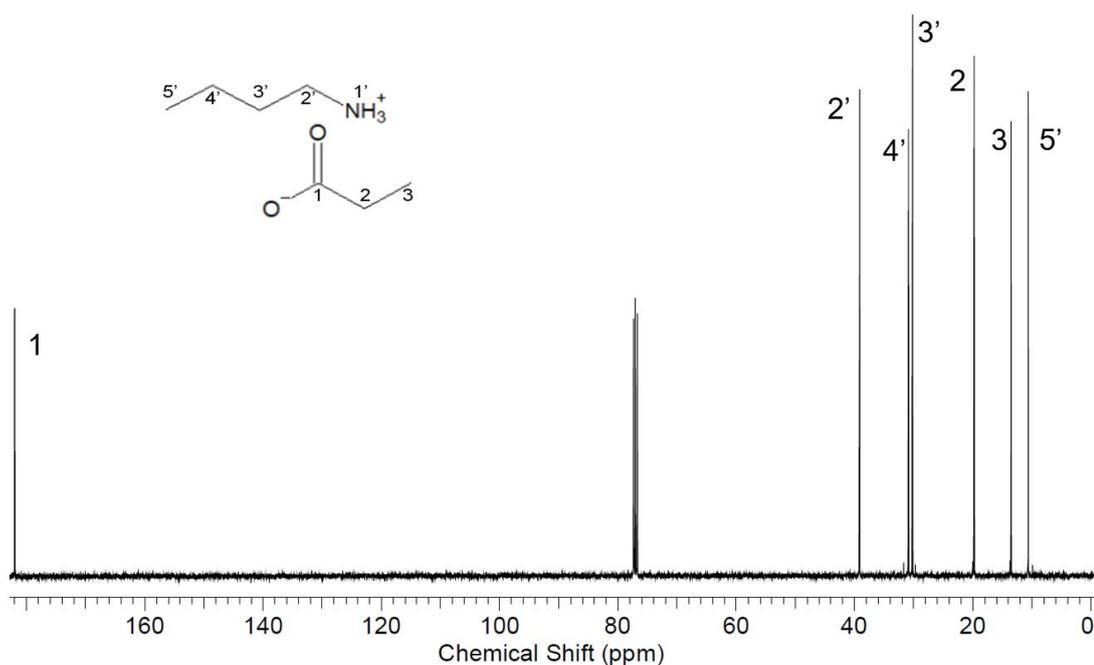
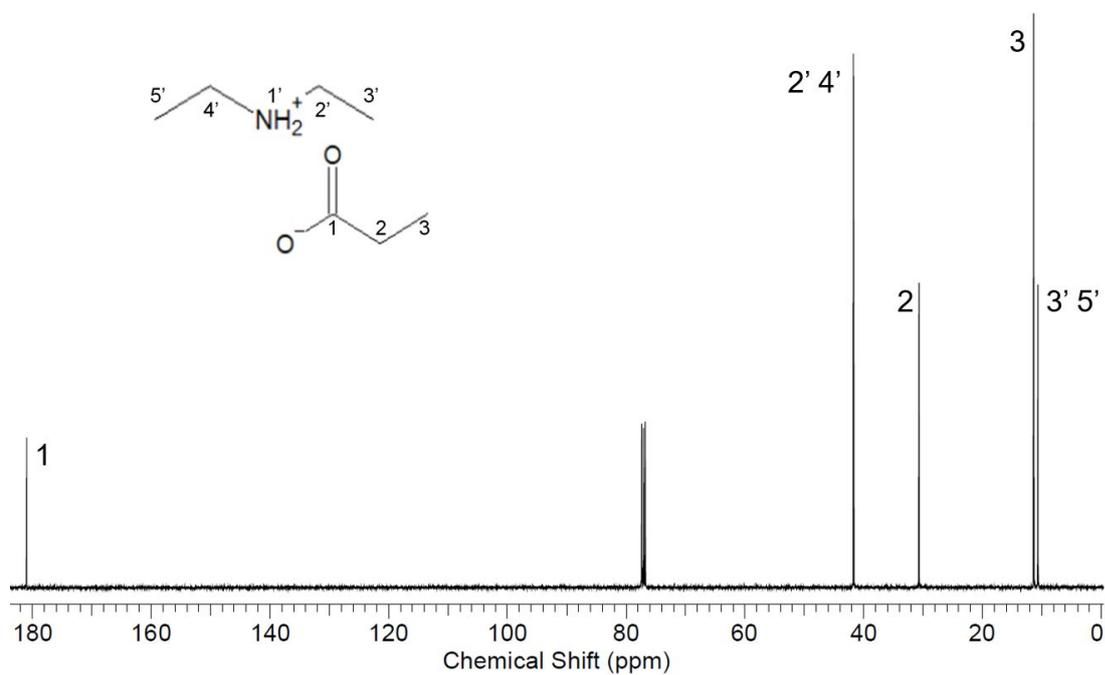
