



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA

MARIANA FILARDO CARDOSO

**UTILIZAÇÃO DE BMIM.BF₄ COMO SOLVENTE PARA O TRATAMENTO DE
GLICEROL**

BRASÍLIA

2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E
BIOLÓGICA

MARIANA FILARDO CARDOSO

**UTILIZAÇÃO DE BMIM.BF₄ COMO SOLVENTE PARA O TRATAMENTO DE
GLICEROL**

Dissertação submetida à comissão examinadora como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Tecnologias Química e Biológica pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica da Universidade de Brasília.

Orientador: Prof. Dra. Simone Monteiro e Silva
Coorientador: Prof. Dra. Irede Angela Lucini Dalmolin

Brasília
2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Mariana Filardo Cardoso**, matrícula nº **16/0099170**, intitulada “**UTILIZAÇÃO DE BMIM.BF4 COMO SOLVENTE PARA O TRATAMENTO DE GLICEROL**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 9 de março de 2018.

Prof.^a Dra. Simone Monteiro e Silva Presidente
de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Joaquín Linares León Membro
Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Davi Aleksandro Cardoso Ferreira
Membro Titular (IQ /UnB)

Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 9 de março de 2018.

“O correr da vida embrulha tudo,
a vida é assim: esquenta e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é
coragem.”

Guimarães Rosa.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família e amigos por todo amor, proteção e apoio incondicional.

A professora Simone Monteiro, minha orientadora, por acreditar na minha capacidade, por não medir esforços em me orientar, pelos ensinamentos, compreensão, amizade e por todo incentivo na minha formação acadêmica.

A professora Irede Angela, minha coorientadora, mesmo quando longe conseguiu ser tão atenciosa, por transmitir conhecimentos de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho e por me inspirar.

Aos amigos e professores do LDPQ pela convivência diária e por estarem sempre dispostos a ajudar, vocês foram essenciais!

Aos professores e técnicos do laboratório de Central Analítica do IQ por auxiliar nas análises.

Aos membros da comissão examinadora, por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho.

A CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro e concessão da bolsa de mestrado.

Ao Instituto de Química e a Universidade de Brasília.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

O glicerol é o principal subproduto da produção de biodiesel a partir do processo de transesterificação de óleos vegetais e um dos grandes desafios é torná-lo em um produto de maior valor agregado em vista do volume produzido. Os líquidos iônicos (LIs) possuem em sua composição a combinação de cátions orgânicos e ânions orgânicos e inorgânicos. Os LIs apresentam algumas propriedades físicas químicas únicas, que têm despertado interesse em pesquisas acadêmicas como no setor industrial, por exemplo, em processos de recuperação do glicerol. Entretanto, o comportamento líquido-líquido de sistemas contendo esses componentes é um campo pouco explorado. Desse modo, este trabalho tem por objetivo determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema composto por glicerol, BMIM.BF₄ e água para as temperaturas de 293,15 K a 333,15 K. Primeiramente foi realizada a síntese do LI BMIM.BF₄, bem como, a sua caracterização. Aplicou-se o método de *cloud point* para a determinação da solubilidade do sistema binário (glicerol e BMIM.BF₄) e também para a determinação da curva binodal do sistema (glicerol + BMIM.BF₄ + água) para a faixa de temperatura de 293,15 a 333,15 K. Foram realizados experimentos para determinar a composição de fases no equilíbrio (linhas de amarração) nas temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K do sistema. O método de *cloud point* se mostrou eficiente para determinar a curva de solubilidade e a curva binodal. Observou-se o efeito da temperatura na determinação do equilíbrio de fases: o aumento da temperatura ocasiona a diminuição da região bifásica. Porém, não foi possível avaliar a composição de fases no equilíbrio, por apresentarem desvios relativamente altos. Foi realizada a modelagem dos dados experimentais utilizando o modelo NRTL. Os parâmetros de interação obtidos através do modelo termodinâmico foram capazes de descrever corretamente o equilíbrio para os sistemas contendo glicerol + BMIM.BF₄ + água para as temperaturas de 293,15 K a 333,15 K.

Palavras-chaves: líquidos iônicos, glicerol, equilíbrio líquido-líquido.

ABSTRACT

Glycerol is the main by-product of biodiesel production from the process of transesterification of vegetable oils and one of the great challenges is to transformation into value-added product in view of the volume produced. Ionic liquids (ILs) have in their composition the combination of organic cations and organic and inorganic anions. ILs have some unique chemical physical properties, which have aroused interest in academic research as in industrial sectors, such as in glycerol recovery processes. However, the liquid-liquid behavior of systems containing these components is a poorly explored field. Thus, this work goal to experimentally determine liquid-liquid equilibrium data of the system composed of glycerol, ionic liquid (BMIM.BF₄) and water at temperatures from 293,15K to 333,15K. First, the IL synthesis (BMIM.BF₄) was performed, as well as its characterization. The cloud point method was used to determine the solubility of the binary system (glycerol and LI (BMIM.BF₄)) and also for the determination of the binodal curve of the system (glycerol + LI (BMIM.BF₄) + water) for the temperature range of 293.15 to 333.15 K. Experiments were performed to determine the composition of equilibrium phases (tie-lines) at temperatures of 293.15 K; 313.15 K and 333.15 K of the system. The cloud point method proved to be efficient in determining the solubility curve and the binodal curve. The effect of temperature on the determination of phase equilibrium was observed: increasing temperature decreases the biphasic region. However, it was not possible to evaluate the phase composition at equilibrium because they showed relatively high deviations in mass balance. The modelling of experimental data was performed using the NRTL model. The estimated parameters of the NRTL model were able to correctly describe the phase equilibrium for systems containing glycerol + ionic liquid (BMIM.BF₄) + water at temperatures at 293.15 K to 333.15 K.

Keywords: ionic liquids, glycerol, liquid-liquid equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do LI (BMIM.BF ₄).	8
Figura 2 – Estrutura química do glicerol.....	9
Figura 3 - Mercado consumidor de glicerol e seus derivados. Adaptado de Umpierre e Machado, (2012).	11
Figura 4 - Produção de biodiesel a partir do processo de transesterificação. Adaptado de Pinheiro, (2011)......	12
Figura 5 - Três tipos de diagramas de solubilidade líquido-líquido a pressão constante. Fonte: Smith, (2016)......	16
Figura 6 - Diagrama ternário característico de equilíbrio líquido-líquido. Adaptado de Lanza (2008).	18
Figura 7 – Diagramas (a) e (b) representam o efeito da temperatura no diagrama ternário. Adaptado de Lanza, 2008.	19
Figura 8 - Equipamentos utilizados para o experimento - método de Cloud Point.	27
Figura 9 - Separação de fases no vial.	28
Figura 10 - Diagrama da curva binodal do sistema: água (1) + acetato de etila (2) + ácido acético (3) a 298,15 K: (●) dados de Sørensen e Arlt, (1980) e (▲) dados experimentais deste trabalho.	33
Figura 11 - Primeiro teste de solubilidade do sistema glicerol e BMIM.BF ₄	36
Figura 12 - Solubilidade do sistema glicerol e BMIM.BF ₄	36
Figura 13 - Representação da curva binodal do sistema contendo glicerol, BMIM.BF ₄ e água nas temperaturas de 293,15 K (●), 313,15 K (■) e 333,15 K (▲).	40
Figura 14 - Cromatograma típico para o BMIM.BF ₄	41
Figura 15 - Cromatograma típico para o glicerol.	41
Figura 16 - Demonstração da inversão de fases do sistema na temperatura de 293,15 K.....	43
Figura 17 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 293,15 K, apresentado em diagrama bidimensional: (●) pontos de mistura; (◆) curva binodal e (TL) corresponde as linhas de amarração.	44
Figura 18 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol + LI + água a 313,15 K, apresentado em diagrama bidimensional: (●) pontos de mistura; (◆) curva binodal e (TL) corresponde as linhas de amarração.....	46

Figura 19 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 313,15 K, apresentado em diagrama bidimensional: (●) pontos de mistura; (◆) curva binodal e (TL) corresponde as linhas de amarração.	48
Figura 20 - Solubilidade do sistema glicerol e LI. (■) dados experimentais, (—) modelo NRTL.....	51
Figura 21 - Diagrama de composição das fases estimada versus experimental para o sistema ternário glicerol + BMIM.BF ₄ + água em diferentes temperaturas.....	53
Figura 22 - Diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 293,15 K. (▲) dados experimentais, (—) modelo NRTL.	54
Figura 23 - Diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 313,15 K. (●) dados experimentais, (—) modelo NRTL.....	55
Figura 24 - Diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 333,15 K. (■) dados experimentais, (—) modelo NRTL.....	57
Figura 25 - Dados experimentais do diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água nas temperaturas de 239,15 K (▲), 313,15 K (●) 333,15 K. (■) e (—) modelo NRTL.	58
Figura 26 - Líquido Iônico BMIM.BF ₄	66
Figura 27 - Espectro de RMN ¹ H do BMIM.BF ₄	67
Figura 28 - Espectro RMN ¹³ C do BMIM.BF ₄	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico químicas do LI (BMIM.BF ₄). Fonte: Silva (2010).....	8
Tabela 2 - Propriedades físico químicas do glicerol. Fonte: Beatriz et al. (2011).....	9
Tabela 3 – Frações molares do equilíbrio líquido-líquido do sistema: água (1) + acetato de etila (2) + ácido acético (3) a 298,15 K.....	32
Tabela 4 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 293,15 K.....	38
Tabela 5 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 313,15 K.....	39
Tabela 6 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 333,15 K.....	39
Tabela 7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 293,15 K.	42
Tabela 8 - Desvios de balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema de glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 293,15 K.	45
Tabela 9 - Desvios no balanço de massa por componente para o sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 293,15 K.....	45
Tabela 10 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 313,15 K.	46
Tabela 11 - Desvios de balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema de glicerol +BMIM.BF ₄ + água a 313,15 K.	47
Tabela 12 – Desvios no balanço de massa por componente para o sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 313,15 K.....	47
Tabela 13 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 333,15 K.	48
Tabela 14 - Desvios do balanço de massa global para o sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 333,15 K.....	49
Tabela 15 – Desvios no balanço de massa por componente para o sistema glicerol + BMIM.BF ₄ + água a 333,15 K.....	49
Tabela 16 - Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados de equilíbrio dos sistemas compostos por glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) considerando dependência com a temperatura de estudo.	50

Tabela 17 - Desvios médios de solubilidade por componentes do sistema glicerol e BMIM.BF ₄ , calculadas por meio do modelo NRTL.	50
Tabela 18 - Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados de equilíbrio dos sistemas compostos por glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) considerando dependência com a temperatura de estudo.	51
Tabela 19 - Desvios médios por componentes do sistema glicerol, BMIM.BF ₄ e água a 293,15K, calculadas por meio do modelo NRTL.	52
Tabela 20 - Desvios médios por componentes do sistema glicerol, BMIM.BF ₄ e água a 313,15K, calculadas por meio do modelo NRTL.	55
Tabela 21 - Desvios médios Desvios médios por componentes do sistema glicerol, BMIM.BF ₄ e água a 333,15K, calculadas por meio do modelo NRTL.	56
Tabela 22 - Concentração sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 293,15 K.	65
Tabela 23 – Concentração sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 313,15 K.	65
Tabela 24 – Concentração sistema glicerol (1) + BMIM.BF ₄ (2) + água (3) a 333,15 K.	65

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

δ	deslocamento químico
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	bis(trifluormetanosulfonil)imidato 1-decil-3-metilimidazólio
[C ₂ mim][NTf ₂]	bis(trifluormetanosulfonil)imidato de 1-etil-3-metilimidazólio
FG	fase rica em glicerol
FLI	fase rica em líquido iônico
mUA	unidades arbitrárias
TL	linha de amarração
w_i	fração mássica do componente i
x_i	fração molar do componente i
x_1^α	composição de equilíbrio rica na fase α
x_1^β	composição de equilíbrio rica na fase β
a_i	atividade do componente i na mistura
γ	coeficiente de atividade
M	massa molar
G	energia livre de Gibbs

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Líquidos Iônicos	4
3.2 Glicerol	8
3.2.1 Produção de biodiesel e glicerol.....	11
3.2.2 Alternativas para o uso do glicerol	13
3.3 Solubilidade.....	15
3.4 Equilíbrio Líquido-Líquido	16
3.4.1 Modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases líquido-líquido	19
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 Material.....	23
4.1.1 Reagentes	23
4.1.2 Equipamentos	23
4.2 Métodos Analíticos e Experimentais	24
4.2.1 Síntese do Líquido Iônico (BMIM.BF ₄)	24
4.2.2 Caracterização do Líquido Iônico (BMIM.BF ₄) por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	25
4.2.3 Determinação da solubilidade Glicerol/ Líquido Iônico (Bmim.BF ₄) – Método de <i>Cloud Point</i>	26
4.2.4 Determinação do Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema: Glicerol + Líquido Iônico (BMIM.BF ₄) + Água – Método de <i>Cloud Point</i>	26
4.2.5 Determinação da composição de fases no equilíbrio (<i>tie-lines</i>)	27
4.2.6 Cálculo dos desvios no balanço de massa.....	29
4.2.7 Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/HPLC).....	30
4.2.8 Modelagem dos dados experimentais.....	31
5 Resultados e Discussão	32

5.1 Treinamento equilíbrio de fases	32
5.2 Caracterização do Líquido Iônico	34
5.3 Dados de Solubilidade	35
5.4 Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol + LI (BMIM.BF ₄) + água.	37
5.4.1 Linhas de amarração do sistema glicerol + LI (BMIM.BF ₄) + água.	40
5.5 Modelagem.....	49
5 CONCLUSÕES.....	59
Sugestões para trabalho futuro	60
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
APÊNDICE	65
ANEXO.....	66

1 INTRODUÇÃO

O glicerol, também conhecido como 1,2,3-propanotriol, é um importante subproduto da produção de biodiesel via reações de transesterificações de óleo vegetal e ou animal (previamente extraídos), catalisadas por hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH). Com os inúmeros incentivos e vantagens em se utilizar biocombustíveis, a produção de biodiesel cresce cada vez mais, conseqüentemente, a produção de glicerol também. Na fabricação de biodiesel, aproximadamente 10% da massa total produzida é de glicerol.

O glicerol tem diversas aplicações na indústria química, como na produção de cosméticos, sabão, fármacos, poligliceróis, resinas, tabaco, filmes de celulose, explosivos, ésteres, etc. (Quispe *et al.*, 2013). Porém, a quantidade de glicerol utilizada na indústria é muito menor do que a indústria do biodiesel é capaz de produzir atualmente. Há a necessidade em buscar novas aplicações do glicerol como matéria-prima ou em aprimorar os processos já existentes. E para torná-lo um produto de alto valor agregado, etapas prévias de tratamento do glicerol são necessárias. O tratamento e o reaproveitamento do glicerol, permite indiretamente que o biodiesel se torne mais competitivo no mercado de combustíveis.

Diferentes métodos são utilizados para tratar e refinar o glicerol bruto, como filtração, tratamento químico (reação com ácidos), destilação, adsorção (uso de carbono ativado), troca iônica (com resina), extração e decantação. Durante o processo de tratamento de glicerol, dois ou mais métodos são combinados para alcançar um tratamento eficiente (Tan *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, os líquidos iônicos vêm ganhando atenção devido às suas propriedades físico-químicas singulares. Se destacam pela capacidade em substituir os solventes convencionais, principalmente em processos de separação, como, extração, absorção e destilação extrativa, e, também pela sua implementação como catalisadores ou suporte para catalisadores.

Líquidos iônicos (LIs) são definidos como uma classe de sais orgânicos com um ponto de fusão inferior a 373,15 K. Possuem em sua composição a combinação de cátions orgânicos e ânions orgânicos e inorgânicos. Os LIs apresentam algumas propriedades termofísicas únicas, como, estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor e potencialmente recicláveis. Devido a essas características, há

uma extensa aplicabilidade de LIs, como em síntese orgânica e catálise, eletroquímica, farmacêutica, química analítica, biotecnologia, engenharia química, energia e combustíveis.

O comportamento líquido-líquido em sistemas contendo glicerol e líquidos iônicos é uma área pouco conhecida. De tal forma, o conhecimento do equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvidos em reações em diferentes temperaturas, e a obtenção de informações de propriedades físicas e termodinâmicas fornecem embasamento para otimização, bem como modelagem de sistemas de interesse e projeção ao aumento de escala.

O presente trabalho tem como objetivo conhecer o comportamento do equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo glicerol, BMIM.BF₄ e água em diferentes temperaturas.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo principal determinar experimentalmente o equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo glicerol, líquido iônico (BMIM.BF₄) e água.

Com esse intuito, os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Sintetizar e caracterizar o líquido iônico (BMIM.BF₄).
- Determinar experimentalmente a solubilidade da mistura glicerol e líquido iônico (BMIM.BF₄) nas temperaturas de 293,15 K; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K e 333,15 K.
- Determinar experimentalmente a curva binodal do sistema contendo glicerol, líquido iônico (BMIM.BF₄) e água nas temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K.
- Determinar experimentalmente os dados de linhas de amarração do sistema contendo glicerol, líquido iônico (BMIM.BF₄) e água nas temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K.
- Representar o comportamento dos dados experimentais de solubilidade e da curva binodal através da modelagem termodinâmica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Líquidos Iônicos

Nas últimas duas décadas, os LIs têm despertado o interesse da comunidade acadêmica e industrial devido as suas características e ao potencial de aplicação em diversos setores industriais. Os LIs podem ser definidos como uma classe de sais orgânicos com um ponto de fusão inferior a 373,15 K. Os LIs apresentam algumas propriedades únicas, como, estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor,, baixa inflamabilidade, viscosidade variável, alta condutividade e potencialmente recicláveis (Suarez *et al.*, 1998; Laus *et al.*, 2005).

A presença de água nos LIs afeta muitas de suas propriedades como polaridade, viscosidade, condutividade, reatividade e capacidade de solvatação. Foi observado que as moléculas de água associam fortemente com os ânions de base imidazólio (Khan *et al.*, 2014). Sabe-se que ligação de hidrogênio entre os íons de base imidazólio apresentam considerável influência em suas propriedades, como no equilíbrio de fases. Apesar do crescente interesse em LIs, o conhecimento de dados experimentais precisos sobre o comportamento líquido-líquido entre líquidos iônicos e água são limitados ou ausente para algumas classes de LIs (Freire *et al.*, 2010).

A quantidade de diferentes LIs sintetizados descritos na literatura é cada vez maior, devido a essa diversidade de variações. As propriedades características de cada LI são definidas pela escolha do cátion e do ânion que o compõem. Os LIs possuem em sua composição a combinação de cátions orgânicos e ânions orgânicos e inorgânicos. O número de possíveis combinações de cátions e ânions é muito grande. Por possuir esta característica, as suas propriedades podem ser intencionalmente ajustadas pela escolha certa de íons, viabilizando a produção de novos LIs para determinados processos, levando em consideração condições e restrições específicas (Toledo Hijo *et al.*, 2016). Os LIs são fluidos complexos quando comparados aos solventes, devido a sua natureza iônica. Conseqüentemente, um entendimento sobre o comportamento de uma solução contendo LI é uma tarefa desafiadora uma vez que as cargas elétricas, polaridade e estrutura molecular e eletrônica resultam em uma combinação diversificada de interações específicas (Coulombic, van der Waals, ligações de hidrogênio, etc) (Freire *et al.*, 2010).

Historicamente, o primeiro LI foi sintetizado em 1914, o nitrato de etanolamônio (ponto de fusão de 285,15 K), formado pela adição de ácido nítrico concentrado a etilamônio, porém este produto era muito instável em presença de ar ou água, sendo uma limitação à sua utilização. Em 1982, foram preparados líquidos iônicos com base em cátions 1,3-dialquilimidazólio que eram estáveis na presença de água e ar em uma ampla faixa de temperatura, comumente referenciados como a “segunda geração” de LIs (Vieira, 2015).

