

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ENVOLVENDO SISTEMA
MODELO DE PETRÓLEO, ÁGUA E LÍQUIDOS IÔNICOS**

Autor: Dheiver Francisco Santos

Orientadores: Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

Prof. Alexandre Ferreira Santos, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2012

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ENVOLVENDO SISTEMA MODELO DE
PETRÓLEO, ÁGUA E LÍQUIDOS IÔNICOS

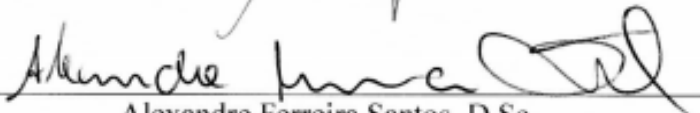
Dheiver Francisco Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



Elton Franceschi, D.Sc.



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



Cláudio Dariva, D.Sc.



Lúcio Cardozo Filho, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S237e Santos, Dheiver Francisco

Equilíbrio líquido-líquido envolvendo sistema modelo de petróleo, água e líquidos iônicos. / Dheiver Francisco Santos; Orientadores: Elton Franceschi, Alexandre Ferreira Santos. – Aracaju, 2012.

91p. : il

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). – Universidade Tiradentes, 2012

1. Sistema modelo. 2. Líquido iônicos. 3. Equilíbrio de fase.
I. Franceschi, Elton. (orient.) II. Santos, Alexandre Ferreira. (orient.).
III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 666.613

Dedicatória

Dedico este trabalho:
Aos Meus Pais Jilvan Francisco, Elvira dos Santos, minha Avó Liu (*em memória*), minhas
irmãs Sofia Rayna, Layla Kamila e ao meu Padrasto Gethro Barbosa.
A todos os meus amigos e demais parentes

"Se persistisse em sua tolice, o tolo se tornaria sábio".

(William Blake)

"Enquanto eu estiver mentalmente motivado, vou continuar".

(Cesar Costapinto Santana)

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao Senhor nosso protetor.

A meus Pais, irmãs e avós por todo carinho, amor, dedicação e educação atributos essenciais à formação do meu ser.

Aos meus Orientadores, Alexandre Santos e Elton Franceschi pelos ensinamentos preciosos que não se resumiram apenas as atividades do mestrado, mas também a situações da vida.

A Montserrat, Dariva, Cesar Santana por dignificar a pesquisa Sergipana, fazendo-a orgulho do nosso país.

A todos os professores do PEP que contribuíram com essa formação.

A todos os alunos do programa, principalmente a Cesar, Fábio, Anderson, Aline, Fabiano, Joanna, Denisson, Lucas, Fabiane, Leila, Verusca, Maira, Paullia pela ajuda em todos os momentos de dificuldade, de trabalho e de estudo.

A turma do Mate: Gustavo, Alexandre, Juliana de Conto, Carolina, Reginaldo pelo apoio e ensinamentos.

A todos os Funcionários do ITP em especial a Adélia, Elisângela, Wilson, Nelson, Rui, Ana Luiza.

Aos alunos de Iniciação Científica Monique, Bruno, Gabriella, Milena, Talita, João, Alexandre, Milson, Cliff, Iago, Walisson, Laís, Rafael.

A Rosiane Vieira, minha namorada, por todo zelo.

A Maria de Fátima, grande amiga e professora, por acompanhar de perto a evolução desse trabalho com sugestões e críticas.

A todos meus amigos da época de IDFG, Salesiano, IFS, UFS, UNIT em especial Vinícius, Rosana, Poliana, Alex, Márcio, Thomaz, Maria Rosa.

A Universidade Tiradentes, ITP e a CAPES pela infraestrutura e incentivo à pesquisa.