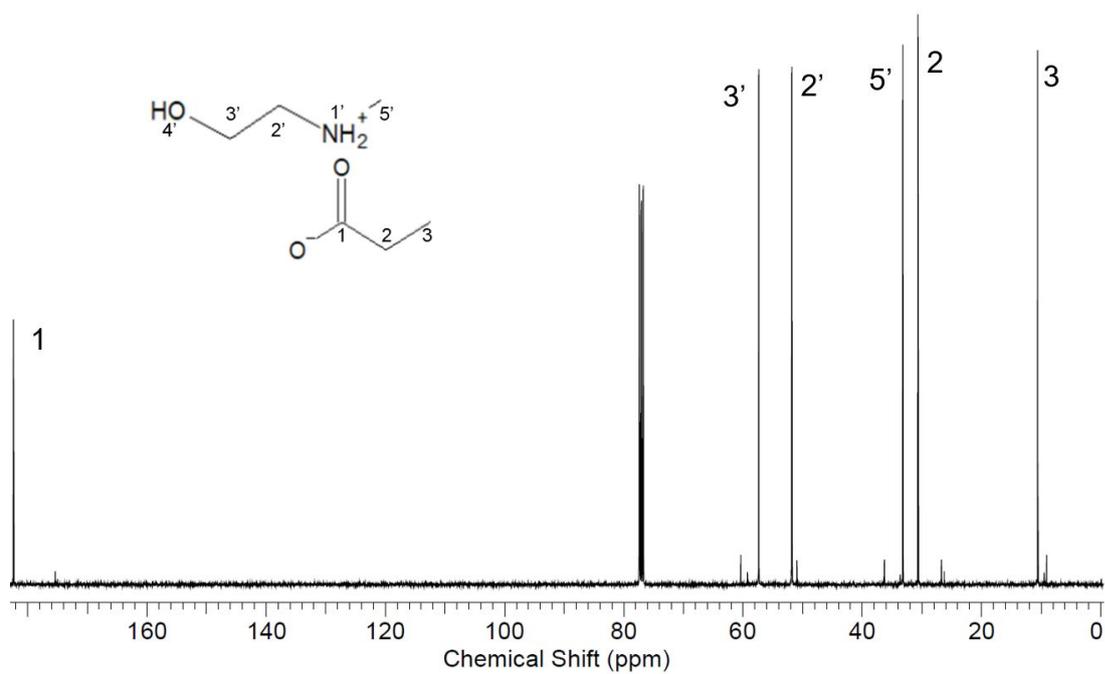
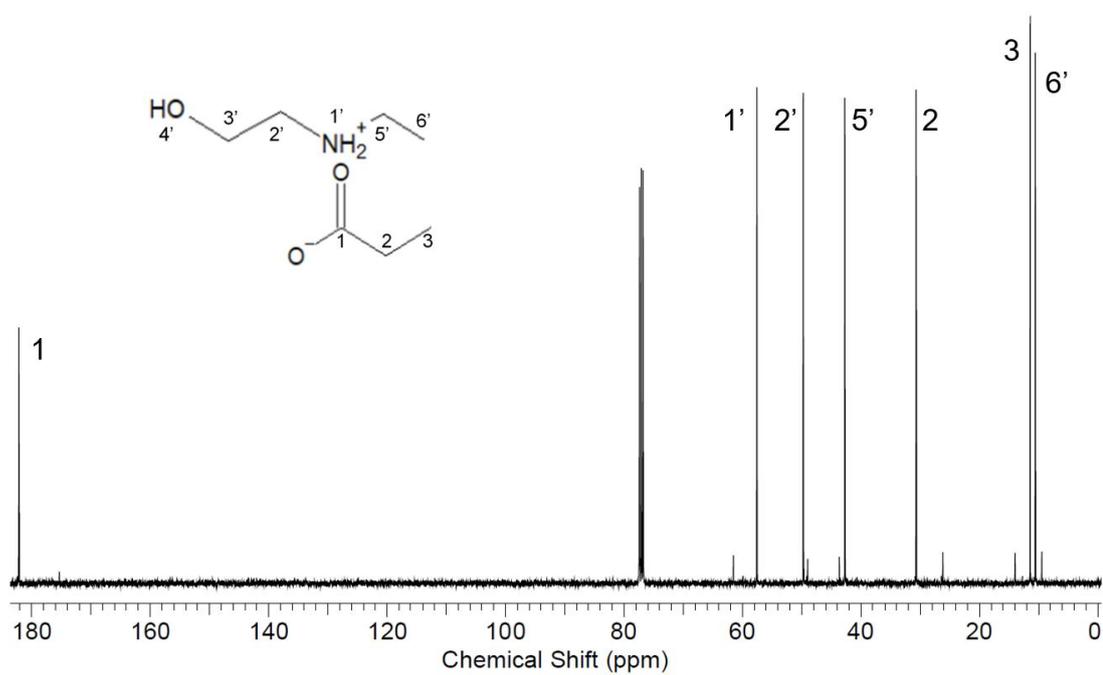