Na busca por novos ânions para interagir com os cátions 1,3-dialquilimidazólio, para a formação de novos LIs, em 1992 foram sintetizados os ânions tetrafluoroborato [BF₄]⁻ e hexafluorofosfato [PF₆]⁻. Desde então, muitos estudos surgiram com a intenção de ampliar a série de LIs, além de encontrar aplicações adequadas para cada tipo de processo (Trombetta *et al.*, 2009; Vieira, 2015).

Os LIs podem ser classificados em dois grupos: apróticos e próticos. Os líquidos iônicos apróticos (LIAs) representam os LIs clássicos, comumente, utilizados e podem ser formados por cátions orgânicos (alkyl-piridinium, imidazolium, pirolidinium ou amônia quaternária) e ânions inorgânicos (cloreto [Cl], brometo [Br], tetrafluoroborato [BF₄]⁻ ou hexafluorofosfato [PF₆]⁻). Os líquidos iônicos próticos (LIPs) são considerados uma nova geração, obtidos através da reação ácido-base de Brønsted, na qual um próton é transferido de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted (Toledo Hijo *et al.*, 2016).

LIPs podem ser mais condutivos que os LIAs e, o interesse na sua aplicação tem crescido nos últimos anos, em especial devido à sua síntese mais fácil, predisposição em estabelecer fortes ligações de hidrogênio, biodegradabilidade e baixo custo. Em contrapartida, os LIAs são bons sistemas de modelo para o estudo de propriedades físicas, principalmente devido à sua menor volatilidade e ao fato de normalmente apresentarem baixa pressão de vapor (Rocha, 2016).

Devido a essas características supracitadas, há uma extensa aplicabilidade de LIs. Ao longo dos últimos anos diversas pesquisas têm sido realizadas sobre a potencialidade dos LIs como um meio alternativo para alguns tipos de reações orgânica, pois os LIs têm a capacidade em substituir os solventes orgânicos convencionais, principalmente em processos de separação, como extração, absorção e destilação extrativa. Os LIs têm um tempo reacional menor, facilidade de purificação

e maiores rendimentos químicos em relação aos solventes orgânicos convencionais (Branco, 2015).

Além disso, os LIs têm o seu uso associado em reações catalíticas homogêneas e heterogêneas. Os catalisadores de metais de transição podem ser dissolvidos e estabilizados em LIs apresentando vantagens significativas em termos de atividade catalítica e a possibilidade de reutilização nos ciclos reacionais. Outras abordagens têm sido descritas na literatura em processos de catálise no desenvolvimento de LIs suportados com a incorporação de catalisadores nos cátions e ânions (Laus *et al.*, 2005).

Constam na literatura várias aplicações de LIs na indústria farmacêutica e na indústria biotecnológica e também em vários campos da engenharia química, como os processos de biosseparação de compostos ativos, desenvolvimento de sistemas de administração de fármacos, eletroquímica e processos enzimáticos. Em particular, os LIs de base imidazólio têm sido amplamente empregadas na formulação de emulsões para sistemas de administração de fármacos, solubilidade de gases e surfactantes (Toledo Hijo *et al.*, 2016).

Na indústria de alimentos o uso de LIs é limitado, mas é relatado na literatura o seu uso como aditivos ou produtos químicos, surfactantes, lubrificantes e solvente. A aplicação do uso de LIs na indústria alimentícia e farmacêutica tem sido muito debatida por pesquisadores sobre seus aspectos físico-químicos, propriedades termodinâmicas e toxicológicas (Branco, 2015).

Na área de ciência dos materiais, os LIs têm a capacidade de estabilizar nanopartículas metálicas, pois combinam-se de forma eficaz com nanotubos de carbono e outros nanomateriais. Também têm aplicação no desenvolvimento de polímeros, por apresentarem ótimas propriedades mecânicas, além de possuírem elevada permeabilidade e seletividade (Branco, 2015).

Os LIs tem aplicação como eletrólitos para capacitores eletroquímicos, dispositivos eletrolíticos como células solares fotoelétricas, semicondutores, células combustíveis e eletroposição de metais e ligas metálicas, pois exibem uma ampla janela eletroquímica, alta condutividade, uma ampla janela de operações de temperatura e baixa constante dielétrica (Aguiar, 2009).

Uma das aplicações que apresenta resultados eficientes em relação ao uso de LIs é a dissolução da celulose. A celulose pode ser dissolvida em vários LIs e pode ser facilmente regenerada em contato com a água ou álcoois. É um processo relativamente simples um sistema simples e benéfico para o processamento de fibras de celulose e filmes (Laus *et al.*, 2005).

Ferro, manganês e outros íons metálicos podem ser incorporados nos ânions dos LIs e tem aplicação em processos de catálise químicas e extração / separação na presença de um campo magnético.

Os LIs tem uso funcional também na absorção de gases, sendo utilizado no armazenamento e entrega de gases altamente tóxicos, inflamáveis e / ou reativos (Laus *et al.*, 2005).

Muitas pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento dos LIs e suas aplicações nas mais diversas áreas, porém um dos grandes desafios é a utilização dos LIs em escalas industriais, o que poderá ampliar a produção de LIs e reduzir o seu custo.

3.1.2 Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.BF₄)

Os primeiros sais de imidazólio foram descritos no início dos anos de 1990, e são baseados em ânions de tetrafluoroborato [BF₄]⁻ e hexafluorofosfato [PF₆]⁻. Estes LIs se tornaram populares devido à grande variação de suas propriedades físico-químicas com a natureza do ânion e dos substituintes do anel imidazólio (Takada, 2010).

O BMIM.BF₄ é formado a partir do cátion 1,3-dimetilimidazólio e do ânion de tetrafluoroborato. O BMIM.BF₄ é preparado por metátese, onde ocorre uma simples troca entre o ânion do BMIM.Cl preparado com o sal de haleto e o sal (NaBF₄) contendo o novo ânion (Vieira, 2015). A síntese completa do BMIM.BF₄ está descrita na seção de metodologia (4.2.1 Síntese do Líquido Iônico (BMIM.BF₄)).

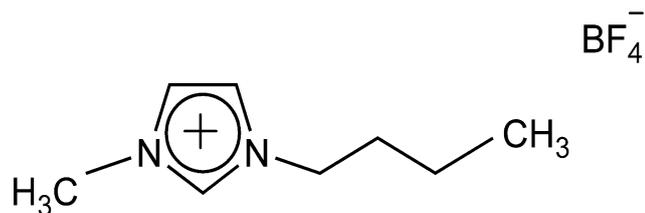


Figura 1 - Estrutura química do LI (BMIM.BF₄).

O BMIM.BF₄ (Figura 1) é um líquido viscoso, amarelado, translúcido, higroscópico e não-volátil. O BMIM.BF₄ é solúvel em acetona, parcialmente solúvel em água e insolúvel em hexano, etanol e éter etílico. Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do BMIM.BF₄.

Tabela 1 – Propriedades físico químicas do LI (BMIM.BF₄). Fonte: Silva (2010).

Propriedades	Valores
Fórmula Química	C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂
Massa molecular	226,02 g/mol
Densidade	1,21 g/cm ³
Ponto de fusão	202,15 K
Ponto de fulgor	561,15 K

Essas propriedades do componente puro já foram extensamente estudadas e estão disponíveis na literatura. Entretanto, ainda há uma lacuna na literatura sobre as propriedades e o comportamento dessa substância em misturas. A obtenção desses dados é um dos objetivos deste trabalho. Tais informações são fundamentais para o desenvolvimento de processos químicos.

Os LIs à base de imidazólio estão entre os mais utilizados atualmente, apresentam propriedades que permitem o uso em aplicações tecnológicas como solventes, catalisadores e agentes direcionadores de estrutura.

3.2 Glicerol

O glicerol ou 1,2,3-propanotriol (segundo a nomenclatura IUPAC), é um composto orgânico, líquido viscoso, incolor, inodoro, higroscópico e com sabor adocicado. O glicerol é solúvel em muitas substâncias, como na água e álcoois de

cadeia curta, e pouco solúvel em solventes orgânicos comuns e insolúvel em hidrocarbonetos e ácidos graxos (Gu e Jérôme, 2010; Pinheiro, 2011; Peiter *et al.*, 2016). A Figura 2 mostra a estrutura química do glicerol.

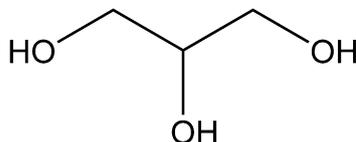


Figura 2 – Estrutura química do glicerol.

Uma molécula de glicerol possui três grupos hidroxila que são responsáveis pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica. É uma molécula altamente flexível formando ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares. A molécula de glicerol na fase aquosa, é estabilizada por uma combinação de ligações de hidrogênios intramoleculares e solvatação intermolecular das hidroxilas, garantindo uma maior estabilidade energética. O glicerol é uma das substâncias químicas mais versáteis em diversas aplicações industriais (Beatriz *et al.*, 2011; Ayoub e Abdullah, 2012). Na Tabela 2 encontram-se algumas propriedades físico-químicas do glicerol. Assim como o LI, esses dados também foram determinados para o glicerol puro.

Tabela 2 - Propriedades físico químicas do glicerol. Fonte: Beatriz *et al.* (2011).

Propriedades	Valores
Fórmula Química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular	92,09382 g/mol
Densidade	1,261 g/cm ³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	291,15 K
Ponto de ebulição	563,15 K
Ponto de fulgor	433,15 K
Calorias	4,32 kcal/g

Dados da mistura entre glicerol e BMIM.BF₄ ainda são escassos na literatura, portanto há a necessidade de conhecer o comportamento desse sistema.

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro, enquanto o termo glicerina refere-se aos produtos comerciais purificados, com pureza acima de 95%. Vários níveis e designações da glicerina estão disponíveis comercialmente e diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e traços de impureza (Pinheiro, 2011; Peiter *et al.*, 2016).

O glicerol pode ser categorizado em três tipos principais, isto é, glicerol bruto, glicerol purificado/refinado e glicerol comercialmente sintetizado. A principal diferença entre eles refere-se a pureza. O glicerol bruto apresenta uma pureza de 60 - 80%, enquanto que o glicerol purificado/refinado e o glicerol comercialmente sintetizado está próximo de 100% de pureza. A pureza do glicerol está diretamente relacionado ao uso do glicerol no setor industrial, como no setor de alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos ou preparação de outros componentes químicos (Ayoub e Abdullah, 2012).

A Figura 3 apresenta diversas aplicações do glicerol na indústria, por exemplo, na produção de cosméticos, sabão, fármacos, poligliceróis, resinas, tabaco, filmes de celulose, explosivos, ésteres, etc (Beatriz *et al.*, 2011; Quispe *et al.*, 2013; Zakaria *et al.*, 2013).

Tradicionalmente, o glicerol é obtido como um subproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras através de etanol ou metanol para a produção de biodiesel (Umpierre e Machado, 2012). Existem outros processos em que o glicerol pode ser produzido, por exemplo, por meio de saponificação na fabricação de sabão, de hidrólise para a produção de ácidos graxos, síntese microbiana e também a partir do propileno, por via sintética (Zhou *et al.*, 2008).

A quantidade de glicerol utilizada na indústria é muito menor do que a indústria do biodiesel é capaz de produzir atualmente. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), a glicerina gerada na produção de biodiesel no ano de 2016 foi de 341.911.000 litros. Essa produção excede a demanda e a capacidade de absorção dos mercados atuais, que é principalmente baseada no consumo de glicerol na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, além da revenda para consumo direto. E ainda, o volume do excedente de glicerol limita definitivamente sua estocagem ao longo prazo e sua degradação microbiana em altas taxas (Umpierre e Machado, 2012).

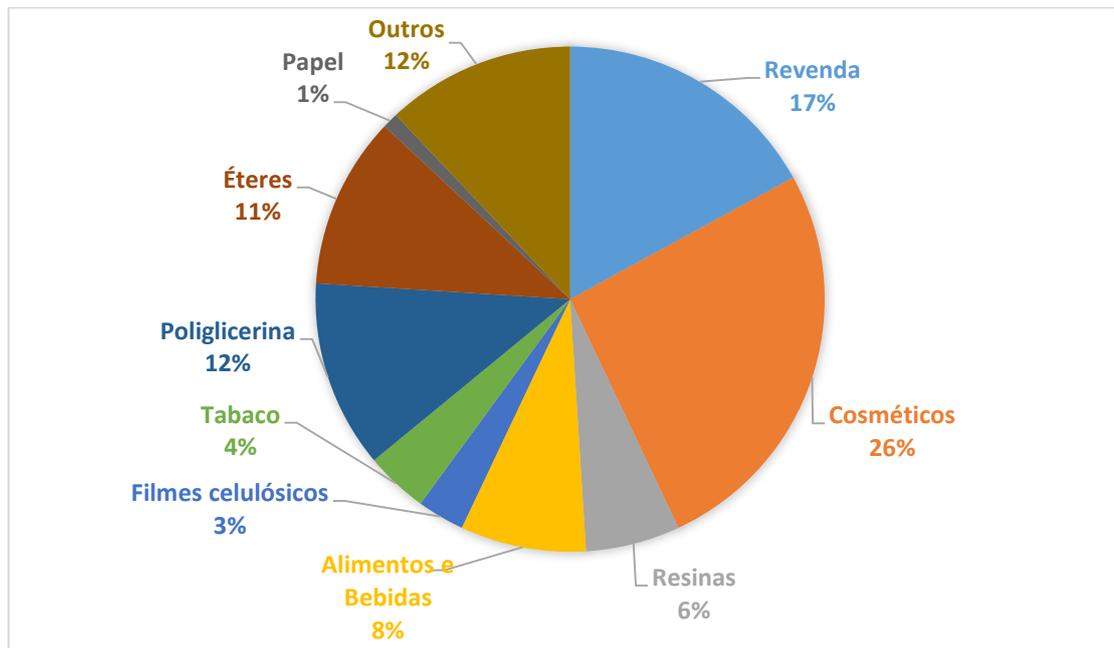


Figura 3 - Mercado consumidor de glicerol e seus derivados. Adaptado de Umpierre e Machado, (2012).

3.2.1 Produção de biodiesel e glicerol

O uso do biodiesel como combustível alternativo óleo diesel derivado de petróleo vem crescendo nos últimos anos. No Brasil, a produção de biodiesel foi incentivada desde de 2004 com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biocombustível (PNPB). O programa tem como objetivo incentivar a produção e uso do mesmo, com enfoque na obtenção de combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis e, conseqüentemente, o desenvolvimento econômico do país. (Beatriz *et al.*, 2011; Pinheiro, 2011).

Em 2005, foi publicada a Lei 11.097 que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 2% do biodiesel ao diesel em todo o território nacional até o ano de 2008. Com o passar dos anos, aumentou-se a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel (Pinheiro, 2011).

Segundo o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a partir de março de 2018 as distribuidoras terão que aumentar de 8 para 10 o percentual de biodiesel obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel (diesel B10) vendido no Brasil. Em 2017, foram consumidos aproximadamente 4,3 bilhões de litros e estima-se que no ano 2018

a produção de biodiesel seja de 5,3 milhões de litros. Sendo que, a capacidade instalada total da indústria brasileira de biodiesel é de 7,7 bilhões de litros.

O biodiesel possui algumas vantagens como, é derivado de fontes renováveis, biodegradável, apresenta excelente lubricidade, menos poluente ao meio ambiente, além de se miscível ao diesel em qualquer proporção. A obtenção do biodiesel pode ser feita por meio de dois processos: transesterificação e esterificação. A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais com um álcool (metanol e etanol), usando catálise básica, ácida ou enzimática (Mota *et al.*, 2009; Suarez *et al.*, 2009; Silva, 2011).

O óleo vegetal ou gordura animal usado na produção de biodiesel é um triacilglicerol. Sob ação de um catalisador e na presença de álcool (metanol ou etanol), como representado na Figura 4, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol (Mota *et al.*, 2009).

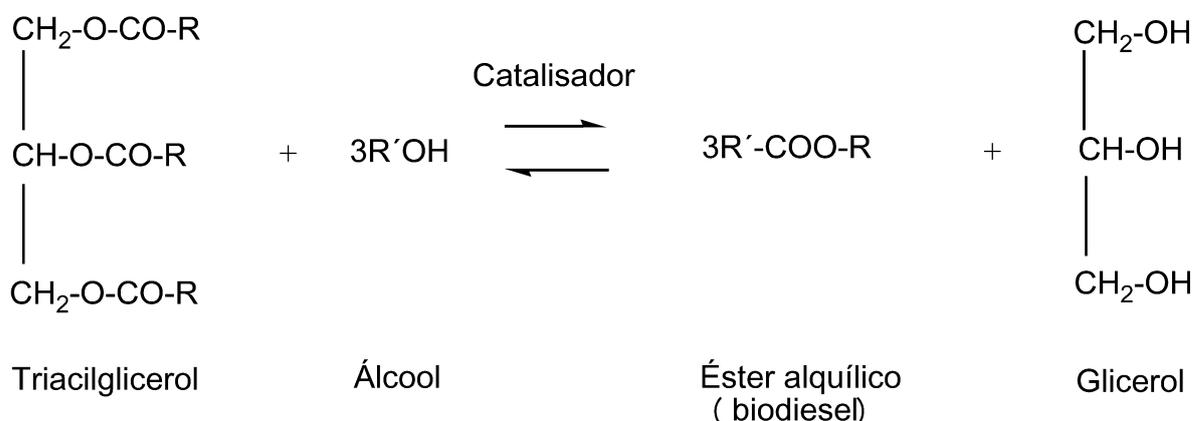


Figura 4 - Produção de biodiesel a partir do processo de transesterificação. Adaptado de Pinheiro, (2011).

Entretanto, o glicerol obtido no processo de produção de biodiesel contém aproximadamente 30% de impurezas em sua composição, como catalisadores, álcoois, ácidos graxos e sais. Essas impurezas dependem da origem da matéria-prima utilizada e também do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel (Peiter *et al.*, 2016).

O tratamento do glicerol bruto, é extremamente importante, dado que aproximadamente 10 % do volume de matéria-prima (óleo ou gordura) adicionada, inicialmente, ao processo produtivo é convertida em glicerol. As técnicas mais

utilizadas nos processos de purificação são destilação e troca iônica (Lopes *et al.*, 2014; Peiter *et al.*, 2016).

A destilação é um processo simples e eficiente, capaz de remover, principalmente, água, sais, ácidos graxos e metanol. Após o processo de destilação, realiza-se o tratamento com carvão ativado com a finalidade de remoção de cor e odor característicos do glicerol bruto. O processo de troca iônica envolve a passagem do material filtrado através de sucessivos leitos. A passagem do glicerol bruto através das resinas elimina sais, ácidos graxos livres e, principalmente, impurezas que conferem cor e odor (Tan *et al.*, 2013). A purificação do glicerol tem como finalidade a viabilização do seu emprego nos diversos setores, principalmente no industrial, através de pesquisas técnico-científicas para o desenvolvimento de novas aplicações (Zhou *et al.*, 2008).

3.2.2 Alternativas para o uso do glicerol

O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel e contém muitas impurezas. Um dos grandes desafios é torná-lo em um produto de valor agregado.

Oxidação catalítica do glicerol:

A oxidação do glicerol, na presença de catalisador, produz uma variedade de produtos com relativo controle de seletividade. De forma geral, a oxidação da hidroxila primária conduz a formação de gliceraldeído, ácido glicérico e ácido hidroxipirúvico, e a oxidação da hidroxila secundária conduz à formação de dihidroxiacetona. A oxidação combinada dos álcoois primários e secundários leva à formação de ácidos mesoxálico, tartrônico, etc (Umpierre e Machado, 2012; Peiter *et al.*, 2016).

Produção de éteres de glicerina:

A esterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isto faz com que os éteres do glicerol tenham inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes (Mota *et al.*, 2009).

Polimerização do glicerol e seus derivados:

O glicerol tem grande potencial para ser utilizado como matéria-prima na síntese de materiais poliméricos, seja *in natura* (e combinação com poliácidos e/ou

ácidos graxos), ou pela sua modificação química (funcionalização), dando origem a importantes substâncias químicas, como por exemplo, o propanodiol, propileno glicol, ésteres, olefinas, éteres, epóxidos, carbonatos, ácidos carboxílicos, etc. Polímeros de elevado interesse industrial podem ser obtidos via polimerização de compostos químicos oriundos da funcionalização química do glicerol, destacando-se os poliésteres, as resinas alquídicas e epóxidas, as poliolefinas, poliuretanas, etc. (Umpierre e Machado, 2012).