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ENVOLVENDO SISTEMA MODELO DE PETRÓLEO, ÁGUA E LÍQUIDOS IÔNICOS

Dheiver Francisco Santos

Líquidos Iônicos têm sido utilizados recentemente em processos de separação da indústria petroquímica. Neste trabalho, investiga-se a mútua solubilidade de um conjunto de líquidos iônicos de interesse petroquímico $[C_n\text{MIM}] [\text{NTF}_2]$ ($n=4,8,12$), $[C_4\text{PY}] [\text{NTF}_2]$, $[C_8\text{MIM}] [\text{TFO}]$ e, alguns compostos orgânicos. Foram realizados ensaios de equilíbrio líquido-líquido a baixa pressão e em diferentes temperaturas, considerando sistemas binários com líquido iônico, hidrocarboneto alifático (heptano), aromático (o-xileno, tolueno) ou água. O equilíbrio com água e heptano fora obtido utilizando vials de diferentes volumes. Para os sistemas binários com aromáticos, devido a altas interações, presença de ligações de hidrogênio, momento quadrupolo, não houve formação de um sistema que possibilitasse amostragens de fases, fora necessário utilizar a metodologia *cloud point*. Os resultados mostram relativo aumento do nível de solubilidade com a temperatura, alto nível de higroscopicidade (10^{-1} em termos de fração molar) dos LI's, baixa interação com alifáticos, por se tratar de líquidos iônicos polares, alta interação com aromáticos com presença de comportamento LCST, solução de temperatura crítica inferior, onde a solução apresenta-se totalmente miscível em baixas temperaturas, mas insolúvel em altas.

Palavras-chave: Sistema modelo, Líquidos Iônicos, Equilíbrio de Fase.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc).

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM MODEL SYSTEM INVOLVING OIL, WATER AND IONIC LIQUIDS

Dheiver Francisco Santos

Ionic Liquids have been used recently in separation processes of the petrochemical industry. In this work, investigates mutual solubility are a set of ionic liquids in petrochemical interest $[C_n\text{MIM}][\text{NTF}_2]$ ($n = 4, 8, 12$), $[C_4\text{PY}][\text{NTF}_2]$, $[C_8\text{MIM}][\text{TFO}]$ and some organic compounds. Tests were carried out-liquid equilibrium at low pressure and at different temperatures, whereas binary systems with Ionic Liquid, aliphatic hydrocarbon (heptane), aromatic (o-xylene, toluene) or water. The equilibrium with water and heptane outside obtained using different vials volumes. For binary systems with aromatic due to the high presence of interactions, hydrogen bonds, quadrupole moment, there was a system that could make sampling phase out necessary to use the point cloud methodology. The results show on increasing the level of solubility with temperature, high Hygroscopicity (10⁻¹ in terms of molar fraction) of LI's, lower aliphatic interaction, ionic liquids, polar high aromatic interaction with presence of LCST behavior, solving critical temperature below, where the solution is fully miscible in low temperatures, but insoluble in high.

Keywords: Model System, Phase Equilibrium, Ionic Liquids.

SUMÁRIO

1.0 Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 líquidos iônicos.....	3
2.2.1 Descoberta dos líquidos iônicos e alguns dados históricos	4
2.2.2 Organização estrutural dos líquidos iônicos.....	5
2.2.3 Classificação de líquidos iônicos de acordo com acidez/basicidade	6
2.2.4 Propriedades dos líquidos iônicos	7
2.2.5 Aplicações dos líquidos iônicos	9
2.3 Aspectos termodinâmicos	12
2.3.1 Comportamento UCST e LCST	13
2.3.2 Dados de equilíbrio com líquidos iônicos	13
2.3.3 Técnicas para a quantificação de fases.....	15
2.4 Aspectos mecanísticos	16
2.4.1 Água como soluto (rompimento da rede eletrostática e formação de clusters e micelas)	16
2.4.2 Soluto não polar (formação de clatratos)	18
3. Materiais e Métodos Experimentais.....	20
3.1 Equipamentos e materiais	20
3.1.1 Reagentes	21
3.2 Aparatos e medidas de equilíbrio de fases líquido-líquido	22
3.2.1 Sistemas envolvendo água	22
3.2.2 Sistemas envolvendo hidrocarboneto alifático	25
3.2.3 Sistemas envolvendo hidrocarboneto aromático	26
4. Resultados e Discussões	28
4.1 Validação metodologia sistema com água	29
4.2 Validação metodologia sistema com hidrocarboneto alifático	30
4.3 Influência do tipo de cátion	33
4.3.1 Sistema com água	33
4.3.2 Sistema com alifático	35
4.4 Influências do tamanho do ânion	37
4.4.1 Sistema com água	37
4.4.2 Sistema com alifático	39
4.5 Influência do tamanho da cadeia alquílica	41
4.5.1 Sistema com água	41
4.5.2 Sistema com alifático	43
4.6 Evidências de comportamento LCST (lower critical temperature in solution) de líquidos iônicos	45
5. Conclusões e Perspectivas	52
6. Referências Bibliográficas	54
APÊNDICE I	72
APÊNDICE II.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS

AlCl ₃	Cloreto de alumínio
API	American Petroleum Institute
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
COSMO-RS	Conductor like Screening model for Realistic Solvents
DLS	Dynamic Light Scattering
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
LCST	Lower Critical Solution Temperatures
LI`s	líquidos iônicos
mS/cm	miliSiemens por centímetro
NRTL	Non-Random Two Liquid model
RDF	Radial Distribution Function
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UCST	Upper Critical Solution Temperature
UNIFAC.	Universal Functional Activity Coefficient
UNIQUAC	Short for Universal Quasi Chemical

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Organização nanoestrutural dos líquidos iônicos.	5
Figura 2. Representação do rompimento da estrutura eletrostática de líquidos iônicos por Água, onde o grupamento polar, grupamento apolar e a água são representados por Vermelho, Amarelo e Azul respectivamente. Adaptado de JIANG et al.,(2007).	17
Figura 3. Aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases para o sistema com água.	23
Figura 4. Aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases líquido líquido envolvendo heptano e diferentes líquidos iônicos.	26
Figura 5. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a Água e LI's (líquidos iônicos) na validação da metodologia com FREIRE et al .,(2008); $[C_8MIM][NTF_2]$ +Água em termos de fração molar de água em função da temperatura	29
Figura 6. Diagrama de fases Líquido-Líquido para $[C_4MIM][PF_6]$ +1-Butanol na validação da metodologia com PEREIRO et al .,(2007) Azul , Este trabalho em Verde termos de fração molar de água em função da temperatura.	30
Figura 7. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion no nível de higroscopicidade: $\square [C_4PY][NTF_2]$, $\diamond [C_4MIM][NTF_2]$ em termos de fração molar da água em função da temperatura.	33
Figura 8. Diagrama de fases Líquido-Líquido para água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion no nível de hidrofobicidade, $\square [C_4PY][NTF_2]$, $\diamond [C_4MIM][NTF_2]$ em termos de fração molar de LI em função da temperatura.	34
Figura 9. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion na solubilidade dos LI's na fase rica em Heptano: $\square [C_4PY][NTF_2]$, $\diamond [C_4MIM][NTF_2]$ em termos de fração molar de LI em função da temperatura.	35
Figura 10. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion na solubilidade do Heptano na fase rica em LI: $\square [C_4PY][NTF_2]$, $\diamond [C_4MIM][NTF_2]$, em termos de fração molar de Heptano em função da temperatura.	36
Figura 11 Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no nível de higroscopicidade: $\square [C_8MIM][TFO]$, $\diamond [C_8MIM][NTF_2]$, em termos de fração molar de água em função da temperatura.	37
Figura 12. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no nível de hidrofobicidade: $\square [C_8MIM][TFO]$, $\diamond [C_8MIM][NTF_2]$, em termos de fração molar de LI em função da temperatura.	39
Figura 13. Diagrama de fases Líquido-Líquido para o Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no tocante a solubilidade dos LI's na fase rica em Heptano: $\square [C_8MIM][TFO]$, $\diamond [C_8MIM][NTF_2]$, em termos de fração molar de LI em função da temperatura.	40
Figura 14. Diagrama de fases Líquido-Líquido para o Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no tocante a solubilidade do Heptano na fase rica em LI: $\square [C_8MIM][TFO]$, $\diamond [C_8MIM][NTF_2]$, em termos de fração molar de Heptano em função da temperatura.	40
Figura 15. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de higroscopicidade: $\diamond [C_4MIM][NTF_2]$; $\square [C_8MIM][NTF_2]$; $\Delta [C_{12}MIM][NTF_2]$, em termos de fração molar de água em função da temperatura.	42
Figura 16. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de hidrofobicidade: $\diamond [C_4MIM][NTF_2]$; $\square [C_8MIM][NTF_2]$ $\Delta [C_{12}MIM][NTF_2]$ em termos de fração molar de água em função da temperatura.	42