Figura A.1: Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz) do [BA][Pr] em CDCl_3 .

Figura A.2: Espectro de RMN de ¹³C (400 MHz) do [DEA][Pr] em CDCl₃.Figura A.3: Espectro de RMN de ¹³C (400 MHz) do [m-2HEA][Pr] em CDCl₃.

Figura A.4: Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz) do [e-2HEA][Pr] em CDCl_3 .

Apêndice B

Dados das substâncias puras

B.1 Cálculo dos coeficientes viriais e propriedades críticas

B.1.1 Cálculo do segundo coeficiente virial

O segundo coeficiente virial dos solventes analisados foram calculados utilizando a equação proposta por McGlashan e Potter (1962):

$$\frac{B_{11}}{V_c} = 0,430 - 0,886 \left(\frac{T_c}{T} \right) - 0,694 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 - 0,0375(n-1) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{4,5} \quad (\text{B.1})$$

onde, V_c e T_c são as propriedades críticas do solvente, e n é o número de átomos de carbono presente na molécula. Os valores utilizados no cálculo do B_{11} , propriedades críticas e número de carbono de cada solvente, estão apresentados na Tabela B.1.

B.1.2 Cálculo do segundo coeficiente virial-cruzado

O segundo coeficiente virial-cruzado, que corresponde a interação entre os solventes e o gás de arraste, foi calculado através do método de Tsonopoulos.

$$\frac{B_{12}P_c}{RT_c} = f^{(0)} + wf^{(1)} + af^{(2)} + bf^{(3)} \quad (\text{B.2})$$

Como para os solventes analisados, o valor de a é menor que alguma coisa, a

Tabela B.1: Propriedades críticas, volume molar da substância e o segundo coeficiente virial calculado utilizando a equação proposta por McGlashan e Potter (1962).