Desidratação da glicerina:

A desidratação da glicerina pode ocorrer de dois modos. A desidratação da hidroxila central do glicerol leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína (produção de ácido acrílico, metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia). A desidratação da hidroxila terminal leva à α -hidroxi-acetona, também conhecida como acetol (Mota *et al.*, 2009).

Conversão do glicerol em gás de síntese:

A produção de gás de síntese a partir do glicerol é uma alternativa bastante interessante e tem inúmeras aplicações industriais, como a síntese de metanol, que poderia ser novamente utilizado em processos de transesterificação de óleos vegetais para produzir biodiesel, na reação de deslocamento, que é utilizada para gerar hidrogênio para uso em células a combustível, ou na síntese de amônia, e no processo de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos, sobretudo na faixa do óleo diesel (Mota *et al.*, 2009; Umpierre e Machado, 2012; Peiter *et al.*, 2016).

Outros processos utilizando o glicerol como matéria-prima também tem sido pesquisados, como, em rações de animais, em biodigestão anaeróbica, na produção de carbonato de glicerina e na fermentação microbiana do glicerol (Mota *et al.*, 2009; Quispe *et al.*, 2013; Peiter *et al.*, 2016).

Portanto, é possível buscar novas aplicações do glicerol como matéria-prima ou aprimorar os processos já existentes para torná-lo um produto de alto valor agregado. Além de, contribuir para a redução de impactos ambientais gerados pelo seu acúmulo e descarte.

3.3 Solubilidade

A capacidade que uma substância líquida (soluto) tem em se dissolver em outra (solvente), formando um sistema homogêneo é conhecida como uma solubilidade (propriedade) mútua entre os dois líquidos do sistema. Quando se trata de um soluto na fase sólida ou gasosa é mais fácil de compreender este conceito. E quanto a solubilidade de uma mistura, os solutos podem ser classificados como: solúveis, parcialmente solúveis ou insolúveis.

Existem fatores que influenciam na capacidade de dissolução dos solutos, como a temperatura e a relação da quantidade de soluto e solvente. Para um determinado sistema líquido, a temperatura é a única propriedade que afeta de forma significativa a solubilidade mútua do sistema (Walas, 2013).

A Figura 5 mostra os diagramas de solubilidade binários, onde o equilíbrio líquido-líquido (ELL) é representado de forma conveniente em condições de pressão constante ou desprezíveis. Elas representam as composições de fases coexistentes, a curva esquerda para a fase α (rica na espécie 1) e a curva direita para a fase β (rica na espécie 2). As composições do equilíbrio x_1^α e x_1^β em uma determinada temperatura (T) são definidas pelas interseções de uma linha de amarração horizontal com as curvas binodais. A temperatura T_U representa a temperatura crítica superior da solução – TCSS (2b), a temperatura T_L representa a temperatura crítica inferior de solução – TCIS (2c) e a 2(a) representa as curvas binodais que definem a “ilha”, normalmente esse comportamento não é observado. Em temperaturas entre T_U e T_L , o ELL é possível; para $T > T_U$ e $T < T_L$ obtém-se uma única fase líquida em toda a faixa de composição (Smith, 2016).

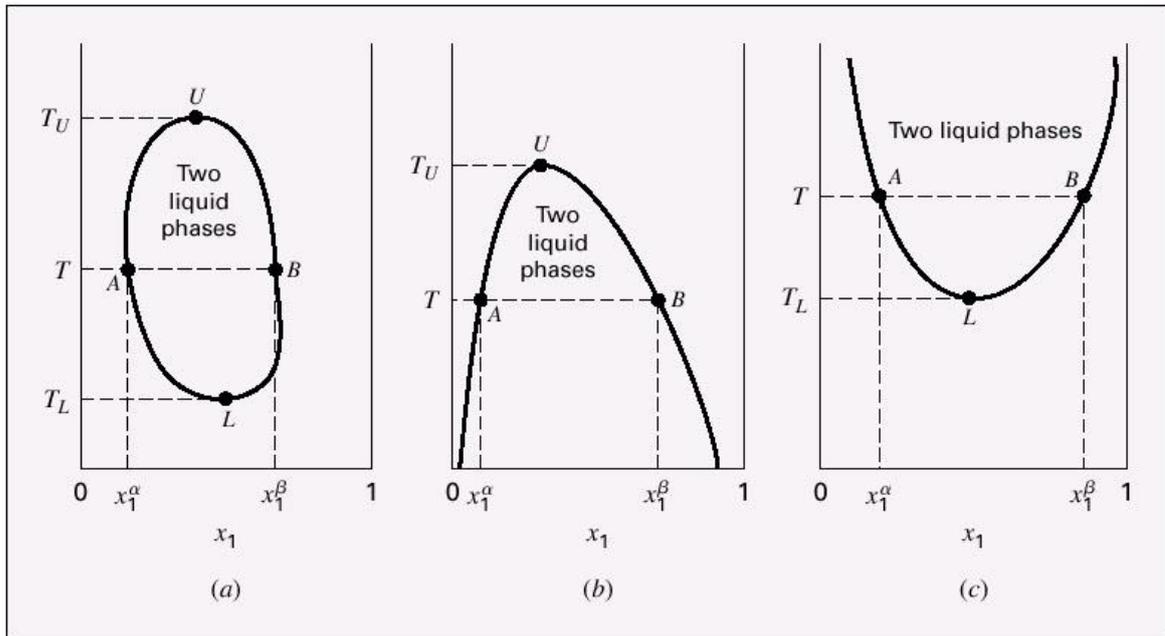


Figura 5 - Três tipos de diagramas de solubilidade líquido-líquido a pressão constante. Fonte: Smith, (2016).

Considera-se a miscibilidade como uma propriedade mútua entre os dois líquidos. Ao determinar a solubilidade mútua do sistema, é possível estudar o equilíbrio de fases de uma mistura. De tal forma, o conhecimento do equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvidos em reações é uma importante etapa, fornecendo embasamento para otimização, bem como modelagem de sistemas de interesse e projeção ao aumento de escala (Silva, 2011).

3.4 Equilíbrio líquido-líquido

O estado de equilíbrio estabelece uma condição dinâmica, onde os componentes estão sendo transferidos entre as fases. O estado de equilíbrio é uma condição limite para a qual os sistemas tendem a atingir e nesta condição as propriedades do sistema não variam ao longo do tempo (Silva, 2011).

Quando alguns líquidos puros são misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam somente uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas em diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em

equilíbrio, então este fenômeno é conhecido como equilíbrio líquido-líquido (ELL) (Jorge, 2011).

O ELL (ou separação de fases líquidas) de um sistema ocorre somente dentro de certa faixa de temperatura, limitado pelas temperaturas críticas superior e inferior e para cada temperatura existe uma faixa de composição onde a separação é possível (Lanza, 2008; Silva, 2011).

Os dados de ELL podem ser representados em diagramas a temperatura constante na forma de um triângulo retângulo, como ilustrado na Figura 6, conhecido como sistema do tipo 1. Um sistema do tipo 1 é representado pela formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis.

A abscissa e a ordenada apresentam as misturas binárias soluto/dilúente e solvente/dilúente, respectivamente, e a hipotenusa do triângulo retângulo, a mistura binária soluto/solvente. Os vértices do triângulo representam os componentes puros. O solvente (3) se dissolve completamente no dilúente (1) e no soluto (2), mas os componentes 1 e 2 dissolvem-se de forma limitada (parcialmente solúveis) e são representados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de solubilidade mútua. O ponto L representa a solubilidade do componente 2 em 1 e o ponto K a solubilidade do componente 1 em 2. O componente 3 é o principal composto distribuído entre as fases (Lanza, 2008).

A curva LRPEK é a curva binodal e representa a mudança da solubilidade das fases I (curva LRP) e II (curva PEK) com a adição do soluto. Qualquer mistura fora da curva LRPEK será uma solução homogênea. Em contrapartida, qualquer mistura abaixo da curva LRPEK como, por exemplo, a mistura M, formará duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio (solução heterogênea ou bifásica), com as composições indicadas em R (rica no componente 1) e E (rica no componente 2). A linha RE é uma linha de amarração, e deve necessariamente passar pelo ponto M, que representa a mistura como um todo. Existe um número infinito de linhas de amarração na região bifásica, mas poucas estão representadas e são realmente determinadas na prática. O ponto P é conhecido como ponto crítico ou “plait point”, que representa o último ponto das linhas de amarração e é o ponto para o qual as curvas de solubilidade das fases ricas no componente 1 e 2 se encontram (Lanza, 2008).

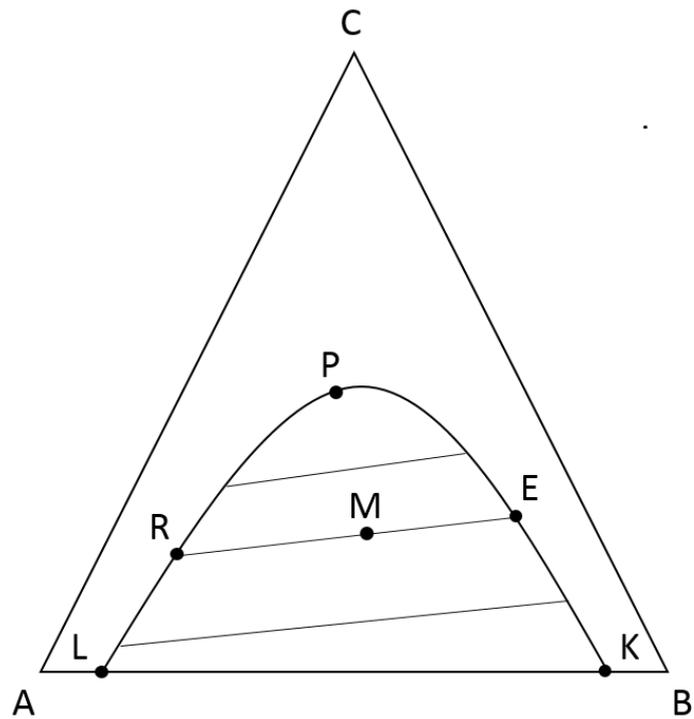


Figura 6 - Diagrama ternário característico de equilíbrio líquido-líquido. Adaptado de Lanza (2008).

Neste tipo de sistema, o aumento da composição do soluto aumenta a miscibilidade mútua entre o diluente e o solvente.

A Figura 7 demonstra o efeito da temperatura no diagrama ternário ($T_3 > T_2 > T_1$). A medida que aumenta a temperatura, conseqüentemente, aumenta a solubilidade mútua dos componentes devido à agitação molecular, e a área da região bifásica se reduz cada vez mais.

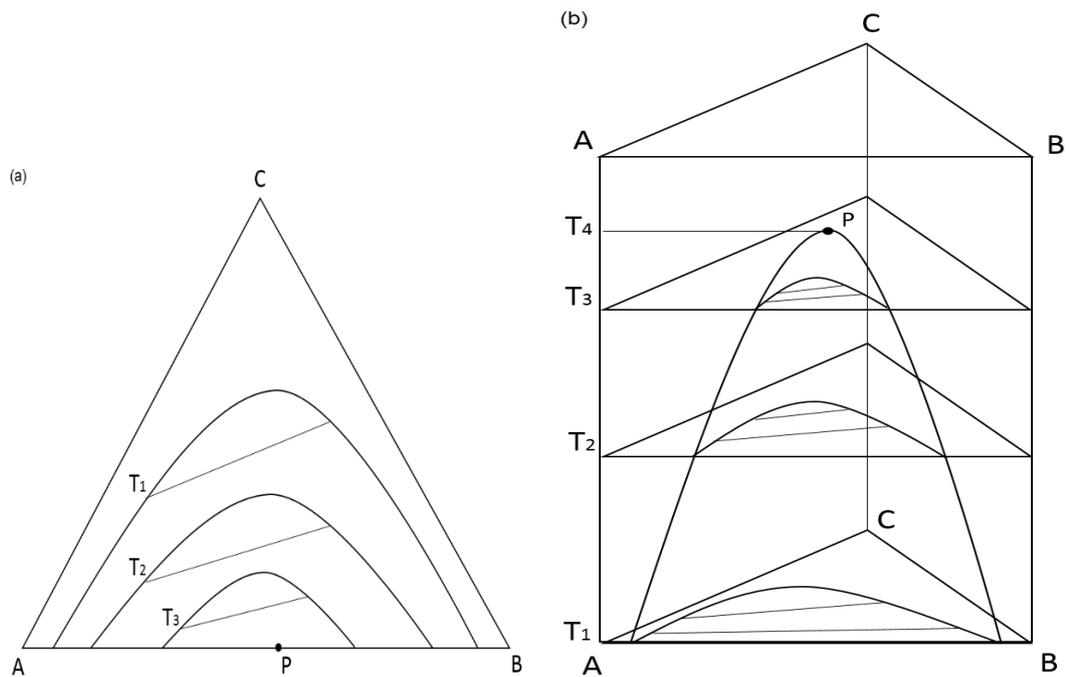


Figura 7 – Diagramas (a) e (b) representam o efeito da temperatura no diagrama ternário. Adaptado de Lanza, 2008.

Os dados de ELL são base para o estudo da operação unitária de separação via extração líquido-líquido.

3.4.1 Modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases líquido-líquido

Modelos de energia livre de Gibbs em excesso, geralmente expressos em termos de coeficiente de atividade, são utilizados extensamente na modelagem do ELL. O coeficiente de atividade está relacionado com o afastamento do comportamento da solução quando comparado ao caso ideal, e este afastamento deve-se ao rearranjo molecular durante o processo de mistura e a formação ou a quebra de ligações (Dalmolin, 2009; Silva, 2011).

É preciso manipular os dados experimentais disponíveis de tal forma a obter a melhor interpolação e extrapolação, já que não é possível obter todos os dados para a mistura particular nas condições de temperatura, de pressão e de composição de interesse. Para o cálculo da composição das fases em equilíbrio no processo de extração líquido-líquido é necessário partir da condição de equilíbrio termodinâmico para cada componente i na mistura, onde as atividades do componente i nas fases I e II são iguais:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (1)$$

e

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2)$$

Onde a é a atividade, x a fração molar, γ o coeficiente de atividade, i representa cada um dos componentes presentes e os sobrescritos I e II se referem às fases em equilíbrio.

Para englobar as interações entre os componentes da mistura no cálculo do coeficiente de atividade, existem modelos que estimam os parâmetros de interação binária entre as moléculas ou grupos a partir de um ajuste feito aos dados experimentais. Esses modelos podem ser classificados em:

Modelos Moleculares:

As interações consideradas ocorrem entre as moléculas das espécies presentes na mistura. Como exemplos desses modelos tem-se NRTL, UNIQUAC Margules e van Laar;

Modelos de Contribuição de Grupos:

Os parâmetros ajustáveis se referem às interações entre os grupos funcionais que estão presentes nas moléculas da mistura. Como exemplos desses modelos tem-se UNIFAC, UNIFAC (Dortmund) e ASOG.

Admite-se que o uso do modelo molecular NRTL para correlacionar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido apresenta a vantagem de permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes. Quando a diferença de massas molares entre os componentes dos sistemas estudados é grande, neste caso é aconselhável empregar como unidade de composição, a fração mássica. Trabalhar com fração mássica permite um ajuste mais preciso do modelo aos dados experimentais do que empregar fração molar (Silva, 2011).

Neste caso, a equação (4) pode ser reescrita como:

$$a_i = \gamma_i^x x_i = \gamma_i^w w_i \quad (3)$$

Onde:

$$\gamma_i^w = \frac{\gamma_i^x}{M_i \sum_j^n w_j / M_j} \quad (4)$$

Onde w representa a fração mássica, M a massa molar e os subscritos i e j os compostos presentes na mistura. O coeficiente de atividade quando se emprega a concentração expressa em fração mássica, no modelo NRTL, assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^C \tau_{ji} G_{ji} w_j / M_j}{\sum_j^C G_{ji} w_j / M_j} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{w_j G_{ij}}{M_j \sum_k^n G_{kj} w_k / M_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^C \tau_{kj} G_{kj} w_k / M_k}{\sum_k^C G_{kj} w_k / M_k} \right) \right] \quad (5)$$

Onde:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (6)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (7)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (8)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (9)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0ij} + A_{1ij} T \quad (10)$$

Δg_{ij} e τ_{ij} representam as interações energéticas entre os componentes i e j ; α_{ij} é o parâmetro de não-aleatoriedade, portanto, se for igual a zero, a mistura é completamente aleatória; T é a temperatura absoluta; A_{0ij} e A_{1ij} são os parâmetros de interação energética. Somando os parâmetros de interação energética ij ao ji , e o α_{ij} , têm-se 5 parâmetros ajustáveis para cada par de componentes.

Se os dados dos sistemas são obtidos numa mesma temperatura e o número de pontos é pequeno, a Equação (10) se reduz a Equação (11):

$$\tau_{ij} = \frac{A_{0ij}}{T} \quad (11)$$

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo LIs foram determinados, correlacionados e preditos utilizando os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, UNIFAC (Dortmund), COSMO-RS e ASOG (Simoni *et al.*, 2008; Santiago *et al.*, 2010; Hector *et al.*, 2013; Hector e Gmehling, 2014; Cháfer *et al.*, 2015; Cháfer *et al.*, 2016; Constantinescu e Gmehling, 2016).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental consistiu em 5 etapas; 1) a síntese e caracterização do líquido iônico (BMIM.BF₄); 2) a determinação da solubilidade mútua entre glicerol e líquido iônico (BMIM.BF₄) em cinco temperaturas (293,15 K; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K e 333,15 K); 3) a determinação da curva de equilíbrio líquido-líquido em três temperaturas (293,15 K; 313,15 K e 333,15 K); 4) a determinação da composição das fases no equilíbrio (linhas de amarração); 5) o ajuste dos parâmetros dos modelos NRTL aos dados experimentais obtidos.

4.1 Material

4.1.1 Reagentes

Glicerol: Utilizou-se o glicerol fabricado pela SIGMA-ALDRICH, com pureza $\geq 99\%$.

Líquido Iônico (BMIM.BF₄): Utilizou-se o LI sintetizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos (LDPQ) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB).

Águas destilada e deionizada (Mili-Q): Utilizou-se as águas destilada e ultrapura (Mili-Q) cedidas pelo laboratório de Ensino em Química Tecnológica e Central Analítica, respectivamente, do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB).

4.1.2 Equipamentos

- Balança digital (Gehaka, AG200)
- Banho termostatizado (Tecnal, TE-184)
- Agitador de tubo tipo vórtex (Biomixer, QL-901)
- Agitador orbital termostático (Tecnal, TE-424)
- Célula de vidro tipo pyrex
- Tubos de ensaios
- Tubos *shlencks* (10 mL e 50 mL)
- Barra magnética
- Seringas

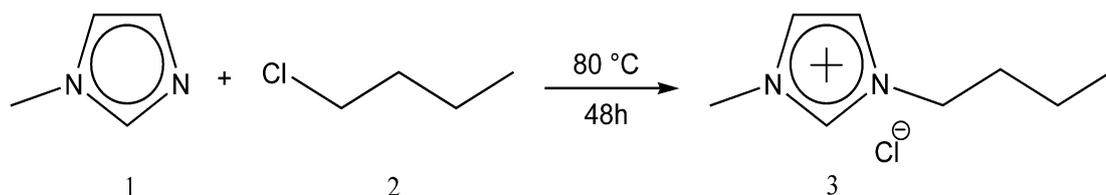
- Agulhas

4.2 Métodos Analíticos e Experimentais

4.2.1 Síntese do Líquido Iônico (BMIM.BF₄)

Para a síntese do LI desejado, BMIM.BF₄, utilizou-se o método baseado em (Dupont *et al.*, 2003). O processo ocorre em duas etapas: primeiro a síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.Cl), e a segunda etapa com a troca do ânion Cl⁻ pelo tetrafluoroborato, formando o LI de interesse tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.BF₄).