Figura 17. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de solubilidade em Heptano: □ [C ₄ MIM][NTF ₂]; Δ [C ₈ MIM][NTF ₂]; ◇ [C ₁₂ MIM][NTF ₂] em termos de fração molar de LI em função da temperatura.....	43
Figura 18. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de solubilidade em LI : □ [C ₄ MIM][NTF ₂]; Δ [C ₈ MIM][NTF ₂]; ◇ [C ₁₂ MIM][NTF ₂] em termos de fração molar de LI em função da temperatura.....	43
Figura19 Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema □ [C ₄ MIM][NTF ₂] + Tolueno em função da temperatura	46
Figura 20. Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema □ [C ₄ MIM][NTF ₂] + O-Xileno em função da temperatura	47
Figura 21. Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no sistema □ [C ₈ MIM][NTF ₂] +Tolueno em função da temperatura.	47
Figura 22. Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no sistema [C ₁₂ MIM] [NTF ₂] +Tolueno em função da temperatura MAKOWSKA et al ., 2009.....	48
Figura 23. Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema [C ₁₂ MIM] [NTF ₂] +O - Xileno em função da temperatura.....	49
Figura 24. Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema □ [C ₈ MIM] [TFO] +Tolueno em função da temperatura.	49
Figura 25. Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema □ [C ₈ MIM][TFO] + O - Xileno em função da temperatura.....	50
Figura 26. Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema [C ₈ MIM][NTF ₂] +O-Xileno em função da temperatura.....	51
Figura 27. Curva de Calibração para o Sistema [C ₄ MIM][NTF ₂] +Água.	72
Figura 28. Curva de Calibração para o Sistema [C ₈ MIM][NTF ₂] +Água	72
Figura 29. Curva de Calibração para o Sistema [C ₈ MIM][TFO] +Água.	73
Figura 30. Curva de Calibração para o Sistema [C ₁₂ MIM][NTF ₂] +Água.....	73
Figura 31. Curva de Calibração para o Sistema [C ₄ PY][NTF ₂] +Água (258 nm).....	74
Figura 32. Curva de Calibração para o sistema [C ₄ MIM][NTF ₂] + Heptano.	74
Figura 33. Curva de Calibração para o sistema [C ₈ MIM][NTF ₂] + Heptano.	75
Figura 34. Curva de Calibração para o sistema [C ₁₂ MIM][NTF ₂] + Heptano.	75
Figura 35 Curva de Calibração para o sistema [C ₈ MIM][TFO] + Heptano	76
Figura 36. Curva de Calibração para o sistema [C ₄ PY][NTF ₂] + Heptano.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nome completo e abreviações de cátions, Adaptado CROSTHWAITE et al., (2005).	7
Tabela 2. Modernos líquidos iônicos (Adaptado de JOHNSON, 2007).	8
Tabela 3 Breve comparação de solventes orgânicos com líquidos iônicos Adaptado PLECHKOVA e SEDDON, (2008)	9
Tabela 4. Características físico-químicas dos reagentes utilizados neste trabalho.	21
Tabela 5 Representação estrutural dos cátions.	21
Tabela 6 Representação estrutural dos ânions.	21
Tabela 7 Dados de medidas de equilíbrio líquido líquido dos sistemas líquidos iônicos +Água	31
Tabela 8 Dados de medidas de equilíbrio líquido líquido dos sistemas líquidos iônicos +Heptano	32
Tabela 9 Dados Cloud point para os sistemas líquidos iônicos+Aromático	45
Tabela 10 Dados experimentais para os sistemas $[C_4MIM][NTF_2]$ +TOLUENO	77
Tabela 11 Dados experimentais para os sistemas $[C_8MIM][NTF_2]$ +TOLUENO	78
Tabela 12 Dados experimentais para os sistemas $[C_8MIM][TFO]$ +TOLUENO	79
Tabela 13 Dados experimentais para os sistemas $[C_4MIM][NTF_2]$ +O-XILENO	80
Tabela 14 Dados experimentais para os sistemas $[C_8MIM][NTF_2]$ +O-XILENO	81
Tabela 15 Dados experimentais para os sistemas $[C_8MIM][TFO]$ +O-XILENO	82

