

**Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas Ternários Etanol-Água-  
Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/[EMIM][ES]/[EMIM][Cl] A 101,3 kPa****Net Vapor Balance Of Ethanol-Water Ternary Systems  
Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/[EMIM][ES]/[EMIM][Cl] A 101,3 kPa**

DOI:10.34115/basrv4n3-084

Recebimento dos originais: 20/04/2020

Aceitação para publicação: 07/06/2020

**Camila de Souza Silva**

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Endereço: BR 465 – km 7, Seropédica – Rio de Janeiro, Brasil  
E-mail: cmila.souza@gmail.com

**Cristiane Leal**

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Endereço: BR 465 – km 7, Seropédica – Rio de Janeiro, Brasil  
E-mail: cris.eq.ufrj@gmail.com

**Eliana Zaroni Megale**

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Endereço: BR 465 – km 7, Seropédica – Rio de Janeiro, Brasil  
E-mail: elianazmegale@gmail.com

**Gabriel Bustamante Mahias**

Engenheiro químico pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Endereço: BR 465 – km 7, Seropédica – Rio de Janeiro, Brasil  
E-mail: gbmonk@gmail.com

**Marisa Fernandes Mendes**

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Endereço: BR 465 – km 7, Seropédica – Rio de Janeiro, Brasil  
E-mail: marisamf@ufrj.br

**RESUMO**

Um dos processos de separação mais importantes para a indústria brasileira é a separação do sistema etanol-água, devido às inúmeras aplicações do etanol anidro. O desafio é que o etanol e a água formam um azeótropo, dificultando a sua separação por destilação convencional. Portanto, uma alternativa é acrescentar um terceiro componente à mistura. Estudos de dados de equilíbrio de fases envolvendo líquidos iônicos (LI's) e sais na separação da mistura etanol-água são escassos, dificultando o seu uso em usinas. Diante disto, o objetivo deste trabalho é comparar o efeito de dois LI's (1-Etil-3-metilimidazólio Etil Sulfato ([EMIM][ES]) e 1-Etil-3-metilimidazólio cloreto ([EMIM][Cl])) e um sal (nitrato de cálcio (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)) no equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema etanol-água. Os dados

experimentais de ELV foram medidos em um ebulliômetro (300 mL de volume) do tipo Othmer em triplicata e a pressão atmosférica, e a análise das amostras foi realizada usando um densímetro digital. Os dados foram medidos com soluções etanol-água em diferentes concentrações molares (0,2 a 0,95) e a percentagem de fração mássica dos agentes de separação variou em 20 e 30%. Um enriquecimento na fase vapor de etanol foi observado ao longo de todas as curvas de equilíbrio obtidas, indicando a quebra do azeótropo. Isso indicou que os LI's e o sal estudados podem ser usados em colunas de destilação para a obtenção do etanol anidro.

**Palavras-chave:** azeótropo, líquido-iônico, salting-out, agente de separação.

## ABSTRACT

One of the most important separation processes for the Brazilian industry is the separation of the ethanol-water system, due to the numerous applications of anhydrous ethanol. The challenge is that ethanol and water form an azeotrope, making it difficult to separate by conventional distillation. Therefore, an alternative is to add a third component to the mixture. Studies of phase balance data involving ionic liquids (LI's) and salts in the separation of the ethanol-water mixture are scarce, making its use in plants difficult. In view of this, the objective of this work is to compare the effect of two LI's (1-Ethyl-3-methyl imidazolium Ethyl Sulfate ([EMIM] [ES]) and 1-Ethyl-3-methyl imidazolium chloride ([EMIM] [Cl])) and a salt (calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) in the liquid-vapor balance (ELV) of the ethanol-water system. The experimental ELV data were measured on an Othmer-type boiler (300 mL volume) in triplicate and atmospheric pressure, and sample analysis was performed using a digital densimeter. The data were measured with ethanol-water solutions in different molar concentrations (0.2 to 0.95) and the percentage of mass fraction of the separation agents varied in 20 and 30%. An enrichment in the ethanol vapor phase was observed throughout all the equilibrium curves obtained, indicating the breaking of the azeotrope. This indicated that the studied LI's and salt can be used in distillation columns for the obtaining anhydrous ethanol.