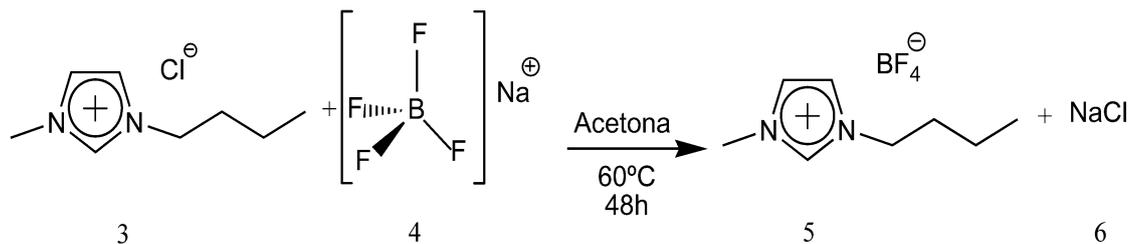
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.Cl): A primeira etapa, de formação do BMIM.Cl, está representado no Esquema 1.



Esquema 1 – Formação do BMIM.Cl

A reação de formação do BMIM.Cl (3) foi conduzida em um balão. Adicionou-se 1,3 equivalente de 1-clorobutano (2) e 1 equivalente de *N*-metil-imidazol (1). Adicionou-se aos poucos com o auxílio de uma seringa. Manteve-se a mistura refluxada por 48 horas à temperatura de 353 K sob atmosfera inerte e agitação constante. Removeu-se o excesso de clorobutano com o auxílio do rotaevaporador. Após este procedimento, o produto da reação foi lavado 3 vezes com acetato de etila, e retirou-se o excesso de acetato de etila com o auxílio de um funil de separação e depois com o rotaevaporador. Então, o Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.Cl) (3) formado foi seco à vácuo e mantido no congelador (Dupont *et al.*, 2003).

Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (Bmim.BF₄): Consta no Esquema 2 a formação do BMIM.BF₄, correspondente à segunda etapa de síntese do LI.



Esquema 2 – Formação do BMIM.BF₄

De acordo com (Dupont *et al.*, 2003), a troca iônica do ânion Cl⁻ (3) pelo tetrafluoroborato (4) deve ser feita na proporção 1:2 (LI 3: sal). Transferiu-se a quantidade desejada do LI 3 e proporcionalmente do tetrafluoroborato de sódio para um balão. Adicionou-se acetona com solvente da reação. A mistura reacional permaneceu no banho à temperatura de aproximadamente 333 K sob atmosfera inerte durante 48 horas sob agitação magnética constante. Transcorrido o tempo necessário, retirou-se a acetona com o auxílio de um rotaevaporador. Em seguida, adicionou-se o agente secante (MgSO₄) ao balão que permaneceu agitando por 1 hora. Retirou-se o excesso de tetrafluoroborato, NaCl e MgSO₄, por meio de filtração à vácuo, utilizando celite e alumina, eluindo-se com diclorometano. Então, o BMIM.BF₄ sintetizado foi deixado sob vácuo durante 3 horas (Dupont *et al.*, 2003).

O BMIM.BF₄ antes de ser utilizado em qualquer experimento foi novamente deixado sob vácuo por aproximadamente 3 horas, para retirar a água absorvida pelo ambiente durante a estocagem.

4.2.2 Caracterização do BMIM.BF₄ por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica analítica de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) foi usada para caracterizar o BMIM.BF₄ sintetizado quanto a sua pureza. A amostra foi preparada com aproximadamente 15 mg de LI (BMIM.BF₄) e 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃), utilizado como solvente. Os espectros de ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrômetro (Bruker, modelo Magneto Ascend 600) de 600MHz. As análises foram realizadas pelo laboratório de Central Analítica do Instituto de Química da UnB.

4.2.3 Determinação da solubilidade Glicerol/ BMIM.BF₄ – Método de *Cloud Point*

Empregou-se a metodologia de determinação direta da solubilidade mútua através de gotejamento. Consistiu em preparar o tubo de ensaio dentro da célula de vidro com entrada e saída para banho termostático, para controle da temperatura de estudo desejada (Figura 8). O tubo de ensaio de vidro e a célula é de vidro pyrex, permitem a visualização da mistura (Silva, 2011). Adicionou-se glicerol e LI em diferentes porcentagens mássicas globais conhecidas, onde, nelas obrigatoriamente duas fases deveriam ser formadas (turbidez – região bifásica). Com auxílio de uma barra magnética dentro do tubo de ensaio e a célula disposta sobre um agitador magnético manteve-se sob constante agitação para homogeneização da mistura. Procurou-se iluminar da melhor maneira possível o meio, com auxílio de duas fontes de luz e fundos brancos. Iniciou-se o gotejamento do glicerol (região rica em glicerol) ou do LI (região rica em LI), de forma lenta para propiciar a transferência de massa, até a completa solubilização (translúcido - região monofásica) do sistema. Com as massas dos componentes determinadas por gravimetria, calculou-se as frações mássicas dos componentes da mistura final de cada célula montada. Este procedimento foi realizado nas temperaturas de 293,15 K; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K e 333,15 K.

4.2.4 Determinação do Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema: Glicerol + BMIM.BF₄ + Água – Método de *Cloud Point*

Empregou-se a metodologia de determinação direta da curva binodal através de gotejamento. Assim como para solubilidade mútua, utilizou-se tubos *schlenks* e célula de vidro pirex com entrada e saída para banho termostático, às quais foram adicionados glicerol e BMIM.BF₄ em diferentes porcentagens mássicas globais conhecidas, onde, nelas obrigatoriamente duas fases deveriam ser formadas (turbidez – região bifásica). A mistura de cada tubo schlenk foi submetida à atmosfera inerte de nitrogênio. Manteve-se a mistura sob constante homogeneização, por meio de agitação magnética, durante a determinação. Com auxílio de duas fontes de luz e fundos brancos para melhor visualização, iniciou-se o gotejamento de água, de forma lenta para propiciar a transferência de massa, até a completa solubilização do sistema. Com as massas dos componentes determinadas por gravimetria, calculou-se as

frações mássicas dos componentes da mistura final de cada célula montada. Este procedimento foi realizado nas temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K.



Figura 8 - Equipamentos utilizados para o experimento - método de *Cloud Point*.

Vale ressaltar que estes experimentos foram realizados no período de estiagem, onde a umidade do ar em Brasília é relativamente baixa (aproximadamente 20 %).

4.2.5 Determinação da composição de fases no equilíbrio (linhas de amarração)

Os dados de equilíbrio dos sistemas foram determinados em vials de vidro de 2,1 mL (Uniglass), segundo metodologia proposta por Basso *et al.* (2012). Estes tubos de vials de vidro permitem a visualização da separação de fases, como poder ser observado na Figura 9.



Figura 9 - Separação de fases no vial.

Cada componente foi pesado em balança analítica com precisão de 0,0001 g e a composição global do sistema foi determinada. A quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada de acordo com a curva binodal, com o objetivo de garantir que a mistura encontrasse localizada na região bifásica. Partindo do volume total da célula, foi realizada uma estimativa dos volumes das fases formadas, a fim de formar a interface próxima à metade da célula, facilitando a retirada das amostras sem perturbações consideráveis ao equilíbrio atingido.

Adicionou-se aos tubos vials pérolas de vidro para auxiliar na agitação da mistura. Os tubos foram vigorosamente agitados usando agitador de tubos tipo vórtex por aproximadamente 5 minutos e depois em um agitador orbital termostático (*shaker*) durante 2 horas, nas temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K. Todos os sistemas foram deixados em repouso por no mínimo 12 horas à temperatura constante em um banho termostático. Após estabelecido o equilíbrio e completa separação de fases, foram coletadas as amostras de ambas as fases, cuidadosamente, com auxílio de seringas e agulhas. As fases das amostras coletadas foram diluídas em 5 mL de água deionizada (*Mili-Q*) para posterior quantificação dos componentes por cromatografia.

4.2.6 Cálculo dos desvios no balanço de massa

O procedimento foi desenvolvido por Marcilla *et al.* (1995) e adaptado por Rodrigues *et al.* (2005) foi utilizado para testar a qualidade e precisão dos resultados dos experimentos de equilíbrio. Este procedimento consiste em calcular as massas das duas fases líquidas e comparar a sua soma ao valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global. De acordo com este cálculo, n balanços de componente independente podem ser escrito, com i sendo cada componente do sistema:

$$m^{CG} w_i^{CG} = m^{FG} w_i^{FG} + m^{FLI} m_i^{FLI}$$

onde:

m^{CG} : massa de mistura inicial (composição global);

m^{FG}, m^{FLI} : massas das fases rica em glicerol e rica em líquido iônico, respectivamente;

w_i^{CG} : fração mássica do componente i na mistura inicial (composição global);

w_i^{FG}, w_i^{FLI} : frações mássicas do componente i nas fases rica em glicerol e rica em líquido iônico, respectivamente.

Com estas equações é possível calcular os valores de m^{FG} e m^{FLI} por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases (w_i^{FG} e w_i^{FLI}) das massas dos componentes adicionadas nas células: se m é a matriz formada pelos valores de w_i^{CG} , B é a matriz transformada (formada pelos valores de w_i^{FG} e w_i^{FLI}), e P é a matriz formada pelas quantidades de cada fase (m^{FG} e m^{FLI}), os sistemas prévios podem ser escritos como:

$$M = P \cdot B$$

A equação (5) pode ser reescrita como:

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

Onde B^T é a matriz transposta de B e $(B^T B)^{-1}$ é a matriz inversa de $B^T B$.

Assim, os valores de m^{FG} e m^{FLI} , (matriz P), os quais minimizam os erros dos sistemas prévios, puderam ser calculados. Os desvios entre a soma ($m^{FG} + m^{FLI}$)

podem então ser comparados ao m^{CG} para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta(\%) = \frac{|m^{CG} - (m^{FG} + m^{FLI})|}{m^{CG}} \times 100$$

Além disso, pode ser calculado o desvio relativo no balanço de massa de cada componente (δ_i). O desvio relativo para cada componente i em cada linha de amarração N , é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\delta_{i,N}(\%) = \frac{|m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG} - (m_N^{FG} \cdot w_{i,N}^{FG} + m_N^{FLI} \cdot w_{i,N}^{FLI})|}{m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG}} \times 100$$

Onde $w_{i,N}^{CG}$ é a fração mássica do componente i associado à massa da composição global m_N^{CG} , obtidos por gravimetria, m_N^{FG} e m_N^{FLI} são, respectivamente, as massas da fase oleosa e solvente. $w_{i,N}^{FG}$ e $w_{i,N}^{FLI}$ são as frações mássicas do componente i nas fases oleosa e solvente, respectivamente, determinadas experimentalmente.

4.2.7 Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A quantificação dos componentes em cada fase foi determinada por cromatografia líquida, através de metodologia disponível na literatura.

Quantificação de LI (BMIM.BF₄):

Os compostos foram separados a 30°C, utilizando coluna de fase reversa C18 Brownlee (Perkin Elmer, 250 x 4,6 mm; partículas de 5 µm). Foi utilizado fluxo de 1,2 mL/min de fase móvel constituída por uma mistura 35% v/v de metanol e 65% v/v de uma solução de 25 mmol/L de uma solução fosfato de KH₂PO₄/ H₃PO₄ de pH 3, de acordo com a metodologia desenvolvida por De Oliveira Marcionilio *et al.* (2016). Aproximadamente 0,1 g de cada fase foram diluídas em água deionizada (*Mili-Q*) e alíquotas de 20 µL analisadas em corridas de 10 minutos. As curvas de calibração foram construídas utilizando LI (BMIM.BF₄) puro como padrão, em concentrações

variando de 100 µg/mL a 1000 µg/mL. A identificação do BMIM.BF₄ foi determinada por comparação dos tempos de retenção.

Quantificação de glicerol

Os compostos foram separados a 80 °C, utilizando coluna Polypore-H de fase reversa (Perkin Elmer, 220 x 4,6 mm; partículas de 10 µm). A fase móvel constituída por uma mistura água deionizada (*Mili-Q*) e de 21,25 mmol/L de H₂SO₄, de acordo com a metodologia desenvolvida por Frota Jr *et al.* (2017). Aproximadamente 0,1 g de cada fase foram diluídas em água deionizada (*Mili-Q*) e alíquotas de 20 µL analisadas em corridas de 15 minutos. As curvas de calibração foram construídas utilizando glicerol puro como padrão, em concentrações variando de 50 µg/mL a 2000 µg/mL. A identificação do glicerol foi determinada por comparação dos tempos de retenção.

Quantificação de água

A quantificação da água presente nas amostras foi determinada por diferença (balanço de massa).

4.2.8 Modelagem dos dados experimentais

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade foram ajustados aos dados experimentais de solubilidade e curva binodal determinados para o sistema de interesse.

Para a simulação utilizou-se o método de regressão do software Aspen Plus, usando as definições padrões para a convergência numérica.

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo, encontra-se a caracterização do LI sintetizado, seguida dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário: glicerol, BMIM.BF₄ e água, bem como a modelagem termodinâmica dos dados obtidos.

5.1 Treinamento na metodologia experimental

Com intuito de treinamento pessoal para visualização de solução heterogênea e homogênea para a determinação do equilíbrio líquido-líquido, foram obtidos dados para o sistema composto por água, acetato de etila e ácido acético a temperatura ambiente. Utilizou-se o método de gotejamento para determinar a curva binodal. Os dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo água, acetato de etila e ácido acético, foram gerados e encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Frações molares do equilíbrio líquido-líquido do sistema: água (1) + acetato de etila (2) + ácido acético (3) a 298,15 K.

Fase I			Fase II		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0,9487	0,0190	0,0323	0,3340	0,1201	0,5457
0,9203	0,0528	0,0269	0,3882	0,1380	0,4737
0,9071	0,0455	0,0473	0,5262	0,1515	0,3222
0,8956	0,0678	0,0366	0,7261	0,1252	0,1486

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10 o diagrama representado a curva binodal do sistema, onde os componentes estão representados em fração molar.

Os resultados foram comparados com os dados de Soerensen e Arlt (1980), porém a metodologia empregada pelos autores se diferenciam da metodologia de gotejamento. Nota-se, portanto, que há um pequeno desvio nos dados da literatura, mas que foi possível reproduzir a binodal.

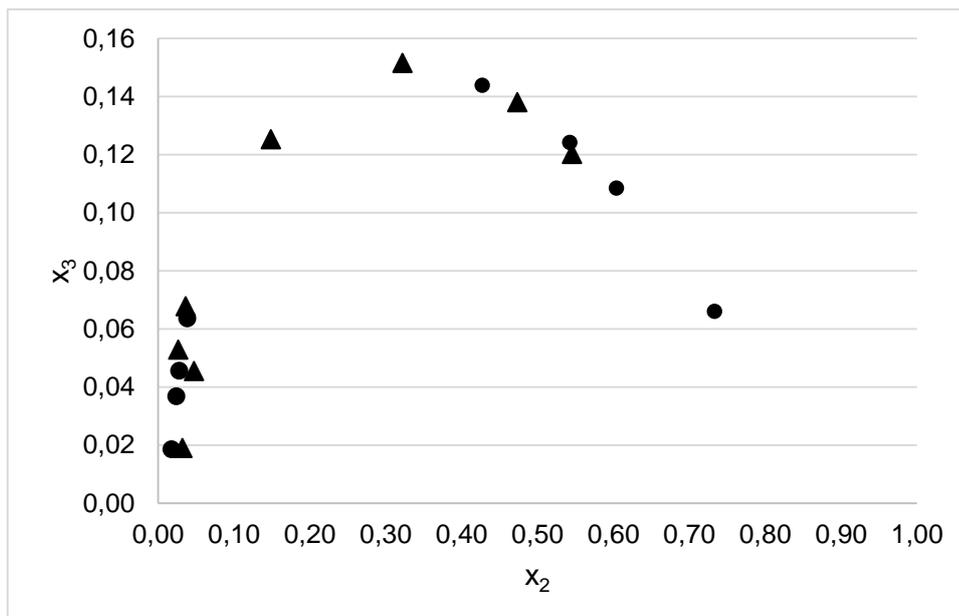


Figura 10 - Diagrama da curva binodal do sistema: água (1) + acetato de etila (2) + ácido acético (3) a 298,15 K: (●) dados de Sørensen e Arlt, (1980) e (▲) dados experimentais deste trabalho.

Percebe-se na Figura 11 a validade dos pontos de mistura, indicando o alcance do objetivo de treinamento da visualização de equilíbrio de fases.

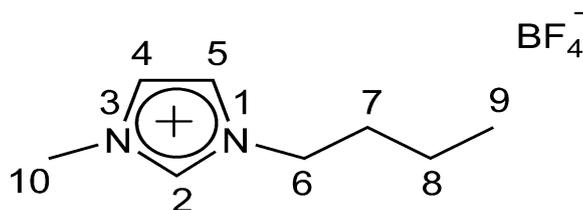
Após o treinamento de visualização, iniciou-se testes de solubilidade entre glicerol e LIs. Os LIs que tinham disponíveis no laboratório LDPQ eram BMIM.Cl: cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, BMIM.BF₄: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio) e BMIM.NTf₂: bis(trifluormetanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio. O BMIM.Cl se mostrou totalmente solúvel ao glicerol, o que não era desejado para a realização dos experimentos, enquanto os LIs BMIM.BF₄ e BMIM.NTf₂ não. Optou-se em trabalhar primeiramente com o BMIM.BF₄ e posteriormente iria trabalhar com o BMIM.NTf₂.

Foram realizados testes com o sistema: glicerol e BMIM.BF₄, os testes realizados não apresentaram um bom comportamento. Na seção 5.3 (“Dados de solubilidade”) serão apresentados os resultados obtidos. O BMIM.BF₄ que foi utilizado nos testes iniciais havia sido preparado por outros estudantes do grupo de pesquisa do laboratório LDPQ aproximadamente 1 ano. Portanto, é possível que tenha sido contaminado e/ou que absorveu água do ambiente, o que não seria adequado para prosseguir com os experimentos. Então, optou-se por realizar a síntese para um novo BMIM.BF₄ e antes do BMIM.BF₄ sintetizado ser utilizado em qualquer experimento seria deixado sob vácuo por no mínimo 2 horas.

5.2 Caracterização do Líquido Iônico

Após a síntese do BMIM.BF₄, fez-se a caracterização do mesmo por meio de RMN para confirmar a pureza e elucidar a estrutura química do líquido viscoso que apresenta a cor amarelo. Na seção de Anexo encontram-se os espectros de RMN de ¹H e ¹³C da amostra de BMIM.BF₄.

As atribuições dos deslocamentos químicos, o tipo de sinal e as seguintes correlações dos hidrogênios e carbonos, estão representados no esquema 3.



Esquema 3 – Análise de RMN do BMIM.BF₄.

¹H RMN δ: 0,96 (t, 3H, H₉); 1,38 (m, 2H, H₈); 1,63 (m, 2H, H₇); 3,96 (s, 3H, H₁₀); 4,19 (t, 2H, H₆); 7,29 (m, 1H, H₄); 7,33 (m, 1H, H₅); 8,83 (s, 1H, H₂).

¹³C RMN δ: 13,3 (C₉); 19,4 (C₈); 31,9 (C₇); 36,3 (C₁₀); 49,9 (C₆); 122,4 (C₄); 123,7 (C₅); 136,6 (C₂).

Os hidrogênios do anel imidazol são mais desblindados do que os demais hidrogênios da estrutura, assim o sinal de simpleto em 8,83 ppm é atribuído ao hidrogênio metino (HC) localizado entre os átomos de nitrogênio e os multipletos em 7,33 e 7,29 ppm caracterizam os hidrogênios do grupo (–NCHCHN–). O simpleto em 3,96 ppm é atribuído ao grupo metila ligado ao nitrogênio, enquanto, o grupo metileno, ligado ao outro nitrogênio, apresenta um sinal de tripleto em 4,19 ppm. Os sinais em 1,63 e 1,38 ppm são atribuídos aos grupos metilenos ligados na cadeia carbônica e o tripleto em 0,96 ppm refere-se ao grupo metila.

O espectro de RMN ¹³C apresenta sinais característicos de carbonos em cadeias alifáticas localizados na região entre 13,3 a 31,9 ppm. Os picos entre 122,4 – 136,6 ppm são referentes aos átomos de carbono do anel imidazol e a presença dos átomos de carbono ligado aos nitrogênios do anel é comprovada pelos picos em 36,3 e 49,9 ppm.