Substâncias	n	T _c (K)	V _c (m ³ /mol)	B ₁₁ (m ³ /mol)		
				V ₁ (m ³ /mol)		
				303.15	323.15	343.15
Acetato de etila	4	523	0,00029	-0,00132 0,00010	-0,00112 0,00010	-0,00097 0,00011
Benzeno	6	564	0,00026	-0,00175 0,00009	-0,00145 0,00009	-0,00122 0,00009
Ciclohexano	6	556	0,00030	-0,00193 0,00011	-0,00160 0,00011	-0,00135 0,00012
Clorofórmio	1	539	0,00024	-0,00080 0,00008	-0,00072 0,00008	-0,00064 0,00009
Diclorometano	1	508	0,00018	-0,00055 0,00006	-0,00049 0,00007	-0,00044 0,00007
Dimetilcarbonato	3	557	0,00025	-0,00117 0,0000853	-0,00100 0,0000875	-0,00087 0,0000899
Etilbenzeno	8	617	0,00037	-0,00398 0,0001236	-0,00321 0,0001261	-0,00264 0,0001288
Heptano	7	540	0,00043	-0,00273 0,0001484	-0,00225 0,0001523	-0,00189 0,0001565
Hexano	6	508	0,00037	-0,00182 0,00013	-0,00153 0,00014	-0,00130 0,00014
Metanol	1	513	0,00012	-0,00035 0,0000410	-0,00032 0,0000420	-0,00028 0,0000431
Isooctano	8	544	0,00045	-0,00321 0,0001671	-0,00262 0,0001731	-0,00219 0,0001760
Isopropanol	3	508	0,00022	-0,00084 0,0000774	-0,00073 0,0000792	-0,00103 0,0000813
Tetraidrofurano	4	540	0,00023	-0,00114 0,0000857	-0,00096 0,0000879	-0,00083 0,0000903
Tolueno	7	592	0,00032	-0,00271 0,00011	-0,00221 0,00011	-0,00184 0,00011
1,2-dicloroetano	2	561	0,00023	-0,00096 0,0000799	-0,00084 0,0000819	-0,00074 0,0000840
1,4-dioxano	4	587	0,00025	-0,00152 0,0000862	-0,00128 0,0000882	-0,00109 0,0000902
2-butanona	4	537	0,00027	-0,00128 0,00009	-0,00108 0,00009	-0,00093 0,00010

Equação B.2, fica em função apenas dos dois primeiros termos. Onde, são calculados de acordo com as seguintes expressões:

$$f^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (\text{B.3a})$$

$$f^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (\text{B.3b})$$

$$T_r = \frac{T}{T_{c12}} \quad (\text{B.3c})$$

Tabela B.2: Propriedades críticas do solvente com o gás de arraste, fator acêntrico e o segundo coeficiente virial-cruzado calculado usando o método de Tsonopoulos.

Substâncias	w	T_{c12} (K)	P_c (K)	V_{c12} (m ³ /mol)	B_{12} (m ³ /mol)		
					303.15	323.15	343.15
Acetato de etila	0,300	44,56	3030000	0,00059	0,000046	0,000048	0,000049
Benzeno	0,211	48,06	4110000	0,00052	0,000038	0,000040	0,000041
Ciclohexano	0,210	49,22	4893000	0,00047	0,000043	0,000044	0,000046
Clorofórmio	0,264	49,20	4225000	0,00053	0,000035	0,000037	0,000038
Diclorometano	0,218	48,64	5500000	0,00043	0,000030	0,000032	0,000033
Dimetilcarbonato	0,333	49,25	4805000	0,00047	0,000040	0,000041	0,000043
Etilbenzeno	0,302	49,11	3616000	0,00060	0,000050	0,000053	0,000055
Heptano	0,349	44,94	2730000	0,00066	0,000060	0,000062	0,000064
Hexano	0,199	48,66	6355000	0,00038	0,000053	0,000055	0,000057
Isooctano	0,304	44,66	2570000	0,00069	0,000062	0,000064	0,000066
Isopropanol	0,665	47,66	4750000	0,00044	0,000044	0,000045	0,000047
Metanol	0,565	50,61	8128000	0,00032	0,000029	0,000030	0,000031
Tolueno	0,322	47,94	4210000	0,00049	0,000044	0,000046	0,000048
1,2-dicloroetano	0,278	49,89	5510000	0,00043	0,000036	0,000037	0,000039
1,4-dioxano	0,279	50,56	5173000	0,00046	0,000038	0,000040	0,000041
2-butanona	0,361	46,75	3881200	0,00051	0,000043	0,000044	0,000046
Hélio	-0,390		227400				