**Keywords:** azeotrope, ionic liquid, salting-out, separation agent.

## 1 INTRODUÇÃO

A alta demanda atual por energia está elevando o preço do petróleo bruto, afetando diretamente a atividade econômica global. Tal situação torna necessário o desenvolvimento de pesquisas que descubram fontes de energia alternativas, renováveis, sustentáveis, eficientes, de baixo custo e com menores emissões de contaminantes e gases de efeito estufa. Entre as muitas alternativas encontram-se os biocombustíveis, que são uma fonte de energia menos agressiva ao meio ambiente, além de serem uma escolha vantajosa devido à sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e geração de gases de qualidade aceitável (NIGAM e SINGH, 2011).

O uso do etanol anidro no mercado industrial evoluiu muito em tempos recentes, principalmente na área de combustíveis onde atua como auxiliar na gasolina, fazendo com que o aumento do número de octanagem ocorra e promova uma queima superior do combustível, reduzindo assim a emissão de CO e de particulados.

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo e usa cana de açúcar como matéria prima. Durante o processo de produção, após a remoção de impurezas e fermentação, uma mistura de

etanol e água é formada. Portanto, para obter-se etanol anidro, é necessário que a mistura passe por um processo de desidratação. A dificuldade de separação dessa mistura é a formação de um azeótropo de mínimo, que ocorre em uma composição de etanol de 89,4%, a 351,35 K e pressão atmosférica (KUMAR *et al.*, 2010). Este azeótropo impede a completa separação do etanol através de destilação simples, limitando a concentração de etanol alcançável na separação.

Em geral, os processos mais usados para separação de azeótropos são as destilações azeotrópicas ou extrativas, dependendo da volatilidade da substância. A destilação extrativa é baseada na adição em alta concentração de um agente de separação de baixa volatilidade, acima da alimentação, de forma que ele se mantenha em contato com o líquido na coluna. O objetivo é criar uma distância entre as volatilidades dos componentes por meio do aumento da volatilidade de um dos componentes, possibilitando a separação da mistura (HUANG *et al.*, 2008).

Agentes de separação utilizados na destilação extrativa são propostos por Figueroa e Efen (2011), entre os quais estão: solvente líquido, sal dissolvido, sal dissolvido em solvente líquido, polímeros altamente ramificados e LI's. As pesquisas recentes têm procurado estudar agentes de separação menos tóxicos e mais eficazes para a destilação extrativa.

Os sais e os LI's são considerados solventes verdes (SOARES, 2010; VISSER *et al.*, 1999), portanto dados de equilíbrio com estes agentes de separação têm sido estudados para a “quebra” do azeótropo existente no sistema etanol-água. Em Soares *et al.* (2015), encontra-se a comparação do estudo dos sais como NaCl, CaCl<sub>2</sub>, acetatos de sódio de potássio, entre outros; já usando líquidos iônicos, Figueroa e Efen (2011) citam [BMIM][Cl], [MIM][Cl], [C<sub>4</sub>MIM][Cl], [C<sub>6</sub>MIM][Cl] e [BMIM][MSO<sub>4</sub>]. Diante de tudo o que foi exposto, os objetivos deste trabalho são, portanto, a medida dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos sistemas ternários etanol-água-nitrato de cálcio (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato ([EMIM][ES]) e etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio cloreto ([EMIM][Cl]) à pressão atmosférica, e a verificação da eficiência dos agentes de separação escolhidos, em diferentes concentrações e frações de etanol, na quebra do azeótropo formado pela mistura etanol-água e no efeito provocado sobre a volatilidade relativa. Esses dados contribuirão para o projeto de novos equipamentos de separação para os sistemas binários e ternários de interesse.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAIS**

Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1, assim como suas respectivas origens e porcentagem de pureza.