Estes dados espectroscópicos assemelham-se aos encontrados em trabalhos da literatura aberta para o BMIM.BF₄ (Suarez *et al.*, 1998; Min *et al.*, 2006; Moreno *et al.*, 2008; Vieira, 2015). Demonstrando que a técnica escolhida foi capaz de garantir a elucidação da estrutura química do LI obtido. Nota-se que os dados espectroscópicos encontrados na literatura foram realizados em um espectrômetro que opera numa frequência de 300MHz. Enquanto que o espectrômetro utilizado para verificar os dados deste trabalho opera numa frequência de 600MHz, garantindo uma maior confiabilidade nas análises realizadas.

Outro teste muito simples foi realizado para verificar se havia íons Cl⁻ no BMIM.BF₄. Visto que, na primeira etapa da síntese do BMIM.BF₄, forma-se o BMIM.Cl. Preparou-se uma solução de nitrato de prata (AgNO₃) e depois adicionou uma quantidade de BMIM.BF₄. Se houvesse uma reação entre o BMIM.BF₄ e AgNO₃ teria como produto de reação o cloreto de prata (AgCl) que iria precipitar na solução apresentando uma coloração branca. Este comportamento não foi observado, comprovando a ausência de íons Cl⁻ no BMIM.BF₄.

5.3 Dados de Solubilidade

Foi realizada a obtenção da curva de solubilidade por gotejamento, para alcançar as informações preliminares da região de separação para o sistema. A Figura 11 e 12 apresentam o diagrama de temperatura *versus* fração mássica (*T vs w*) de solubilidade do sistema contendo glicerol e BMIM.BF₄. Os primeiros experimentos contendo essa mistura foram conduzidos em diferentes temperaturas (283,15K a 343,15K) para conhecer a solubilidade mútua da mistura.

Na Figura 11 nota-se um comportamento incomum. Para as temperaturas de 283,15K e 343,15K, a visualização da mistura no tubo apresentou um certo obstáculo, pois a célula de vidro ficou embaçada e foi necessário limpá-la para poder observar a transição da fase heterogênea para fase homogênea.

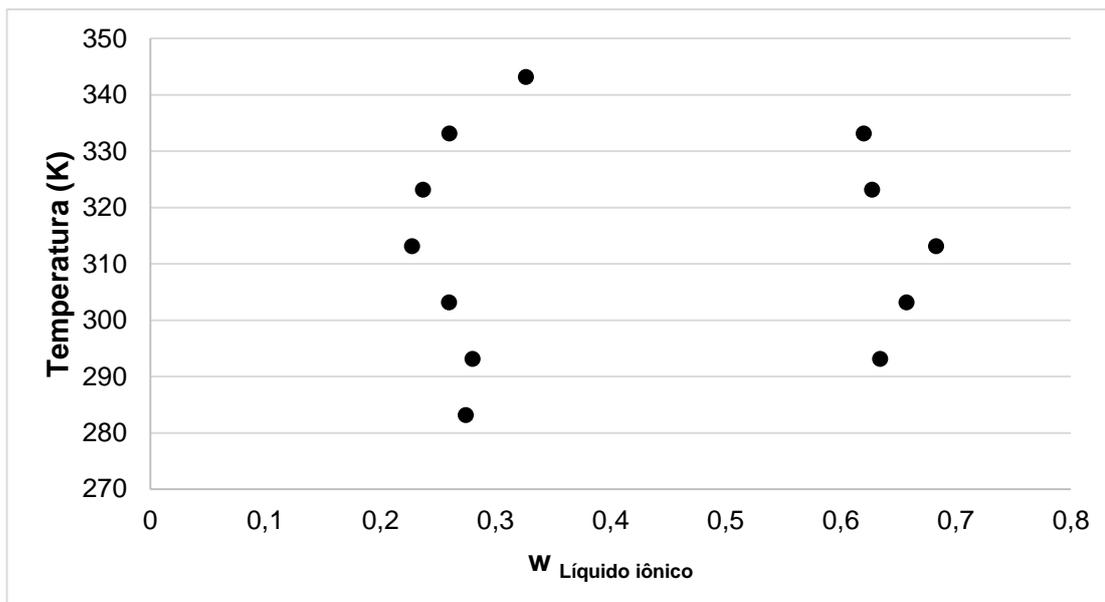


Figura 11 - Primeiro teste de solubilidade do sistema glicerol e BMIM.BF₄.

Após a síntese do novo BMIM.BF₄, refez-se os experimentos da curva de solubilidade pelo mesmo método de gotejamento. Estes experimentos foram efetuados nas temperaturas de 293,15 K; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K e 333,15 K. Pode ser observado no diagrama (Figura 12) que, com o aumento da temperatura a região bifásica do sistema diminui, conseqüentemente, a solubilidade mútua do sistema aumenta.

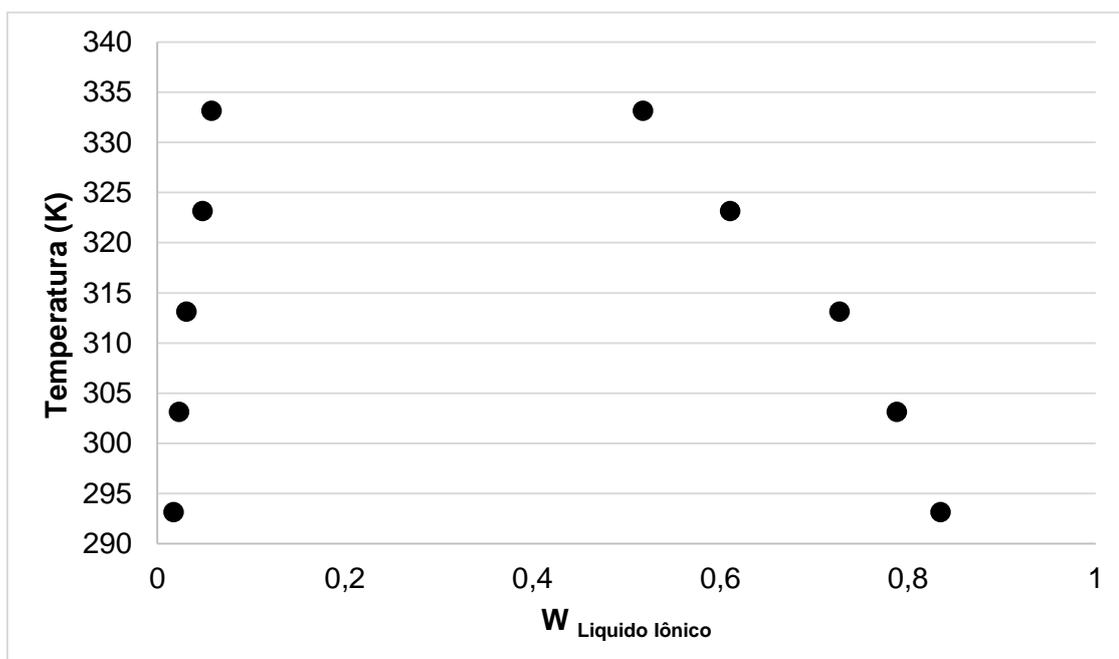


Figura 12 - Solubilidade do sistema glicerol e BMIM.BF₄.

Este mesmo comportamento é observado no estudo de Trindade *et al.* (2010) para o sistema $[C_{2mim}][NTf_2]$ + glicerol e $[C_{10mim}][NTf_2]$ + glicerol. Nestes sistemas, os autores comprovaram que o glicerol é mais solúvel no $[C_{2mim}][NTf_2]$ do que no $[C_{10mim}][NTf_2]$ e também relacionam o efeito de solubilidade ao tamanho da cadeia dos LIs.

Esse sistema apresenta um comportamento de temperatura crítica superior de solução (TCSS). Este mesmo comportamento foi observado no estudo realizado por Rebelo *et al.* (2004), onde o sistema analisado foi composto por BMIM. BF_4 e água. Crosthwaite *et al.* (2004) analisaram sistemas contendo diferentes álcoois (1-butanol, 2-butanol, isobutanol e t-butanol) e LIs de base imidazólio, inclusive o BMIM. BF_4 , e observaram o mesmo comportamento de TCSS e concluíram que há uma baixa solubilidade da fase rica em LI nos álcoois e uma alta solubilidade dos álcoois na fase rica em LI.

No trabalho realizado por Freire *et al.* (2007) foi analisado a solubilidade mútua de alguns LIs, entre eles o BMIM. BF_4 e a água. O estudo mostra a solubilidade mútua dos LIs com a água, relacionando como o cátion ou o ânion do LI pode afetar a solubilidade. Constatou-se que a solubilidade na fase rica em LI é menor quando o ânion é o $[BF_4]^-$, em relação aos outros ânions.

O sistema com glicerol e o BMIM. BF_4 apresentou um comportamento semelhante aos sistemas estudados pelos autores citados. As temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K foram escolhidas para serem trabalhadas nas etapas posteriores.

5.4 Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol + BMIM. BF_4 + água.

A partir dos resultados da solubilidade do sistema glicerol e BMIM. BF_4 , foram realizados os experimentos para se obter a curva binodal com o intuito de distinguir a região monofásica da região bifásica do sistema em determinadas temperaturas. Nesta etapa do experimento, além do uso do glicerol e BMIM. BF_4 , adicionou-se água no sistema.

As tabelas 4, 5 e 6 apresentam as frações mássicas dos componentes nas fases rica em glicerol e rica em BMIM.BF₄ do sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) nas temperaturas de 293,15 K, 313,15 K, 333,15 K, respectivamente.

O diagrama de equilíbrio obtido é apresentado em coordenadas triangulares na Figura 13. Os dados da curva binodal do sistema está representado em frações mássicas do BMIM.BF₄ e da água nas temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K.

Tabela 4 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 293,15 K.

Amostra	Fase rica em glicerol			Fase rica em BMIM.BF ₄		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
1*	95,8572	4,1428	0,0000	7,4584	92,5416	0,0000
2	60,9608	7,0024	32,0368	5,7059	57,8710	36,4231
3	58,2034	8,0273	33,7693	5,6804	51,5475	42,7700
4	51,6858	8,6514	39,6628	6,0136	50,1323	43,8541
5	45,0130	9,1121	45,8749	7,0138	46,3415	46,6447
6	35,3709	12,4838	52,1453	7,4010	44,2121	48,3869
7	26,5731	14,8965	58,5304	10,1238	40,7628	49,1134
8	-	-	-	6,8580	36,3351	56,8069
9	-	-	-	8,8843	26,6872	64,4285
10	-	-	-	11,2066	21,8786	66,9148

1*: representa a solubilidade mútua do glicerol + BMIM.BF₄.

No diagrama de equilíbrio do sistema analisado, verifica-se o efeito da temperatura quanto à solubilidade do sistema ($T_3 = 333 \text{ K} > T_2 = 313 \text{ K} > T_1 = 293 \text{ K}$), ou seja, com o aumento da temperatura diminui-se a região bifásica do sistema. Este é o comportamento esperado para o estudo de equilíbrio líquido-líquido observando efeito de temperatura.

Tabela 5 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 313,15 K.

Amostra	Fase rica em glicerol			Fase rica em BMIM.BF ₄		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
1*	92,6965	7,3035	0,0000	13,2680	86,7320	0,0000
2	73,7259	8,6127	17,6614	12,3015	70,6330	17,0655
3	57,4096	14,3021	28,2883	16,2592	64,6570	19,0838
4	45,5632	19,4714	34,9654	19,3462	58,4289	22,2249
5	39,6688	26,9107	33,4205	22,2553	52,5650	25,1797
6	34,3995	34,5680	31,0325	25,6831	46,4480	27,8689
7	-	-	-	28,0145	42,6622	29,3233

1*: representa a solubilidade mútua do glicerol + BMIM.BF₄.

Tabela 6 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 333,15 K.

Amostra	Fase rica em glicerol			Fase rica em BMIM.BF ₄		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
1*	86,8862	13,1138	0,0000	27,5028	72,4972	0,0000
2	63,8230	17,0090	19,1680	26,7503	62,9397	10,3100
3	53,1180	23,1997	23,6823	29,4538	57,5508	12,9954
4	46,7436	30,7327	22,5237	33,1563	49,6183	17,2254
5	-	-	-	40,5494	40,0589	19,3918

1*: representa a solubilidade mútua do glicerol + BMIM.BF₄.

A influência significativa da temperatura em relação a região bifásica também foi observado por Cháfer *et al.* (2015), porém o sistema é composto por etanol, BMIM.NTf₂ e água e os autores trabalharam nas temperaturas de 283,15 K; 303,15 K e 323,15 K. Em outro trabalho de Cháfer *et al.* (2016) observa-se efeito da temperatura para o sistema contendo 1-propanol, EMIM.NTf₂ e água. Nas pesquisas de Najdanovic-Visak *et al.* (2003), verifica-se o mesmo comportamento para o sistema constituído por etanol, BMIM.PF₆ e água.

Observa-se também que o ponto crítico (*plait point*) do sistema estudado coincide em todas as temperaturas, com localização entre 0,2 e 0,3 de fração mássica do BMIM.BF₄ na mistura (eixo x).

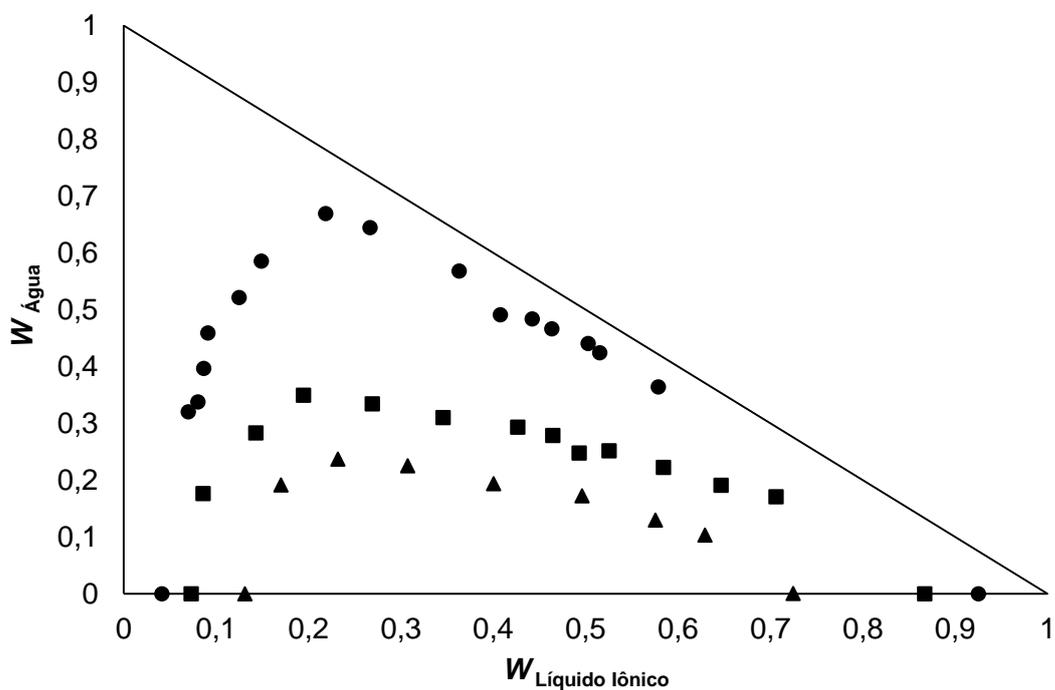


Figura 13 - Representação da curva binodal do sistema contendo glicerol, BMIM.BF₄ e água nas temperaturas de 293,15 K (●), 313,15 K (■) e 333,15 K (▲).

5.4.1 Linhas de amarração do sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água.

Como primeira etapa para a determinação das linhas de amarração, foi necessário testar os métodos cromatográficos para quantificação dos componentes disponíveis na literatura para o sistema estudado nesta dissertação. As Figuras 14 e 15 apresentam os cromatogramas típicos para o BMIM.BF₄ e para o glicerol, respectivamente.

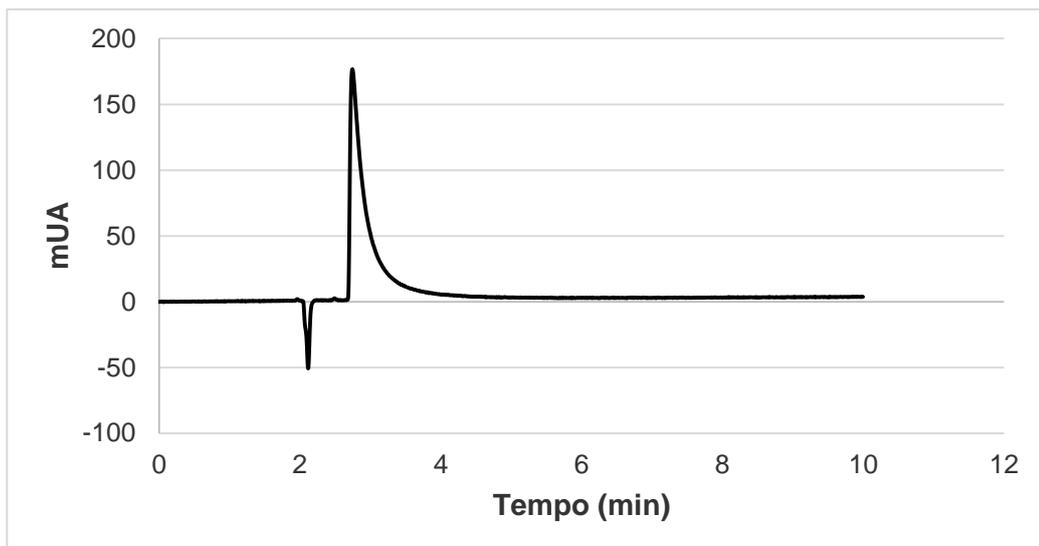


Figura 14 - Cromatograma típico para o BMIM.BF₄.

Foi observado que BMIM.BF₄ teve um tempo de retenção de aproximadamente 3 minutos. O pico se apresentou regular e fino. Não foi observado nenhum pico interferente até o tempo total da corrida.

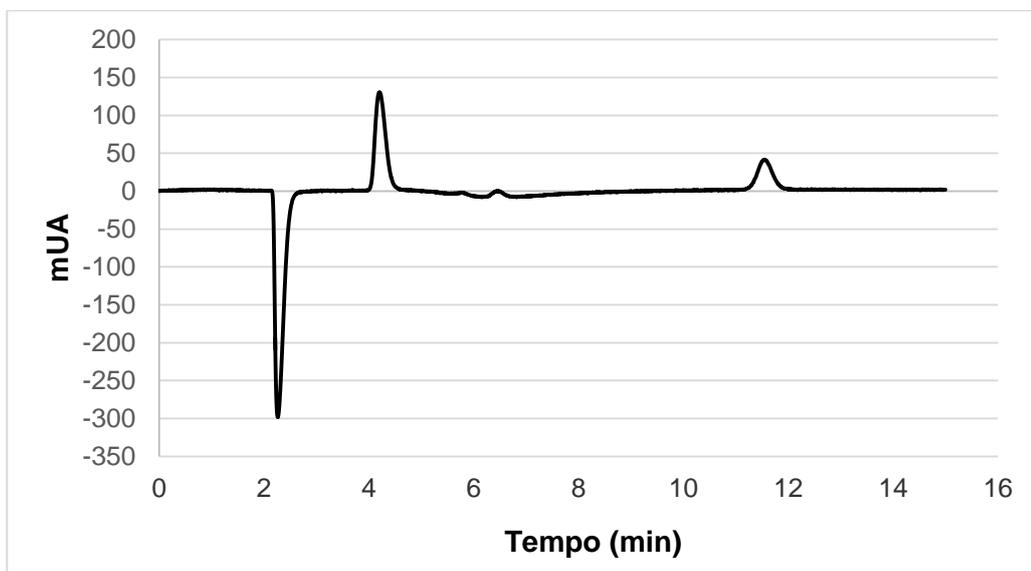


Figura 15 - Cromatograma típico para o glicerol.