Capítulo 1

1.0 Introdução

Líquidos Iônicos (LIs) são sais orgânicos formados por um cátion orgânico relativamente volumoso e um ânion inorgânico ou orgânico. Diferentemente dos sais clássicos, os LI's são, em sua maioria, líquidos a temperatura ambiente e permanecem em fase líquida em um amplo intervalo de temperatura. Além disso, têm a característica importante de não apresentar pressão de vapor mensurável de forma que não promovem emissões poluentes. Outras propriedades que os tornam altamente atraentes como solventes incluem a não inflamabilidade, seu caráter condutor intrínseco, estabilidade química e térmica, podendo inclusive ser reciclável. Por essas características têm recebido especial atenção como solvente ecologicamente correto. Uma aplicação recente de interesse da indústria de petróleo mostra a atuação de um conjunto de LI's como desemulsificantes no processo de separação água-óleo. (ANDERSON e ARMSTRONG 2003; GUZMAN-LUCERO *et al.*, 2010; LEMOS *et al.*, 2010; MADURO *et al.*, 2010; JOSHUA *et al.*, 2011).

Após a separação água-óleo, não se sabe ao certo o porquê de alguns líquidos iônicos terem melhor desempenho na atuação como desemulsificantes, sendo necessária a investigação de equilíbrio de fases e estudo de interação envolvendo LI's, água e compostos de petróleo, essa sendo a principal motivação do presente trabalho.

Algumas contribuições mediram a solubilidade experimental entre LI's e água (HUDDLESTON *et al.*, 2001; ANTHONY *et al.*, 2001, WONG *et al.*, 2002; NAJDANOVIC-VISAK *et al.*, 2002 ; ALFASSI *et al.*, 2003; CROSTHWAITE *et al.*, 2004; REBELO *et al.*, 2004; MCFARLANE *et al.*, 2005; SHVEDENE *et al.*, 2005; BONHÔTE *et al.*, 2006; TOH *et al.*, 2006; PAPAICONOMOU *et al.*, 2006; FREIRE *et al.*, 2007a; MAIA *et al.*, 2012; REHÁK *et al.*, 2012). No entanto, a literatura ainda é relativamente escassa quanto ao número de sistemas avaliados em função de temperatura.

Neste trabalho, é feito um estudo sistemático do equilíbrio líquido-líquido entre água e [C₄PY], [C_nMIM], n=4,8,12 com os ânions [NTF₂] e [TFO] a 293,15 - 313,15 K à pressão atmosférica. Os baseados no ânion bis (trifluorometilsulfonil) imida - [NTF₂] podem ser um dos mais interessantes LI's utilizados na indústria de separação devido a sua elevada hidrofobicidade e estabilidade térmica, bem como pela viscosidade relativamente baixa. A quantificação do teor de água na fase rica em líquidos iônicos é importante, pois afeta

significativamente propriedades físicas tais como viscosidade, densidade e tensão de superfície (SEEDON *et al.*, 2000; FREIRE *et al.*, 2007a; GARDAS *et al.*, 2007). Ademais, a presença de água também pode agir como um co-solvente, por exemplo, aumentando a solubilidade mútua entre alcoóis e LI's, ou como um anti-solvente, reduzindo a solubilidade dos gases em LI's (FU *et al.*, 2006; VENTURA *et al.*, 2007).

Quanto aos sistemas envolvendo Hidrocarbonetos, devido à alta expectativa através da aplicação de líquidos iônicos na indústria de petróleo, grandes números de sistemas experimentais de equilíbrio de fases podem ser encontrados. Os dados experimentais disponíveis são baseados em imidazol, piridina, pirolidínio entre outros. Sistemas com alcanos (DOMANSKA e MARCINIAK, 2003; DOMANSKA e KROLIKOWSKI, 2010a; DOMANSKA e KROLIKOWSKI, 2010b), sistemas com aromáticos (DOMANSKA e MARCINIAK, 2005; LACHWA *et al.*, 2006; SHANG *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2008; DOMANSKA *et al.*, 2009; KROLIKOWSKA *et al.*, 2012).

De modo a contemplar o objetivo geral, foram realizadas as seguintes etapas, as quais podem ser entendidas como objetivos específicos da dissertação:

1. Realizar medidas de solubilidade mútua em sistemas binários envolvendo água, hidrocarbonetos e diferentes líquidos iônicos em diferentes temperaturas.
2. Validar as metodologias através da obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas presentes na literatura (FREIRE *et al.*, 2008 - sistema com água, PEREIRO *et al.*, 2007- sistema com alifático).
3. Obter dados experimentais através do método Cloud Point em sistemas que envolvam hidrocarbonetos aromáticos.