Tabela 1 – Origem e pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Origem	Pureza
Etanol (EtOH) <sup>*1</sup>	ISOFAR Market	99,8%
Água (H <sub>2</sub> O) <sup>*1</sup>	Destilada	100%
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>*1</sup>	Vetec Química Fina	99%
[EMIM][ES] <sup>*2</sup>	Sigma-Aldrich	98,5%
[EMIM][Cl] <sup>*2</sup>	Sigma-Aldrich	98%

<sup>\*1</sup> dados como densidade e índice de refração são comparados com a literatura em Soares *et al.* (2015) e Souza *et al.* (2013)

<sup>\*2</sup> dados como densidade e índice de refração são comparados com a literatura em Leal (2015)

## 2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

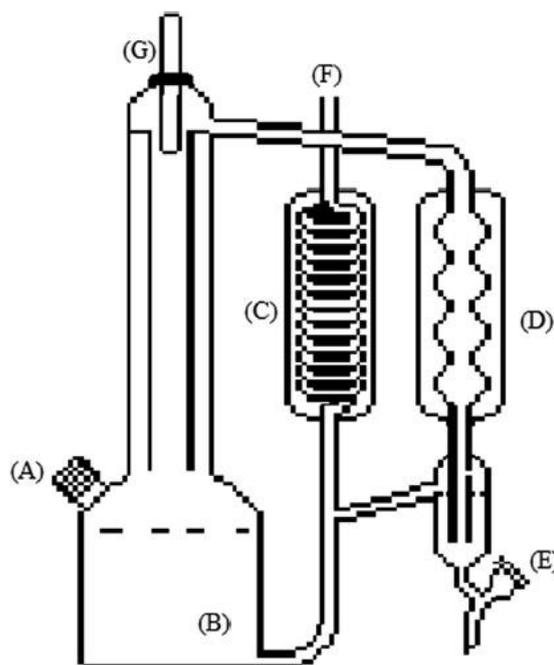
Este estudo se baseou em diferentes séries de experimentos, que variaram com a escolha do agente de separação. O comportamento da mistura etanol-água foi avaliado perante a adição de frações mássicas de 20% e 30% (m/m) de nitrato de cálcio, [EMIM][ES] e [EMIM][Cl]. Os experimentos foram realizados variando a fração molar de etanol, em base livre de agente de separação, de 0,2 a 0,95. O volume de solução utilizado foi de 30 mL.

Os experimentos foram conduzidos em um ebulliômetro de vidro do tipo Othmer, como mostrado na Figura 1. Este ebulliômetro é composto por uma célula de equilíbrio, dois condensadores e duas aberturas por onde as amostras das fases líquida e vapor podem ser coletadas. O volume total da célula de equilíbrio é de 300 mL. Os experimentos foram realizados à pressão atmosférica e em triplicata.

O procedimento experimental inicia-se com a alimentação do etanol, solvente e da água destilada, de acordo com a proporção exigida pelas concentrações estudadas. Pequenas esferas de vidro e agitador magnético foram postas junto com a solução, a fim de homogeneizar a ebulição. Após o início da circulação de água pelos condensadores do ebulliômetro, o aquecimento do sistema foi iniciado pela placa de aquecimento, visto que o ebulliômetro é revestido com material isolante para evitar a perda de calor. A temperatura do ponto de bolha foi monitorada em intervalos de 10 minutos, com um termopar ( $\pm 0,01$  °C), e após a mesma permanecer constante durante 30 minutos, admitiu-se que o equilíbrio foi estabelecido. A partir deste momento, a amostra da fase vapor é coletada e analisada por um densímetro digital, e a composição da fase vapor é calculada através da curva de calibração previamente obtida formada pela mistura etanol-água em diferentes concentrações.

O líquido iônico, após a sua utilização em determinado experimento, foi recuperado para ser utilizado em outros experimentos. Para tal, as misturas foram aquecidas em uma estufa (110 °C) e, em seguida, colocadas em um dessecador a vácuo, para que o etanol e a água remanescentes fossem removidos. Análises qualitativas (FT-IR) foram realizadas com os líquidos iônicos puros e com os mesmos recuperados, e sua pureza foi verificada através da comparação entre as análises, sendo observados os mesmos picos característicos do LI puro. Maiores detalhes dos resultados dessas análises estão presentes em Silva (2016).

Figura 1 – Diagrama esquemático do ebuliômetro empregado nesse trabalho.