Para o glicerol, foi observado um tempo de retenção de aproximadamente 4 minutos. O pico apresentou uma pequena cauda relativamente simétrica. Foi observado um sinal interferente no tempo de retenção de aproximadamente 6 minutos, entretanto o sinal não foi proporcional a concentração da solução. Considerando que a concentração dos componentes nas fases é alta (na ordem de

50 g/mL), podemos considerar os cromatogramas satisfatórios para determinação do equilíbrio de fases.

A Tabela 7 apresenta os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo glicerol, BMIM.BF₄ e água a 293,15 K. O diagrama (Figura 13) está representado na forma bidimensional com as frações mássicas de BMIM.BF₄ e água.

A Figura 16 apresenta uma foto dos vials logo após a retirada do banho, evidenciando a separação de fases. Note que a fase rica em LI possui coloração amarelada e a fase rica em glicerol é branco translúcido. Na temperatura de 293,15 K foi observada a inversão de fase devido a diferenças de densidade. Nos sistemas 1, 2 e 3 (Figura A), a fase glicerol é a mais densa e, portanto, fica na parte de baixo inferior do vial. Nos demais sistemas, a fase rica em LI é mais densa (Figura B), e ficando na parte inferior. Não foi possível observar tal comportamento nas demais temperaturas.

Tabela 7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 293,15 K.

Códigos	Pontos de mistura			Fase rica em glicerol			Fase rica em (BMIM.BF ₄)		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
TL1	50,09	49,91	0,00	82,97	1,57	15,46	1,47	89,65	8,88
TL2	45,67	45,56	8,77	46,48	6,39	47,13	1,38	77,20	21,42
TL3	40,05	39,56	20,39	56,98	6,89	36,13	4,47	74,16	21,37
TL4	35,11	35,11	29,78	45,73	9,20	45,07	2,20	69,50	28,30
TL5	30,21	30,20	39,59	35,45	11,71	52,84	1,29	61,06	37,65
TL6	25,18	24,81	50,01	13,68	15,02	71,30	2,85	66,34	30,81

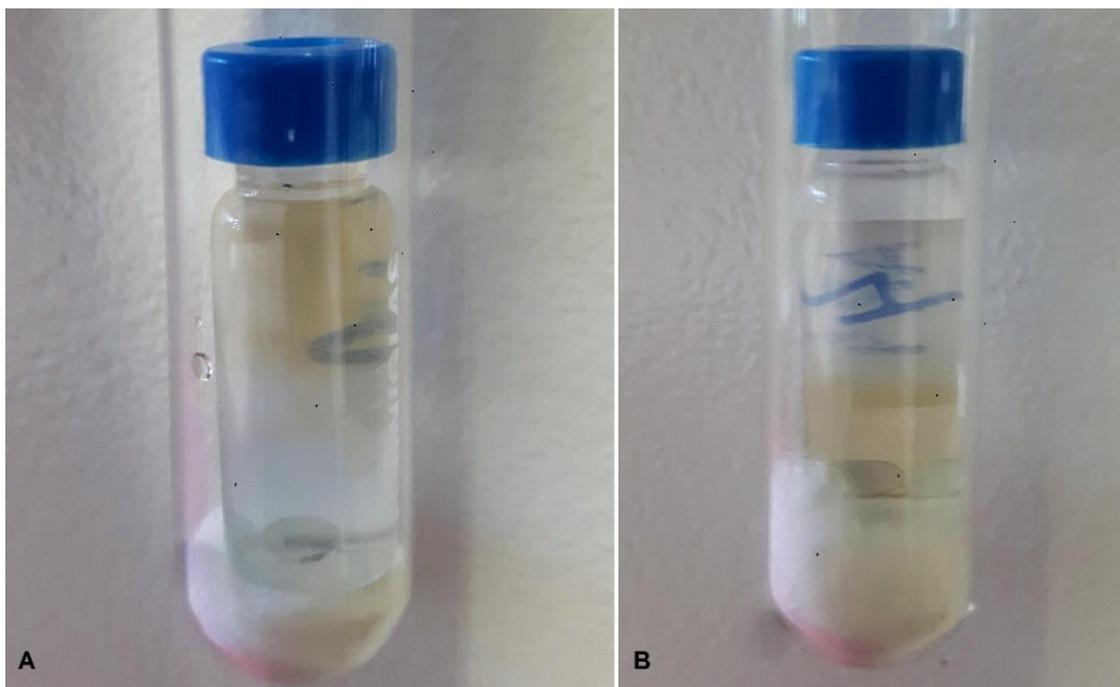


Figura 16 - Demonstração da inversão de fases do sistema na temperatura de 293,15 K.

Observa-se na Figura 17 que todas as linhas de amarração possuem inclinação favorável à fase rica em glicerol, indicando que a extração com o LI não foi positiva. Espera-se que as linhas de amarração passem pelos pontos de mistura original, não cruzem com as demais linhas de amarração e não ultrapassem a curva binodal. Tal comportamento não pode ser observado pois as linhas de amarração não passam pelos pontos de mistura e extrapolam a curva binodal. As linhas de amarração TL 3 e TL 4 passam por pontos de mistura, porém não aos originais correspondentes.

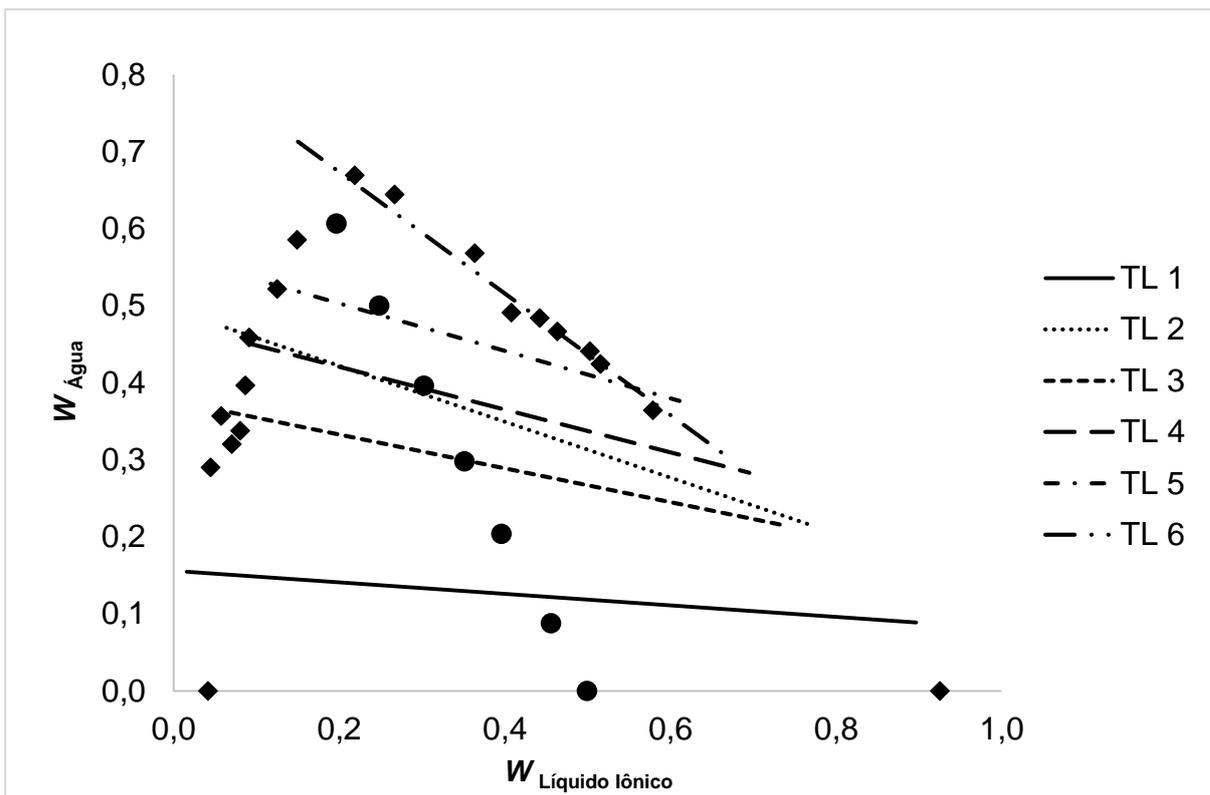


Figura 17 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol + BMIM.BF₄ + água a 293,15 K, apresentado em diagrama bidimensional: (●) pontos de mistura; (◆) curva binodal e (TL) corresponde as linhas de amarração.

Reflexo de tais observações visuais são os impactos no balanço de massa global e de cada componente, apresentados nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. Notam-se erros consideráveis, evidenciando que a quantificação dos componentes nas fases via cromatografia para a determinação das linhas de amarração não foi satisfeita para este sistema na temperatura de 293,15 K. O maior desvio observado foi para a água. Infere-se que o LI e o glicerol presentes nas fases, ao longo da montagem da célula (composição global/ponto de mistura) e do período de estabilização da interface de equilíbrio, possam ter absorvido água do ambiente. Sendo assim, tal massa não foi contabilizada no ponto de mistura original, acarretando na não previsão do deslocamento deste ponto para o aumento da concentração de água na composição global do sistema.

Tabela 8 - Desvios de balança de massa global das fases em equilíbrio para o sistema de glicerol + BMIM.BF₄ + água a 293,15 K.

Códigos	Massa FLI calculada	Massa FG calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	1,4197	1,3392	2,7589	2,5153	9,68
TL2	1,1694	1,1683	2,3376	2,4767	5,61
TL3	1,3709	1,0861	2,4570	2,4233	1,39
TL4	1,3983	0,9046	2,3030	2,3561	2,26
TL5	1,4392	0,7259	2,1651	2,2809	5,08
TL6	1,4687	0,4811	1,9498	2,2480	13,26
				Média	6,2144

Tabela 9 - Desvios no balanço de massa por componente para o sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água a 293,15 K.

Códigos	Desvio relativo médio (%)		
	Glicerol	BMIM.BF ₄	Água
TL1	4,9631	2,5818	0,0000
TL2	50,5212	13,4618	268,9562
TL3	14,5080	6,1316	47,2204
TL4	20,2910	8,4520	26,3166
TL5	24,5902	11,1833	14,4717
TL6	62,0786	3,2179	6,3271
Média	29,4920	7,5047	72,6584

Os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo glicerol, BMIM.BF₄ e água a 313,15 K estão dispostos na Tabela 10 e representados na Figura 18. Para este sistema, as linhas de amarração também ultrapassam a curva binodal, exceto TL2 e TL4. Observa-se que pela inclinação da TL5 há um erro grande, indicando que a amostra pode ter absorvido muita água ou houve uma falha na determinação analítica. Este tipo de inclinação não faz sentido, pois extrapola totalmente a curva binodal e apresenta um altíssimo conteúdo de água na fase rica em glicerol. As linhas de amarração não seguem um padrão de inclinação e não passam pelo seu respectivo ponto de mistura. Nota-se que as linhas de amarração TL1 e TL2 possuem uma inclinação favorável a fase rica em LI. Enquanto as demais linhas de amarração (TL3 e TL4) apresentam uma inclinação favorável a fase rica em glicerol. Portanto, há a necessidade de confirmar o comportamento das linhas de amarração.

Tabela 10 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 313,15 K.

Códigos	Pontos de mistura			Fase rica em glicerol			Fase rica em BMIM.BF ₄		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
TL1	50,54	49,46	0,00	86,03	2,92	11,05	6,39	80,20	13,41
TL2	50,79	45,56	3,65	82,45	8,26	9,29	10,51	76,47	13,02
TL3	49,12	40,05	10,04	64,65	8,39	26,96	9,87	80,26	9,87
TL4	49,81	32,26	17,93	64,30	12,28	23,42	18,98	61,97	19,05
TL5	49,81	25,29	24,90	30,01	14,29	55,70	51,04	27,41	21,55

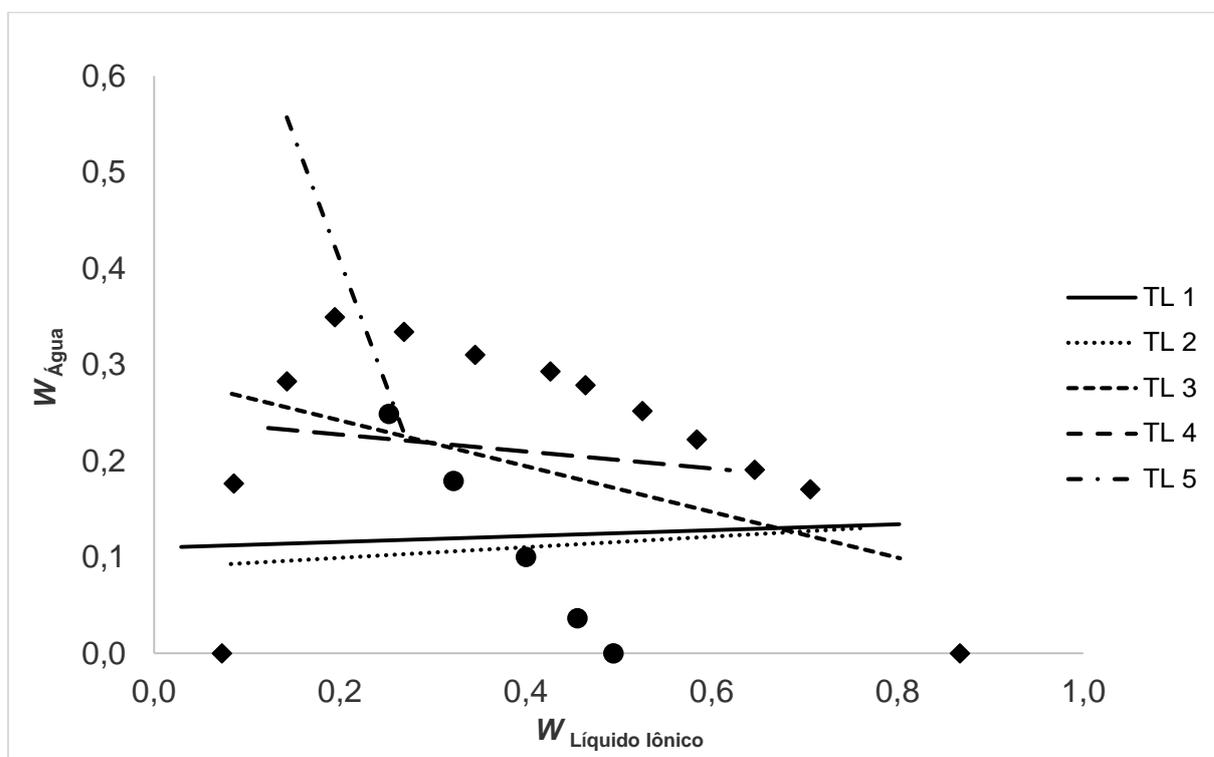


Figura 18 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol + LI + água a 313,15 K, apresentado em diagrama bidimensional: (●) pontos de mistura; (◆) curva binodal e (TL) corresponde as linhas de amarração.

Nas Tabelas 11 e 12 estão apresentados os dados de balanço de massa global e de cada componente. Para esta temperatura os desvios do balanço de massa global são menores do que os desvios apresentados na temperatura de 293,15 K. Em relação ao desvio de cada componente, tanto o glicerol como o BMIM.BF₄ apresentam desvios baixos, enquanto a água apresenta um desvio expressivo.

Tabela 11 - Desvios de balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema de glicerol +BMIM.BF₄ + água a 313,15 K.

Códigos	Massa FLI calculada	Massa FG calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	1,3033	1,4159	2,7192	2,4788	9,70
TL2	1,3352	1,2871	2,6223	2,4718	6,09
TL3	1,5947	1,0577	2,6524	2,5052	5,88
TL4	1,5790	0,9335	2,5125	2,4627	2,02
TL5	0,2323	2,1906	2,4230	2,4116	0,47
				Média	4,8312

Tabela 12 – Desvios no balanço de massa por componente para o sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água a 313,15 K.

Códigos	Desvio relativo médio (%)		
	Glicerol	BMIM.BF ₄	Água
TL1	3,2819	4,2859	0,0000
TL2	1,5492	2,8022	223,6653
TL3	9,2091	2,0503	112,5363
TL4	2,7964	2,7693	24,0411
TL5	1,0876	3,8942	0,1490
Média	3,5848	3,1604	90,0980

Na Tabela 13 encontram-se os dados de equilíbrio líquido-líquido correspondentes ao sistema a 333,15 K, e na Figura 19 a representação gráfica dos respectivos dados. Após a retirada dos vials do banho durante o período de 12 horas para a coleta de fases e posterior quantificação dos componentes nas mesmas, observou-se que o septo da tampa do vial estava inchado indicando um aumento de pressão. Porém, isso não foi constatado nas temperaturas anteriores. Ou seja, em temperatura mais altas demonstra-se um aumento de pressão dentro do vial.

Verifica-se que a quantificação dos componentes das fases que compõem as linhas de amarração não foi possível. Todas as linhas de amarração ultrapassam a curva binodal e não seguem uma tendência. Apenas a TL2 passa pelo ponto de mistura, mas não corresponde ao seu original. As linhas de amarração se cruzam apresentando um comportamento anormal que não faz sentido físico nenhum.

Tabela 13 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 333,15 K.

Códigos	Pontos de mistura			Fase rica em glicerol			Fase rica em BMIM.BF ₄		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
TL1	49,75	50,35	0,00	84,25	5,86	9,89	5,67	76,08	18,25
TL2	50,17	45,10	4,73	83,20	10,61	6,19	11,33	73,06	15,61
TL3	52,63	37,13	10,24	67,48	10,84	21,68	14,30	74,99	10,71
TL4	52,74	31,80	15,46	63,48	12,40	24,12	17,25	71,30	11,45
TL5	54,71	27,13	18,16	63,75	12,31	23,94	23,91	74,93	1,16

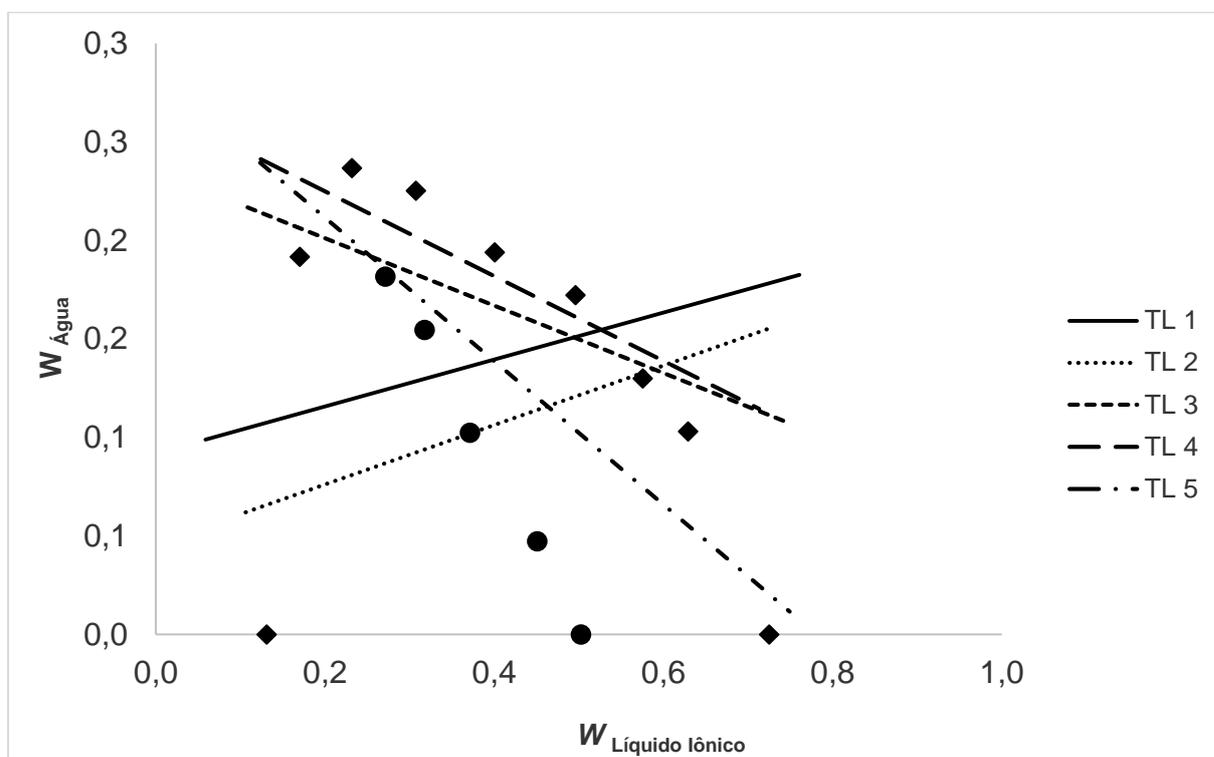


Figura 19 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol + BMIM.BF₄ + água a 313,15 K, apresentado em diagrama bidimensional: (●) pontos de mistura; (◆) curva binodal e (TL) corresponde as linhas de amarração.