Apêndice C

Cromatogramas análises IDAC

Neste capítulo, para fins de demonstração, estão apresentados os cromatogramas oriundos de algumas análises de cromatografia gasosa para obtenção do coeficiente de atividade em diluição infinita de diversos solventes nos líquidos iônicos estudados ($\gamma_{i,LI}^{\infty}$). Os sinais identificados nos cromatogramas correspondem, respectivamente, ao tempo de retenção do ar atmosférico e do solvente analisado, substância de interesse.

Na Figura C.1 estão apresentados dois cromatogramas do hexano em [BMIM][BF₄], em 30 °C e 70 °C. O hexano é o solvente orgânico, dentre os analisados, com a menor afinidade, e por consequência, apresenta o menor tempo de retenção. Nota-se que com o aumento da temperatura o tempo de retenção diminuiu.

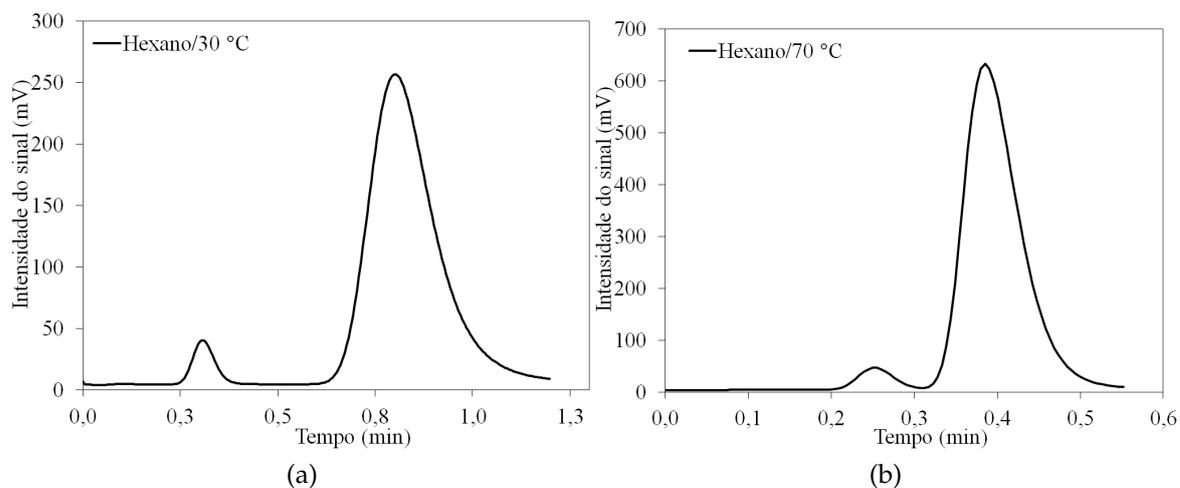


Figura C.1: Cromatogramas do tempo de retenção do hexano em [BMIM][BF₄] nas temperaturas de 30 °C e 70 °C. Fonte: o autor.

Na Figura C.2 estão apresentados cromatogramas de demais solventes em [BMIM][BF₄]. O tempo de retenção varia de acordo com o solvente analisado, devido a afinidade entre eles e o líquido iônico.