(A) termopar e amostragem da solução líquida, (B) célula de equilíbrio, (C) segundo condensador, (D) primeiro condensador de bolas, (E) amostragem da fase vapor condensada, (F) abertura para a atmosfera, (G) termopar para a medida da temperatura do vapor (adaptado de SOUZA et al., 2013)

### 2.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS

As composições das amostras foram determinadas com as medidas experimentais de massa específica, obtidas utilizando um densímetro digital (GEHAKA, modelo DSL 920), com  $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$  de incerteza. Uma curva de calibração foi previamente construída com a mistura água-etanol em composições molares conhecidas em triplicata. A curva de calibração obtida foi utilizada para determinar a fração molar de etanol nas amostras (Souza *et al.*, 2013).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados de equilíbrio líquido-vapor medidos para os sistemas ternários etanol – água - agentes de separação (nitrato de cálcio, [EMIM][ES] e [EMIM][Cl]) para as frações mássicas de 20 e 30% (m/m) em base livre de solvente estão apresentados respectivamente nas Tabelas 2 e 3, juntamente com os desvios padrão das temperaturas de bolha e das frações molares da fase vapor de etanol obtidas.

Agente	$x'_1$	$y_1$	T (°C)	DP (T)	DP (Y)
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	0,6904	80,53	10,88	0,82
	0,4	0,7626	79,42	6,40	3,80
	0,6	0,8121	78,66	7,80	2,20
	0,8	0,8892	78,34	3,10	0,30
	0,9	0,9373	78,56	4,00	1,50
	0,95	0,9686	78,46	4,50	0,90
[EMIM][ES]	0,2	0,6788	85,20	6,81	2,24
	0,4	0,7322	80,67	5,51	0,60
	0,6	0,8142	79,31	3,61	0,27
	0,8	0,8916	78,80	1,00	0,27
	0,9	0,9293	78,74	3,21	1,49
	0,95	0,9728	78,73	2,08	0,42
[EMIM][Cl]	0,2	0,7012	81,36	8,30	1,24
	0,4	0,7444	79,62	6,17	1,45
	0,6	0,7900	78,70	5,29	0,96
	0,8	0,8755	78,31	1,52	1,27
	0,9	0,9171	78,22	2,08	1,23
	0,95	0,9623	78,33	5,56	1,33

$x'_1$  em base livre de agente de separação,  $y_1$  – composição do etanol na fase vapor, T (°C) – temperatura, DP (T) – desvio padrão da temperatura – DP (Y) – desvio padrão da composição da fase vapor

Os três agentes de separação nas frações mássicas de 20 e 30% promoveram um efeito “*salting out*” na composição do etanol na fase vapor, ou seja, todos foram capazes de “quebrar” o azeótropo do sistema etanol-água. Entretanto, entre os três agentes de separação, dois deles ([EMIM][ES] e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) causaram um maior efeito “*salting out*” em comparação com o [EMIM][Cl].

O bom enriquecimento do etanol na fase vapor pode ser atribuído à quantidade suficiente de líquido iônico que foi capaz de interagir com as moléculas de água, de maneira que estas não ficassem disponíveis para as moléculas de etanol. Desta forma, o etanol pode ser liberado com mais facilidade para a fase vapor, provocando a quebra do azeótropo para concentrações elevadas de etanol. Este efeito foi também observado por Geng *et al.* (2010) e Zhao *et al.* (2006).

As temperaturas de bolha, segundo as tabelas 2 e 3, tenderam a diminuir conforme aumenta a composição molar do etanol. Este é um comportamento esperado devido a redução da quantidade de água na solução.

Tabela 3–Dados de ELV dos sistemas ternários com concentração de agente de separação de 30% (m/m).