A apresentação do trabalho encontra-se organizada em 6 capítulos. A revisão bibliográfica feita no Capítulo 2 aborda os principais aspectos dos líquidos iônicos, a termodinâmica de equilíbrio de fases e os fenômenos de clusters e clatratos, que ocorrem nos sistemas com água e com hidrocarbonetos, respectivamente. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos estudos, enquanto no Capítulo 4 são apresentadas as discussões e os resultados obtidos com a metodologia. O Capítulo 5 expõe as principais conclusões e perspectivas do trabalho. Finalizando, o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas utilizadas nesse trabalho.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

O objetivo desta revisão bibliográfica é apresentar os principais mecanismos de equilíbrio líquido-líquido em sistemas com frações de petróleo e líquidos iônicos, bem como água e líquidos iônicos.

2.1 Líquidos Iônicos

Até os dias atuais, a maioria das reações químicas estudadas na literatura vem sendo realizada com solventes moleculares. Por dois milênios, a maioria de nossa compreensão da química foi baseada no comportamento das moléculas na fase da solução em solventes moleculares. Recentemente, uma nova classe de solvente (não moleculares) tem emergido: os líquidos iônicos. Estes solventes são frequentemente fluidos na temperatura ambiente e são compostos basicamente por um cátion orgânico e um ânion inorgânico, dotados de propriedades fascinantes que os fazem de interesse e atraente a todos os químicos. Entretanto, o líquido iônico possui baixa pressão de vapor mensurável e assim, não deve ser comparado a nenhum composto orgânico volátil (COVs) (EARLE *et al.*, 2000).

Os líquidos iônicos podem ser descritos, nos termos mais simples, como sais fundidos a temperatura ambiente. Esse conceito poderia ser aplicado a todos os sistemas de sal fundido tais como a criolita (Na_3AlF_6) usada na produção de alumínio. Entretanto, o uso da palavra fundido é associado a imagens dos processos de alta temperatura que são altamente corrosivos e difíceis de projetar. Em contraste com estes, os líquidos iônicos discutidos aqui são geralmente solventes limpos tendo em vista a reciclagem, diminuindo impacto ambiental de processos químicos podendo ser aplicados a um número significativo de processos industriais que conduzem a altos rendimentos. Consequentemente, os líquidos iônicos são descritos normalmente como sais derretidos e fluidos a temperatura ambiente ou perto disso (esta categoria frequentemente contempla espécies com ponto de fusão abaixo de 100° C) (WYPYCH, 2001)

2.2.1 Descoberta dos líquidos iônicos e alguns dados históricos

Os estudos de Faraday sobre análise das interações de substâncias iônicas e a síntese de sais líquidos no início do século XIX foi à ação inicial para vários trabalhos com líquidos iônicos, os quais foram aplicados no campo da eletroquímica (BLOMGREN *et al.*, 1990). Porém, o uso destes compostos era difícil devido às suas altas temperaturas de fusão. No entanto, na mesma época foi produzido o primeiro líquido iônico documentado, esse denominado de óleo vermelho formado a partir da reação de Friedel-Crafts, a qual é a alquilação do benzeno com clorometano para formar o tolueno, tendo o AlCl_3 como catalisador da reação (WILKES, 2002; SEDDON, 2003). Mais tarde sua estrutura foi observada e escrita como hepta clorodialuminato. Estes e outros sais foram sintetizados, porém nenhum obteve aplicações industriais.

Em 1941, Walden sintetizou um sal de nitrato de etilamônio ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3] [\text{NO}_3]$), que possuía ponto de fusão de 12°C , formado pela reação de etilamina com ácido nítrico concentrado (CONSORTI *et al.*, 2001). Estes líquidos impulsionaram o estudo de outros líquidos iônicos. No início da década de 50, HURLEY e WEIR (1951) sintetizaram outro sal com baixo ponto de fusão, baseado na mistura de cátions de haletos de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio.

A partir da década de 60, a Força Aérea dos Estados Unidos teve bastante interesse nestes compostos devido às suas propriedades energéticas e financiou várias pesquisas, principalmente na área de baterias e eletroquímica (WILKES, 2002).