Apesar das linhas de amarração apresentarem um desordenamento, em relação ao balanço de massa global e de cada componente (Tabelas 14 e 15) não apresentam desvios tão consideráveis como nas outras temperaturas estudadas anteriormente.

Tabela 14 - Desvios do balanço de massa global para o sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água a 333,15 K.

Códigos	Massa FLI calculada	Massa FG calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	1,3489	1,4458	2,7946	2,5299	1,05E+01
TL2	1,3248	1,3089	2,6337	2,5084	4,99
TL3	1,6413	0,9717	2,6129	2,4883	5,01
TL4	1,7583	0,7793	2,5376	2,4632	3,02
TL5	1,8745	0,5792	2,4537	2,4456	0,33
				Média	4,7640

Tabela 15 – Desvios no balanço de massa por componente para o sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água a 333,15 K.

Códigos	Desvio relativo médio (%)		
	Glicerol	BMIM.BF ₄	Água
TL1	3,1931	7,2620	0,0000
TL2	0,6359	3,0576	141,2161
TL3	4,8276	1,8560	80,4908
TL4	3,7331	1,2068	34,7686
TL5	0,3303	0,1739	2,5610
Média	2,5440	2,7113	64,7591

Portanto, verifica-se erros consideráveis em todas as temperaturas. De tal forma, acredita-se que uma possível explicação para esta observação, é que a mistura contendo glicerol, BMIM.BF₄ e água absorveu água da vizinhança (ambiente), provavelmente durante o processo de pesagem dos pontos de mistura. Sabe-se que o glicerol é composto higroscópico bem como o BMIM.BF₄, então é notável que estes componentes absorvem água do ambiente e acabam interferindo negativamente nos resultados acarretando na subestimação do componente no sistema.

5.5 Modelagem

Nesta seção serão apresentados apenas os resultados da modelagem termodinâmica do sistema: glicerol + BMIM.BF₄ + água para os dados experimentais de solubilidade e curva binodal.

Na Tabela 16 encontram-se os parâmetros de interação binário do modelo NRTL ajustados para o sistema glicerol e BMIM.BF₄, utilizando os dados experimentais de solubilidade, para as diferentes temperaturas estudadas.

Tabela 16 - Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados de equilíbrio dos sistemas compostos por glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) considerando dependência com a temperatura de estudo.

Par ij	A_{ij} / K	A_{ji} / K
12	$3,0861(T)+196,253$	$-7,61079(T)+2369,66$

Na tabela 17 estão apresentados os desvios relativos médios dos componentes glicerol e BMIM.BF₄ em relação aos dados experimentais de solubilidade.

Tabela 17 - Desvios médios de solubilidade por componentes do sistema glicerol e BMIM.BF₄, calculadas por meio do modelo NRTL.

Códigos	Desvio relativo médio	
	Glicerol	BMIM.BF ₄
1	0,4246	2,3529
2	0,4517	0,4167
3	0,0310	0,9677
4	0,0102	8,9583
5	0,0407	6,8966
6	2,4242	2,6923
7	2,8571	2,2951
8	5,0909	1,9310
9	3,5897	0,6329
10	2,9167	0,4790
Média	1,7837	2,7623

Analisando os dados da Tabela 17 e a Figura 20 verifica-se uma boa predição em baixas concentrações de BMIM.BF₄, enquanto que concentrações maiores de BMIM.BF₄, apresentam pequenos desvios. Portanto, os parâmetros estimados por meio do modelo NRTL são capazes de descrever bem o comportamento de solubilidade, não apresentando desvios expressivo.

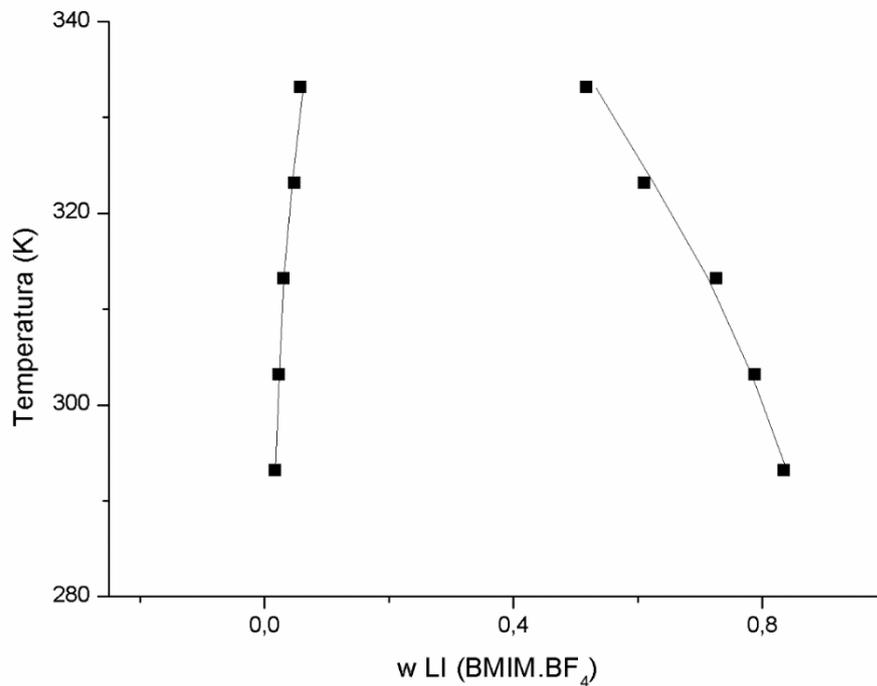


Figura 20 - Solubilidade do sistema glicerol e LI. (■) dados experimentais, (—) modelo NRTL.

A Tabela 18 apresenta os parâmetros de interação binário do modelo NRTL ajustados para o sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água, para as diferentes temperaturas estudadas.

Tabela 18 - Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados de equilíbrio dos sistemas compostos por glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) considerando dependência com a temperatura de estudo.

Temperatura / K	Par ij	A_{ij} / K	A_{ji} / K
293,15	12	1085,7310	-636,5837
	13	-2005,3719	153,8830
	23	2345,5603	6670,6075
313,15	12	795,7073	-369,4298
	13	-627,0502	262,3815
	23	1525,7225	1860,3683
333,15	12	1113,2407	2132,6805
	13	758,3918	2019,0589
	23	2936,6888	-156,8430

Nas Tabelas 19, 20, 21 são representados, respectivamente, os desvios médios dos componentes nas fases determinadas experimentalmente pelo método *cloud point* e ajustadas por meio do modelo NRTL em cada temperatura. Na Figura 21 está representado os desvios de cada componente nas temperaturas estudadas no diagrama Estimado vs Experimental. Nas Figuras 22, 23 e 24 estão representados os diagramas ternários para os sistemas contendo glicerol, LI e água para as temperaturas de 293,15 K, 313,15 K e 333,15 K respectivamente.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 19 nota-se que a água é o componente que apresenta o maior desvio, enquanto que o BMIM.BF₄ é o componente que apresenta menor desvio. Analisando o diagrama Estimado vs Experimental (Figura 21) conclui-se que para o BMIM.BF₄ foi alcançada uma boa predição, pois seus pontos estão bem distribuídos próximos a diagonal.

Tabela 19 - Desvios médios por componentes do sistema glicerol, BMIM.BF₄ e água a 293,15K, calculadas por meio do modelo NRTL.

Códigos	Desvio relativo médio (%)		
	Glicerol	BMIM.BF ₄	Água
1	3,7037	8,3333	0,0000
2	5,7143	2,1429	10,9375
3	7,7778	5,6250	5,2941
4	5,1923	11,6279	4,5000
5	3,9655	3,4066	8,5106
6	5,7377	2,8800	4,8077
7	0,4167	1,3423	2,4138
8	12,3894	4,8780	0,0000
9	21,0526	0,6818	8,0556
10	3,3058	8,6957	16,2791
11	4,2857	1,2000	18,1818
12	8,1081	2,8846	7,2340
13	10,6667	6,8966	16,6667
14	0,9901	0,8696	4,0816
Média	6,6647	4,3903	7,6402

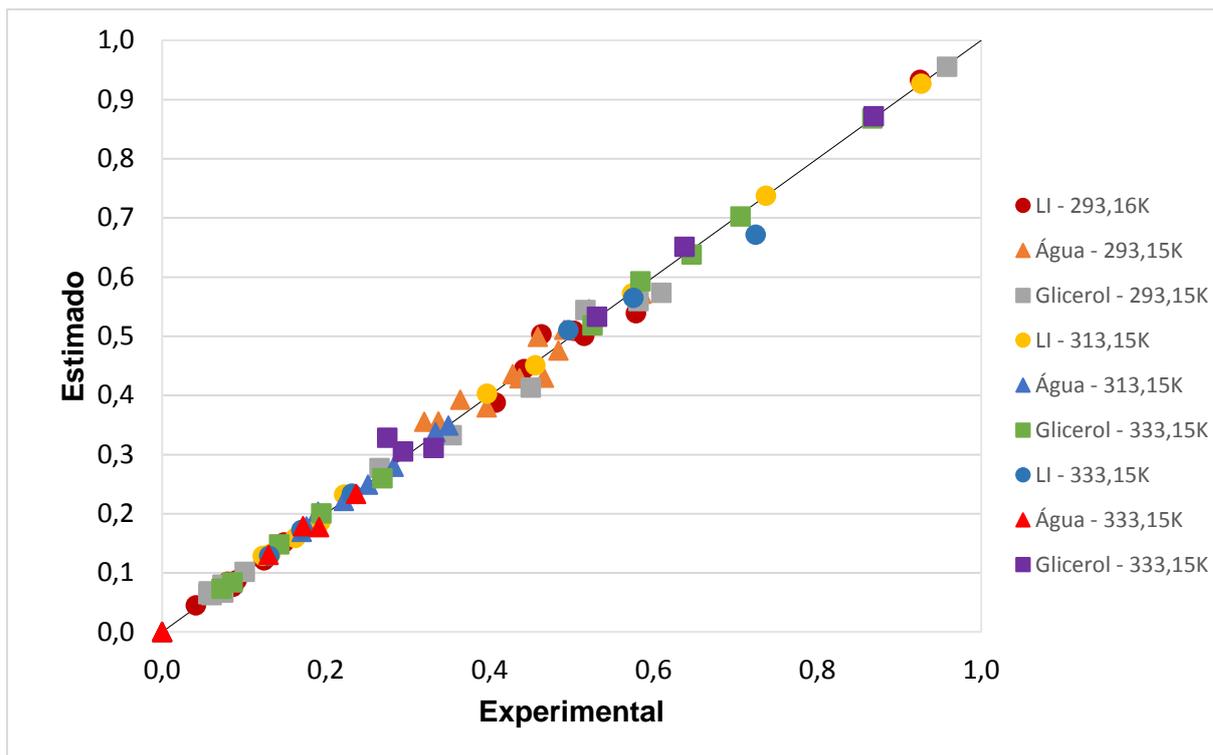


Figura 21 - Diagrama de composição das fases estimada versus experimental para o sistema ternário glicerol + BMIM.BF₄ + água em diferentes temperaturas.

Os pontos que se encontram em uma baixa concentração de BMIM.BF₄ não estão bem distribuídos como na região onde os pontos estão em uma concentração mais alta de BMIM.BF₄. O glicerol apresenta uma melhor distribuição de pontos na fase rica em glicerol, sendo que na fase rica em BMIM.BF₄ o glicerol apresenta maior desvio. Para a água, tanto na fase rica em glicerol, como na fase rica em BMIM.BF₄ os pontos estão acima da diagonal, ou seja, os dados estimados são maiores que os dados experimentais. De uma forma geral, todos os componentes estão melhores distribuídos numa faixa de concentração de 0,30 a 0,60. Pode ser observado na Figura 22 que o sistema não apresenta um desvio muito grande quando predito pelo modelo NRTL.

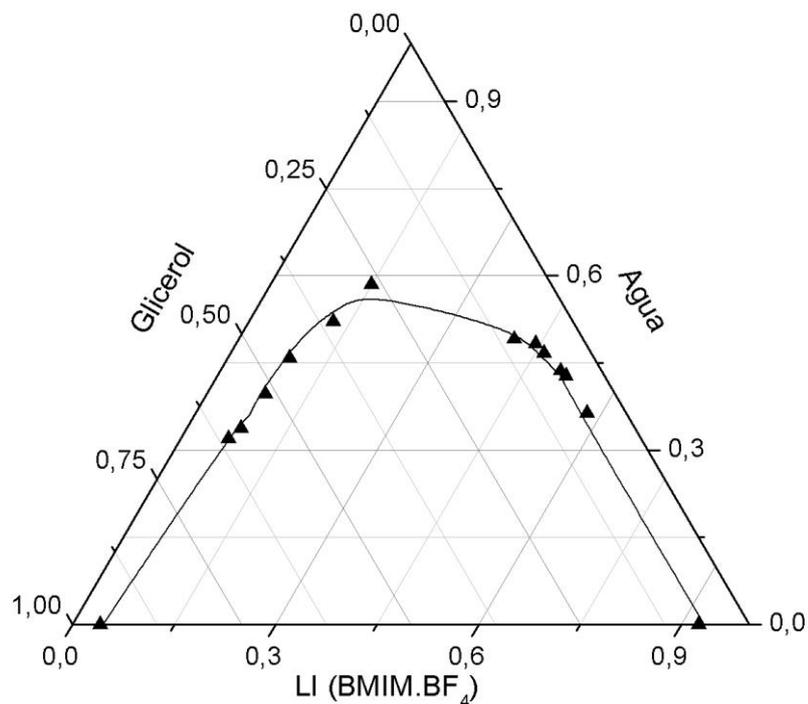


Figura 22 - Diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água a 293,15 K. (▲) dados experimentais, (—) modelo NRTL.

Observa-se na Tabela 20 que os desvios relativos de todos os componentes são consideravelmente baixos. Na Figura 23 nota-se uma excelente predição do comportamento dos dados experimentais pelo modelo NRTL. Para todos os componentes, os pontos em ambas as fases estão bem distribuídos, próximos ou em cima da diagonal, indicando que os dados estimados a partir dos parâmetros do modelo NRTL se aproximam dos experimentais. De acordo com diagrama Estimado vs Experimental (Figura 21) na fase rica em glicerol os componentes apresentam um desvio maior em pequenas concentrações e na fase rica em BMIM.BF₄ este comportamento não é observado.

Tabela 20 - Desvios médios por componentes do sistema glicerol, BMIM.BF₄ e água a 313,15K, calculadas por meio do modelo NRTL.

Códigos	Desvio relativo médio (%)		
	Glicerol	BMIM.BF ₄	Água
1	0,1333	1,5000	0,0000
2	2,3529	1,0870	1,1111
3	3,7931	0,2982	1,2500
4	3,0769	0,0135	1,0294
5	3,5185	0,0215	0,2857
6	1,4423	4,4898	0,0000
7	1,4655	0,3774	1,0588
8	1,2969	2,4615	6,1000
9	0,5429	3,9896	0,2273
10	0,0575	4,4944	1,0000
Média	1,7680	1,8733	1,3403

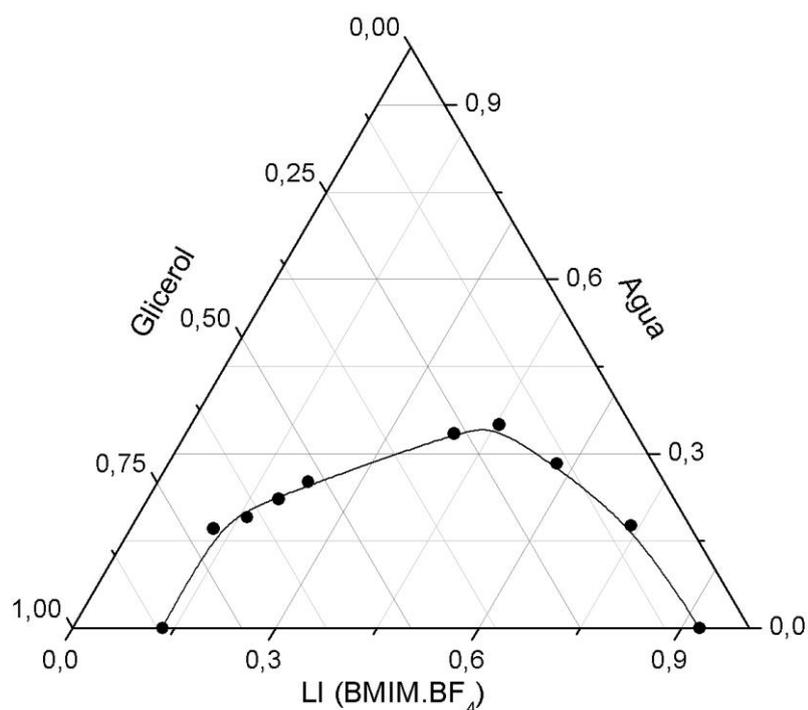


Figura 23 - Diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água a 313,15 K. (●) dados experimentais, (—) modelo NRTL.

Verifica-se na Tabela 21 que o componente que apresenta maior desvio é o glicerol, enquanto que o BMIM.BF₄ e a água apresentam menores desvios. Observa-se na Figura 24 que na fase rica em glicerol a predição dos pontos é bem melhor que na fase rica em BMIM.BF₄. Os dados experimentais do glicerol e o BMIM.BF₄ na fase rica em BMIM.BF₄ estão acima do estimado, para a água este mesmo comportamento não foi observado. Percebe-se que em altas concentrações os componentes apresentam desvios relevantes, no entanto o modelo NRTL consegue descrever bem o comportamento do sistema.

Tabela 21 - Desvios médios Desvios médios por componentes do sistema glicerol, BMIM.BF₄ e água a 333,15K, calculadas por meio do modelo NRTL.

Códigos	Desvio relativo médio (%)		
	Glicerol	BMIM.BF ₄	Água
1	0,2830	1,9847	0
2	1,9688	1,1765	7,6563
3	0,2874	0,9462	1,5254
4	19,6364	2,8226	0
5	3,3898	1,7391	0,0769
6	6,0423	7,4483	3,8235
Média	5,2679	2,6862	2,1804

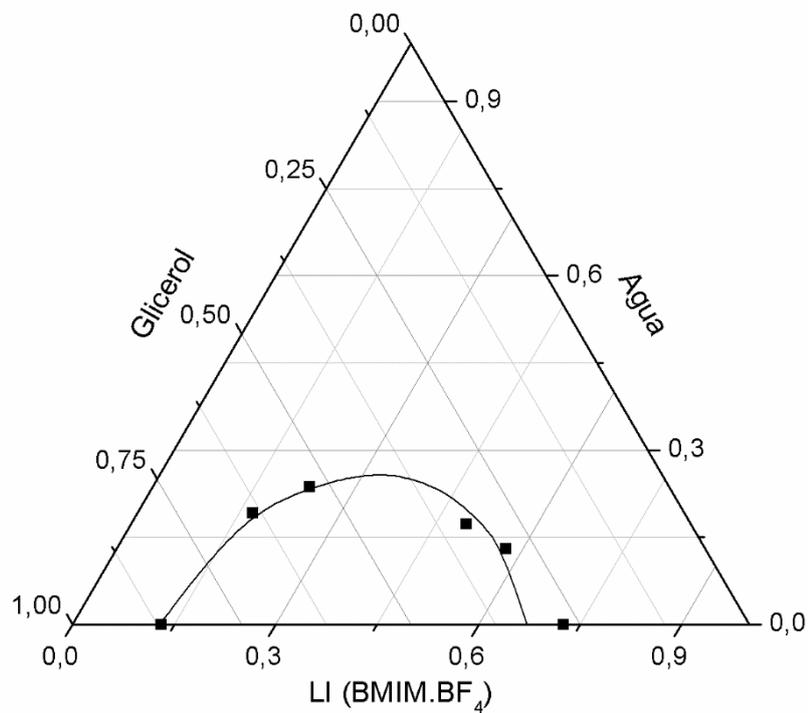


Figura 24 - Diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água a 333,15 K. (■) dados experimentais, (—) modelo NRTL.