Agente	$x'_1$	$y_1$	T (°C)	DP (T)	DP(Y)
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	0,7271	81,40	15,19	0,15
	0,4	0,7831	79,65	4,36	1,46
	0,6	0,8465	79,10	5,00	0,46
	0,8	0,9039	78,48	13,05	0,17
	0,9	0,9459	78,44	2,52	1,81
	0,95	0,9645	78,41	3,61	0,83
[EMIM][ES]	0,2	0,6600	83,67	10,12	3,18
	0,4	0,7397	80,10	6,00	0,55
	0,6	0,7957	79,16	2,00	0,33
	0,8	0,8994	78,66	2,08	2,62
	0,9	0,9378	78,65	1,73	1,78
	0,95	0,9701	78,64	3,00	1,25
[EMIM][Cl]	0,2	0,7249	80,91	10,40	1,25
	0,4	0,7786	79,89	5,42	0,69
	0,6	0,8110	78,75	6,75	0,47
	0,8	0,8898	78,42	3,00	1,44
	0,9	0,9059	78,36	1,90	0,28
	0,95	0,9611	78,37	1,08	0,88

$x'_1$  em base livre de agente de separação.

O terceiro componente utilizado na destilação extrativa deve ter um alto ponto de ebulição para a separação de misturas azeotrópicas, como o caso do etanol-água, pois assim é capaz de alterar o coeficiente de atividade e, então, aumentar o fator de separação. O fator de separação é definido pela volatilidade relativa dos componentes a serem separados, no processo de separação líquido-vapor (FIGUEROA E EFREN, 2011).

Smith, van Ness e Abbott (2005) definem a volatilidade relativa ( $\alpha$ ), através da qual pode-se determinar a azeotropia e o fator de separação dos componentes azeotrópicos; se  $\alpha$  for igual ou inferior a 1, significa que o terceiro componente escolhido não foi capaz de “quebrar” azeótropo.

O coeficiente de atividade do etanol ( $\gamma_1$ ) e da água ( $\gamma_2$ ) e a volatilidade relativa do etanol em água ( $\alpha_{12}$ ) são apresentados. A volatilidade relativa foi calculada segundo a equação 1.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x'_1}{y_2/x'_2} \quad (1)$$

O comportamento da volatilidade relativa do etanol ao longo das curvas de equilíbrio obtidas nas diferentes concentrações de agente de separação é observado nas figuras 2 e 3. Observa-se que  $\alpha_{12}$  vai diminuindo conforme aumenta a composição molar de etanol. Esse comportamento é observado tanto

para o sal quanto para os líquidos iônicos nas duas frações mássicas utilizadas. Geng *et al.* (2010) e Zhao *et al.* (2006) observaram este mesmo comportamento da  $\alpha_{12}$  para os líquidos iônicos. Esse mesmo comportamento foi observado por Rieder e Thompson (1950), onde a volatilidade relativa decresce para os sais.

Furter (1972), citado por Soares *et al.* (2015), explica o comportamento da  $\alpha_{12}$  no efeito extrativo que pode alterar o equilíbrio líquido-vapor, pois quando o agente separador é adicionado à solução, o mesmo tende a realizar uma associação molecular seletiva com um dos componentes da fase líquida e assim modificar a relação de equilíbrio líquido-vapor dos componentes a serem separados. Isto ocorre devido às moléculas ou íons do agente separador formarem associações de complexos preferencialmente com as moléculas de um dos componentes alimentados. Portanto, a volatilidade relativa é alterada, deslocando ou eliminando azeótropos para a facilitação da separação do sistema a ser destilado. O agente separador é escolhido para complexar, principalmente, o componente menos volátil.