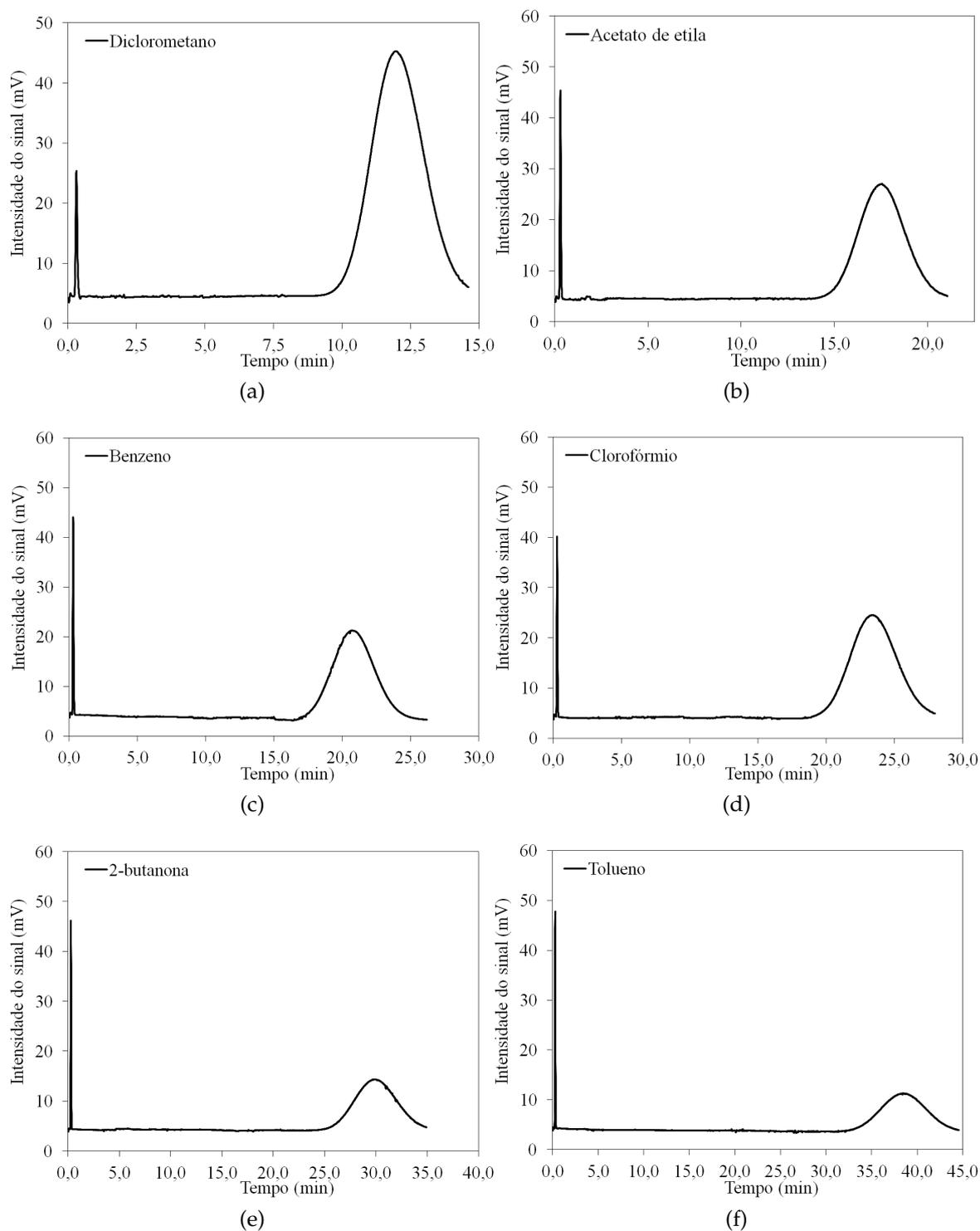


Figura C.2: Cromatogramas dos solventes analisados em [BMIM][BF₄]. Fonte: o autor.

Na Figura C.3, estão apresentadas cromatogramas dos tempo de retenção do hexano, tolueno, 1,4-dioxano, etilbenzeno, metanol e isopropanol em [m-2HEA][Pr].