Na Figura 25 está representado os dados experimentais do diagrama ternário para o sistema glicerol, BMIM.BF₄ e água nas temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K. Observa-se que o modelo NRTL prevê o comportamento da curva binodal, constatando que com o aumento da temperatura a região bifásica do sistema diminui.

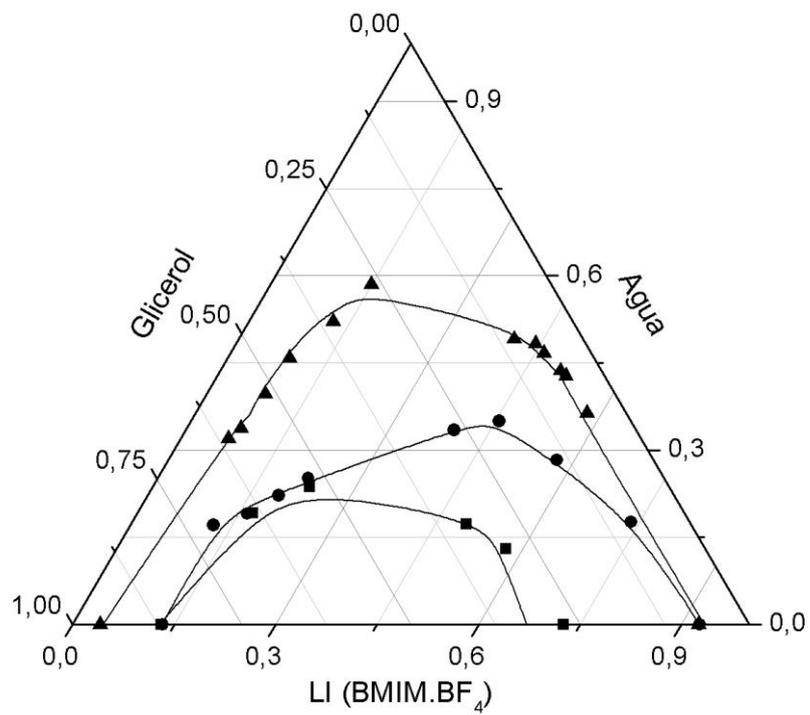


Figura 25 - Dados experimentais do diagrama ternário com a curva binodal do sistema glicerol + BMIM.BF₄ + água nas temperaturas de 239,15 K (▲), 313,15 K (●) 333,15 K. (■) e (—) modelo NRTL.

5 CONCLUSÕES

A técnica de síntese do BMIM.BF₄ foi satisfatória para a aplicação do líquido iônico como solvente.

O método *cloud point* permitiu apreciável qualidade na determinação do comportamento da curva de solubilidade e da curva binodal do sistema estudado, além de ser um método rápido, simples e não requerer nenhum tipo de análise.

A presença de água no sistema possibilita maior contato entre os demais componentes da mistura, como é notado através da solubilidade mútua entre o glicerol e o líquido iônico.

Observou-se através dos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo glicerol, BMIM.BF₄ e água, a separação de fase em todas as temperaturas (295,15 K; 313,15 K e 333,15 K) estudadas. Além da visualização do efeito da temperatura no equilíbrio.

Devido à alta absorção de água (na mistura) pelo ambiente, as composições dos componentes nas fases em equilíbrio que compõem as linhas de amarração apresentaram grandes desvios, por isso, não foi possível avaliar a composição do equilíbrio de fases e conhecer o comportamento do equilíbrio líquido-líquido do sistema.

O modelo NRTL foi capaz de correlacionar os dados com a utilização de dois parâmetros de interação binário ajustados, descrevendo bem o comportamento de solubilidade e da curva binodal. Nota-se nos dados de solubilidade que há uma ótima predição do sistema (glicerol e BMIM.BF₄) em baixas concentrações de BMIM.BF₄. As análises da curva binodal do sistema glicerol, BMIM.BF₄ e água demonstra que na temperatura de 313,15 K o modelo NRTL prevê melhor o comportamento dos dados experimentais do que nas outras temperaturas.

Sugestões para trabalho futuro

Reproduzir experimentalmente os dados das linhas de amarração para que apresentem desvios menores e sejam satisfatórios ao sistema estudado, permitindo assim conhecer a composição do equilíbrio de fases e analisar o comportamento do equilíbrio líquido-líquido do sistema. A absorção de água ambiente pelo sistema pode ser minimizado através da utilização de soluções estoques aquosas.

Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo diferentes tipos de líquidos iônicos para comparar qual seria mais eficaz, e analisar o comportamento dos líquidos iônicos nas misturas.

Utilizar o glicerol bruto no sistema e avaliar as diferenças quando se usa o glicerol purificado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/> >. Acesso em: Dezembro, 2017.

AGUIAR, R. S. D. S. Modelagem termodinâmica de equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos com modelos de composição local/contribuição de grupo e estruturas moleculares determinadas via química quântica. 2009.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2671-2686, 2012. ISSN 1364-0321.

BASSO, R. C.; DE ALMEIDA MEIRELLES, A. J.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol+ethanol+ethyl biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K=(298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 333, p. 55-62, 2012. ISSN 03783812.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. D. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. 2011.

BRANCO, L. C. LÍQUIDOS IÔNICOS: APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS. *Sociedade Portuguesa de Química*. 39 2015.

CHÁFER, A. et al. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria at different temperatures in water + 1-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide or 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ternary systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 429, p. 76-83, 2016. ISSN 03783812.

CHÁFER, A. et al. Liquid-Liquid Equilibria of Water+ Ethanol+ 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide Ternary System: Measurements and Correlation at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n. 8, p. 2426-2433, 2015. ISSN 0021-9568.

CONSTANTINESCU, D.; GMEHLING, J. R. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 6. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, n. 8, p. 2738-2748, 2016. ISSN 0021-9568.

CROSTHWAITE, J. M. et al. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 16, p. 5113-5119, 2004. ISSN 1520-6106.

DALMOLIN, I. A. L. Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo de farelo de arroz refinado/etanol anidro/água/hexano. 2009.

DE OLIVEIRA MARCIONILIO, S. M. et al. Influence of the current density on the electrochemical treatment of concentrated 1-butyl-3-methylimidazolium chloride solutions on diamond electrodes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 19, p. 19084-19095, 2016. ISSN 0944-1344.

DUPONT, J. et al. Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. *Organic Syntheses*, p. p. 236-p. 236, 2003. ISSN 0471264229.

- FREIRE, M. G. et al. Mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 45, p. 13082-13089, 2007. ISSN 1520-6106.
- FROTA JR, E. F. et al. Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 36, p. 23095-23106, 2017. ISSN 0360-3199.
- GU, Y.; JÉRÔME, F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 1127-1138, 2010.
- 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*, v. 371, p. 82-92, 2014. ISSN 0378-3812.
- HECTOR, T.; UHLIG, L.; GMEHLING, J. Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 338, p. 135-140, 2013. ISSN 0378-3812.
- JORGE, I. C. F. D. A. Equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel de Mamona-Etanol-Glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição das fases. 2011.
- LANZA, M. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanolise e glicerólise. 2008.
- LAUS, G. et al. Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications. *Lenzinger Berichte*, v. 84, p. 71-85, 2005.
- LOPES, A. P. et al. Purificação de glicerina residual obtida na produção de biodiesel a partir de óleos residuais. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 6, p. 1564-1582, 2014. ISSN 1984-6835.
- MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 C. *Fluid Phase Equilibria*, v. 112, n. 2, p. 273-289, 1995. ISSN 0378-3812.
- MIN, G.-H. et al. Synthesis and properties of ionic liquids: imidazolium tetrafluoroborates with unsaturated side chains. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 27, n. 6, p. 847-852, 2006. ISSN 0253-2964.
- MORENO, M. et al. Interaction of water with the model ionic liquid [bmim][BF₄]: Molecular dynamics simulations and comparison with NMR data. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 26, p. 7826-7836, 2008. ISSN 1089-5647.
- MOTA, C. J.; SILVA, C. X. D.; GONÇALVES, V. L. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- NAJDANOVIC-VISAK, V. et al. Pressure, isotope, and water co-solvent effects in liquid-liquid equilibria of (ionic liquid+ alcohol) systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 46, p. 12797-12807, 2003. ISSN 1520-6106.
- PEITER, G. C. et al. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 5, n. 4, 2016. ISSN 2237-9711.

PINHEIRO, R. S. Processos de inovação tecnológica para a glicerina produzida no processo de obtenção de biodiesel no Brasil. 2011.

QUISPE, C. A.; CORONADO, C. J.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 475-493, 2013. ISSN 1364-0321.

REBELO, L. et al. A detailed thermodynamic analysis of [C 4 mim][BF 4]⁺ water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions. *Green Chemistry*, v. 6, n. 8, p. 369-381, 2004.

ROCHA, E. G. D. A. Síntese, caracterização, uso e reciclo de líquidos iônicos práticos no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração. 2016.

RODRIGUES, C. E. et al. Deacidification of Brazil nut and macadamia nut oils by solvent extraction: liquid– liquid equilibrium data at 298.2 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, n. 2, p. 517-523, 2005. ISSN 0021-9568.

SANTIAGO, R. S.; SANTOS, G. R.; AZNAR, M. Liquid–liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I. *Fluid Phase Equilibria*, v. 295, n. 1, p. 93-97, 2010. ISSN 0378-3812.

SILVA, C. A. S. D. Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel. 2011.

SILVA, F. T. D. Eletrólitos à base de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio para a aplicação em capacitores eletrolíticos de alumínio. 2010.

SIMONI, L. D. et al. Modeling liquid– liquid equilibrium of ionic liquid systems with NRTL, electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 1, p. 256-272, 2008. ISSN 0888-5885.

SMITH, J. M., VAN NESS H.C., ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro: 2016.

SOERENSEN, J.; ARTL, W. *Liquid–liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series, Part 2, vol. V, Frankfurt/Main, Germany*, 1980.

SUAREZ, P. et al. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v. 95, n. 7, p. 1626-1639, 1998. ISSN 0021-7689.

SUAREZ, P. A. et al. Oils and fats based biofuels: technological challenges. *Química nova*, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009. ISSN 0100-4042.

TAKADA, S. C. S. *Estudo da reação de Passerini em solventes alternativos*. 2010.

TAN, H.; AZIZ, A. A.; AROUA, M. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 118-127, 2013. ISSN 1364-0321.

TOLEDO HIJO, A. A. et al. Applications of ionic liquids in the food and bioproducts industries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 10, p. 5347-5369, 2016. ISSN 2168-0485.

TRINDADE, C. A. et al. Liquid- liquid equilibrium of mixtures of imidazolium-based ionic liquids with propanediols or glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 10, p. 4850-4857, 2010. ISSN 0888-5885.

TROMBETTA, F. et al. Electrochemical behavior of aluminum in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid electrolytes for capacitor applications. *Journal of applied electrochemistry*, v. 39, n. 12, p. 2315, 2009. ISSN 0021-891X.

UMPIERRE, A.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2012. ISSN 1984-6835.

VIEIRA, M. O. Síntese e utilização de líquidos iônicos como catalisadores na transformação química de CO₂ em carbonato de dimetila. 2015. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

WALAS, S. M. *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth-Heinemann, 2013. ISBN 1483145085.

ZAKARIA, Z. Y.; AMIN, N. A. S.; LINNEKOSKI, J. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. *Biomass and bioenergy*, v. 55, p. 370-385, 2013. ISSN 0961-9534.

ZHOU, C.-H. C. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

APÊNDICE

Concentração do sistema: glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3), para as temperaturas de 293,15 K (Tabela 17); 313,15 K (Tabela 18) e 333,15 K (Tabela 19) para quantificação dos componentes da linha de amarração em cada fase.

Tabela 22 - Concentração sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 293,15 K.

Amostra	Fase rica em glicerol		Fase rica em LI	
	C ₁ (g/kg)	C ₂ (g/kg)	C ₁ (g/kg)	C ₂ (g/kg)
1	1,6309	0,1612	0,0728	0,8244
2	0,8521	0,6481	0,0713	0,7180
3	1,0498	0,6940	0,2216	0,7193
4	0,8454	0,9294	0,1109	0,6637
5	0,6879	1,1867	0,0661	0,5962
6	0,2674	1,5452	0,1464	0,6471

Tabela 23 – Concentração sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 313,15 K.

Amostra	Fase rica em glicerol		Fase rica em LI	
	C ₁ (g/kg)	C ₂ (g/kg)	C ₁ (g/kg)	C ₂ (g/kg)
1	1,5511	0,2879	0,3436	0,7809
2	1,6479	0,8481	0,5057	0,7219
3	1,2191	0,7841	0,5124	0,8194
4	1,2469	1,2637	0,9535	0,6010
5	0,5747	1,4611	2,7489	0,2888

Tabela 24 – Concentração sistema glicerol (1) + BMIM.BF₄ (2) + água (3) a 333,15 K.

Amostra	Fase rica em glicerol		Fase rica em LI	
	C ₁ (g/kg)	C ₂ (g/kg)	C ₁ (g/kg)	C ₂ (g/kg)
1	1,6016	0,6096	0,2859	0,7541
2	1,5038	1,0663	0,5582	0,6550
3	1,3360	1,1145	0,7533	0,7621
4	1,1944	1,2490	0,9602	0,7286
5	1,1851	1,2010	1,1687	0,7030

ANEXO

Anexo A



Figura 26 - Líquido Iônico BMIM.BF₄.

Anexo B

MARIANA_BMI-BF4_CDCL3.001.esp

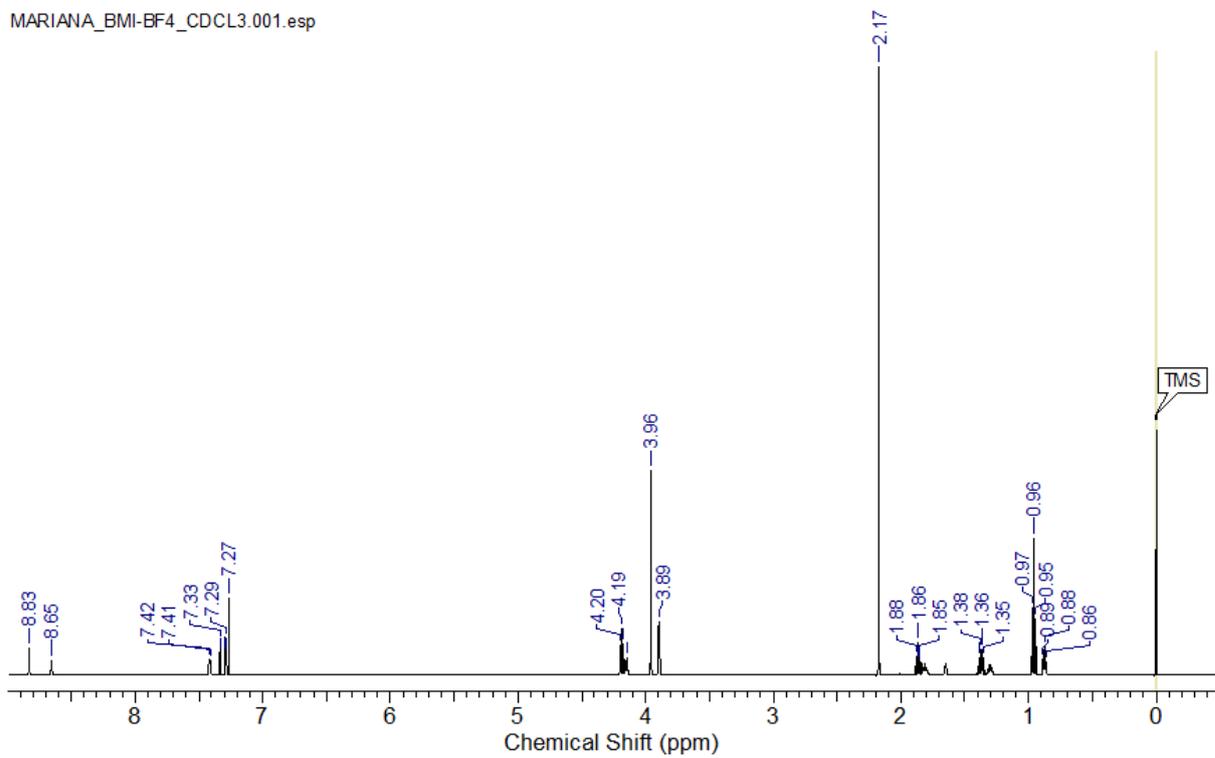


Figura 27 - Espectro de RMN ^1H do BMIM.BF $_4$.

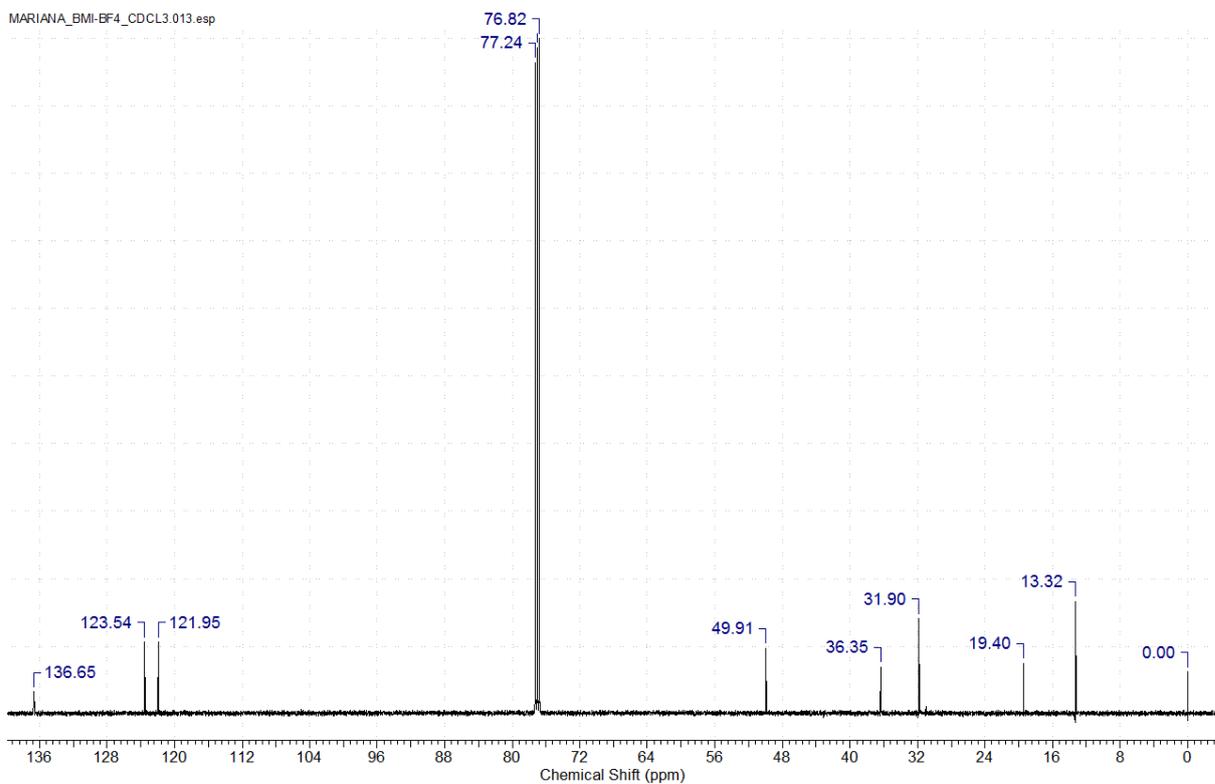


Figura 28 - Espectro RMN ^{13}C do BMIM.BF $_4$.