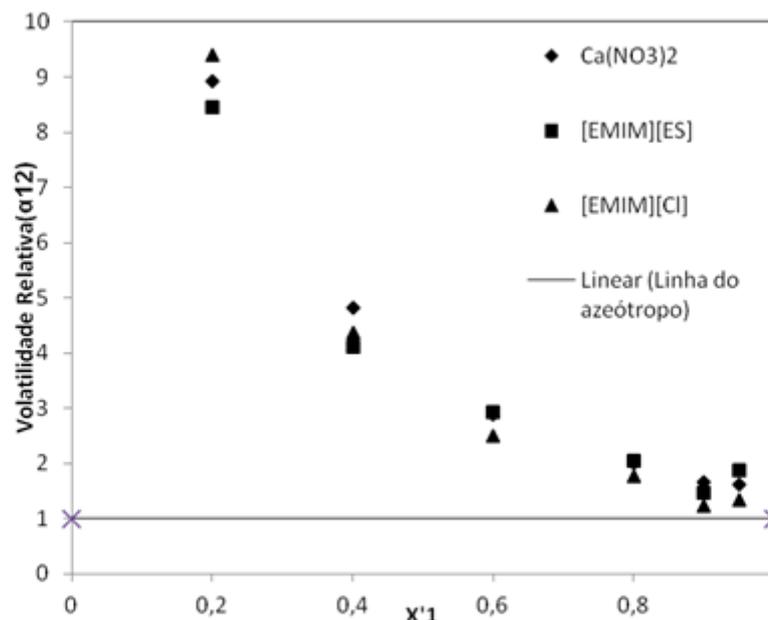


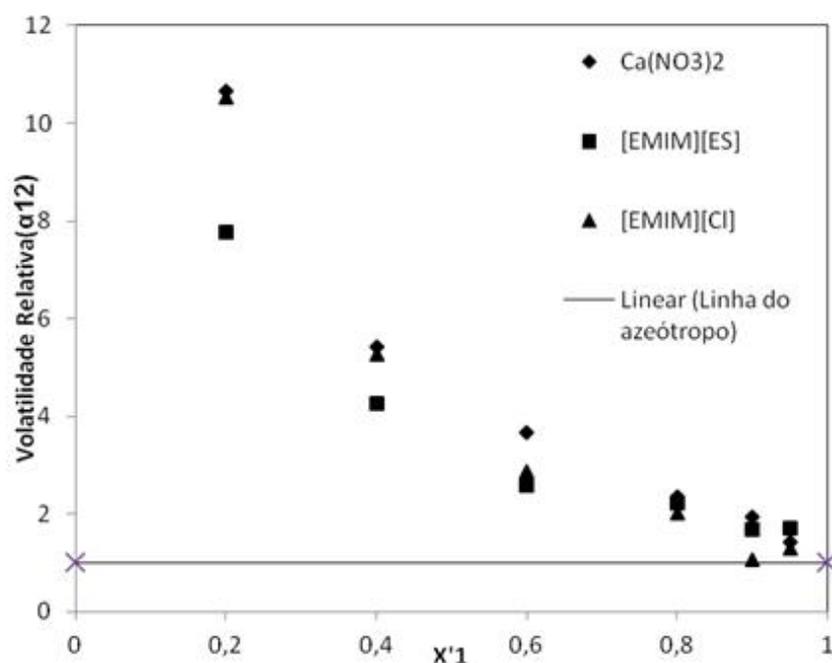
Figura 2 – Composição do etanol na fase líquida ( $x'1$ ), em base livre de agente de separação, versus volatilidade relativa do etanol, para os sistemas ternários com concentração de agente de separação de 20% (m/m).

Nas Figuras 2 e 3, todos os pontos estudados em ambas as concentrações dos agentes se encontram acima da linha limite do azeótropo (volatilidade relativa igual a 1), demonstrando a capacidade dos agentes em aumentar as frações de etanol na fase vapor ao longo de todas as curvas de equilíbrio, indicando a maior probabilidade do azeótropo da mistura etanol-água ser quebrado. Todos os agentes de separação alteraram a volatilidade relativa da mistura inicial, mostrando um efeito *salting-out* na região rica em etanol, assim como foi observado por Geng *et al.* (2010).

Quanto maior a fração mássica usada para os três agentes, maior a volatilidade relativa, visto que maior é o enriquecimento do etanol na fase vapor. Para todas as concentrações estudadas, à medida que a composição de etanol na solução aumenta, o comportamento dos solventes também muda, evidenciando a interação dos mesmos com a água.

Pode ser observado que as curvas possuem comportamento decrescente com o aumento da fração molar de etanol. Isso ocorreu pois na região rica em água, as moléculas dos solventes tenderam a se ligar preferencialmente às moléculas de água, pois apresentam mais sítios propensos a estabelecer a ligação. Esse comportamento também é justificado com base na alta volatilidade de etanol, fazendo com que o etanol se volatilize mesmo quando a fase líquida é rica em água. Com o aumento da concentração molar de etanol, ocorre também a interação do mesmo com os solventes, fazendo com que a volatilidade relativa do etanol diminua. Esse mesmo comportamento também foi observado por Boli e Voutsas (2020), com uso de líquido iônico, e Dias *et al.* (2017), que utilizaram a frutose como agente de separação.