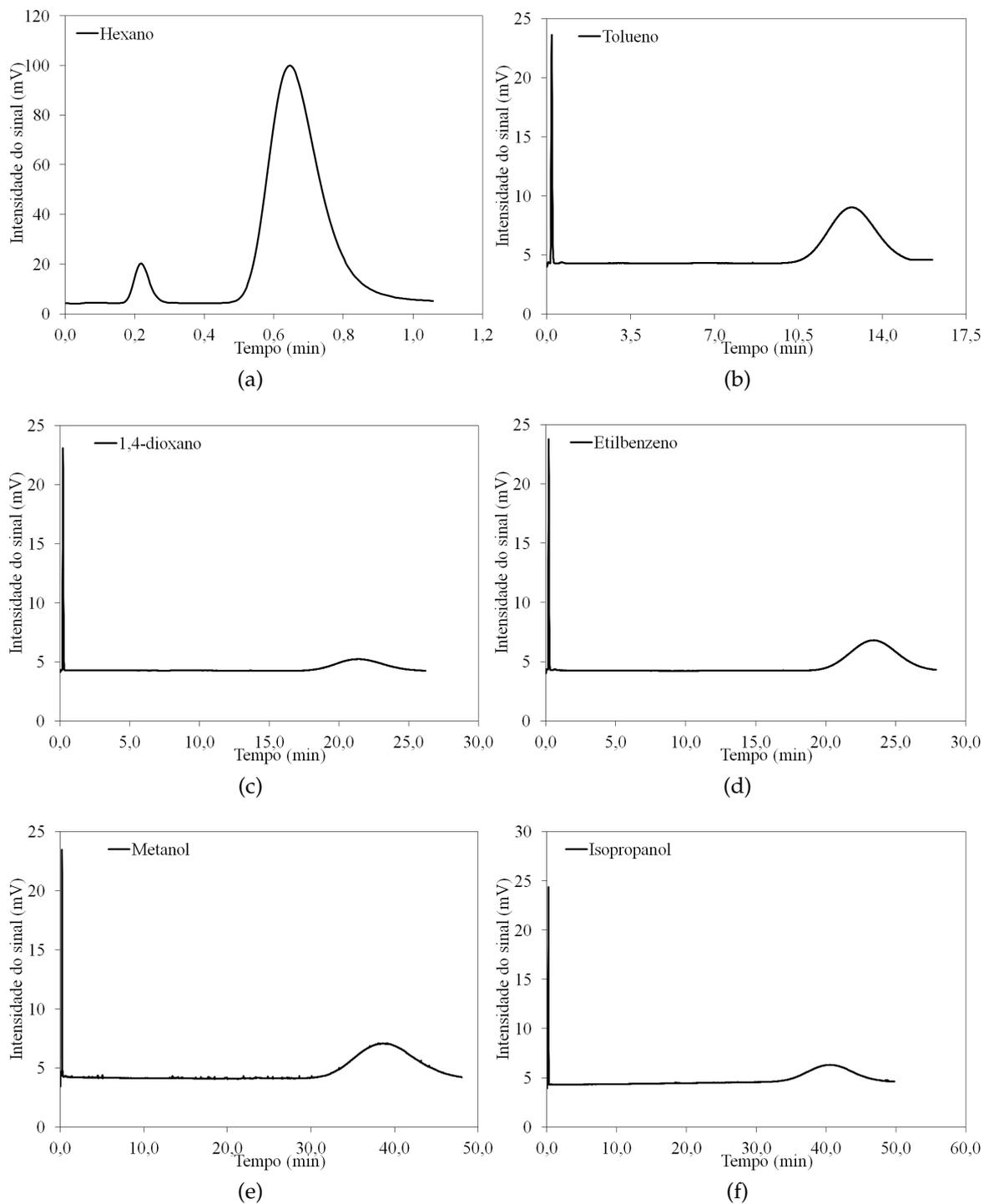


Figura C.3: Cromatogramas dos solventes analisados em [m-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.

Na Figura C.4, estão apresentadas cromatogramas dos tempo de retenção do heptano, isoctano, ciclohexano, dimetilcarbonato, 1,2-dicloroetano e tetraidrofurano em [e-2HEA][Pr].