Figura 3 – Composição do etanol na fase líquida ( $x'_1$ ), em base livre de agente de separação *versus* volatilidade relativa do etanol, para os sistemas ternários com concentração de agente de separação de 30% (m/m).



#### 4 CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que os 3 agentes estudados foram capazes de aumentar a fração de etanol na fase vapor ao longo de todas as curvas de equilíbrio obtidas. O nitrato de cálcio provou ser mais eficiente na concentração de 30% (m/m) do que os outros agentes, sendo o mais eficiente em 4 dos 6

## *Brazilian Applied Science Review*

pontos estudados, incluindo o ponto mais próximo da região do azeótropo. Já o LI [EMIM][Cl] não foi capaz de aumentar significativamente a fração de etanol na fase vapor nessa região, embora tenha se comportado bem ao longo das curvas de equilíbrio. Foi verificado também que os LI's podem ser recuperados e reutilizados com a mesma eficiência, demonstrando uma vantagem sobre o nitrato, que é descartado após o seu uso. Contudo, ambos os LI's são significativamente mais caros que o nitrato, aumentando a complexidade da relação custo-benefício entre os agentes.

## REFERÊNCIAS

BOLI, E.; VOUSAS, E. Ionic liquids as entrainers for the separation of azeotropic mixtures: Experimental measurements and COSMO-RS predictions. *Chemical Engineering Science*, 2020, 115579. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115579.

DECHEMA. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, *Aqueous-Organic Systems (Supplement 1)*, v. 1, part 1a. GMEHLING, V. J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Frankfurt/M, 1981.

DIAS, R. M.; CHIAVONE-FILHO, O.; BERNARDO, A.; GIULIETTI, M. Vapour-liquid equilibria for (water+ ethanol+ fructose): Experimental data and thermodynamic modelling. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 115, 27-33, DOI: 10.1016/j.jct.2017.07.021.

FIGUEROA, J.; EFREN, J. *Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos*. 2011. 199f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FURTER, W. F. Extractive distillation by salt effect. *Advances in Chemistry Series*, v. 115, p. 35-45, 1972.

GENG, W.; ZHANG, L.; DENG, D.; GE, Y.; JI, J. Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary system water+ethanol+1-butyl- 3-methylimidazolium chloride. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 1679-1683.

HUANG, H.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation Technologies in current and future biorefineries. *Sep. and Purific. Tech.* v. 62. p. 1-21 2008

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. *Renewable and Sust. Energy Rev.*, v. 14, p. 1830-1844, 2010.

LEAL, C. Estudo do ELV do sistema ternário etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato. Tese de Mestrado. 2015. 150f. *Dissertação em Engenharia Química* – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica.

NIGAM, P.; SINGH A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Prog. in Energy and Comb. Science*, v. 37, p. 52-68, 2011.

RIEDER, R. M.; THOMPSON, A. R. Salt effect in vapor-liquid equilibria: ethanol-water saturated with potassium nitrate. *Ind. and Eng. Chem.*, v. 42(2), p.379-382, 1950.

SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Editorial McGraw Hill Interamericana, Sétima edição, 2005; Apêndice B.

SOARES, R. B.; PESSOA, F.L.P.; MENDES, M.F. Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column, *Process Safety and Environmental Protection*, 93, p. 147-153, 2015.

SILVA, C.S., 2016, Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol + água + 1-etil-3-metilimidazólio cloreto: experimental e modelagem termodinâmica, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil.

SOUZA, W.L.R.; SILVA, C.S.; MELEIRO, L.A.C.; MENDES, M.F. Vapor-liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. *J. Chem. Thermod.* 67, p. 106-111, 2013.

VISSER, E. A.; SWATLOSKI, R. P.; ROGERS, R. D. pH-Dependent partitioning in room temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, 1999, 1-4.

WANG, J.F.; Li, C.X.; WANG, Z.H. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate. *J. Chem. Eng.*, v. 52, p. 1307-1312, 2007.

ZHAO, J.; DONG, C.; LI, C.; MENG, H.; WANG, Z. Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol–water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 242, 147–153.