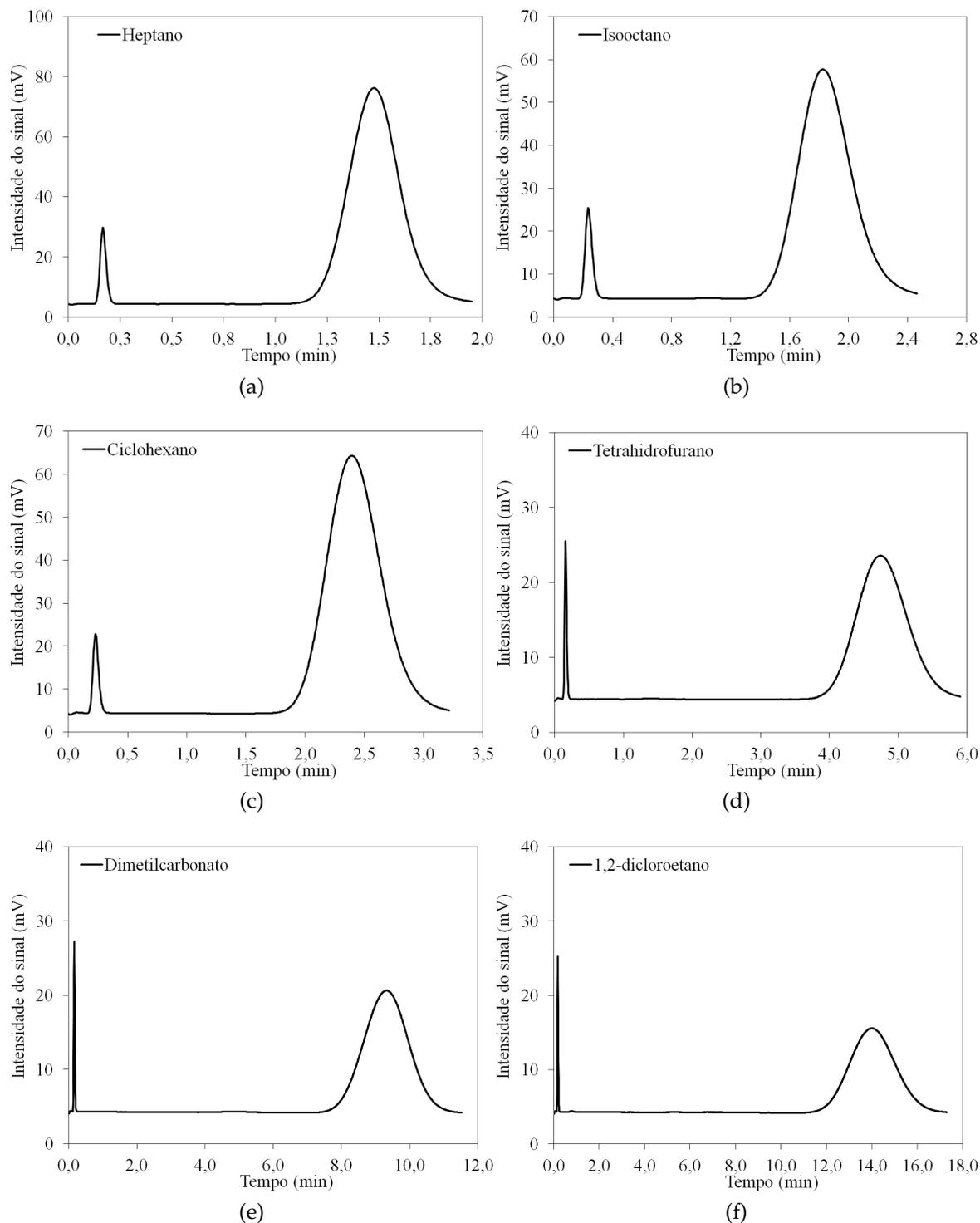


Figura C.4: Cromatogramas dos solventes analisados em [e-2HEA][Pr]. Fonte: o autor.