Em 1992, Wilkes e Zawarotko, trabalhando também com a Força Aérea Americana, desenvolveram o primeiro líquido iônico estável no ar e na água pela substituição do ânion cloroaluminato pelos ânions estáveis como tetrafluorofosfato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfato e acetato. Os líquidos iônicos usados hoje em dia frequentemente contêm os ânions originalmente usados por Wilkes e Zawarotko. Há uma grande variedade de líquidos iônicos, por isso, existem na literatura diferentes classes (imidazol, piridínio, fosfônio, amônio) nas quais podem ser estudados (FORD *et al.*, 1973; FREDLAKE *et al.*, 2004).

Os líquidos iônicos que vêm provocando maior interesse são aqueles baseados no cátion imidazol. De acordo com CONSORTI *et al.*, (2001), isto acontece por eles apresentarem uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazol. Os líquidos iônicos baseados no imidazol, na maioria das vezes, são obtidos pela troca de ânions a partir dos precursores de haletos de imidazol. Entre os

vários estudos de síntese, OLIVER-BOURBIGOU e MAGNA (2002) descreveram a síntese de brometos de 1-alkil-3-metilimidazol com tempos de reação curtos e com rendimentos entre 94 e 99 % sem etapa de purificação.

2.2.2 Organização estrutural dos líquidos iônicos

DUPONT (2004) fez um estudo da estrutura dos LI's baseados no cátion imidazol, um dos cátions mais amplamente utilizados na literatura. Os resultados revelaram que os líquidos iônicos 1,3 dialquil imidazol puros são melhores descritos como supramoléculas poliméricas de ligações de hidrogênio do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazol e X o ânion. Estudos de raios X divulgados nos últimos anos sobre a estrutura do sal de 1,3- dialquilimidazol revelam uma tendência típica: eles formam uma rede de cátions e ânions ligados entre si por ligações de hidrogênio. A unidade monomérica é sempre constituída pelo cátion imidazol cercado ao menos por três ânions, onde cada ânion está cercado por pelo menos três cátions imidazol. A Figura 1 ilustra a estrutura da unidade. Embora o número de ânions que cercam o cátion (e vice-versa) possa mudar, dependendo do tamanho e do tipo de ânion do substituinte N-alkilimidazol, esse padrão estrutural é uma tendência geral em sais imidazol (DUPONT, 2004).

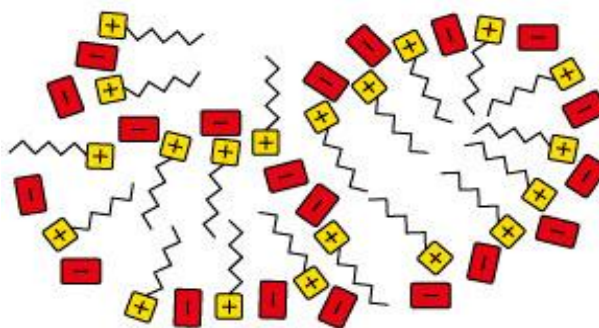


Figura 1. Organização nanoestrutural dos líquidos iônicos.

Angell e colaboradores têm estudado amplamente a estrutura e propriedades do cátion 1,3-dialquilimidazol (ANGELL *et al.*, 2007; BELIERES e ANGELL, 2007) e confirmam uma ampla rede de ligações de hidrogênio na estrutura do líquido iônico. Os baseados no cátion imidazol/pirrolidínio e ânion de carboxilato formam líquidos iônicos apróticos, nos quais o comprimento da cadeia alquílica com mais de cinco carbonos no ânion origina estruturas agregadas (ANOUTI *et al.*, 2009). Líquidos Iônicos contendo grupos O-H e N-H no cátion conseguem formar estruturas de agregados com cadeias alquílicas a partir de dois carbonos no ânion e mantêm a alta mobilidade no próton (ALVAREZ *et al.*, 2010).

2.2.3 Classificação de líquidos iônicos de acordo com acidez/basicidade

Há um interesse significativo no desenvolvimento de líquidos iônicos específicos, onde o ânion e/ou cátion possam conferir propriedades específicas para o líquido iônico, tal como quiralidade ou melhorar a capacidade de extração ou separação. O projeto e a escolha de líquidos iônicos geralmente concentram-se sobre as propriedades físicas, tais como: condutividade, viscosidade e propriedades de solubilidade. Embora a forma como a estrutura do líquido iônico afeta essas várias características ainda é pouco compreendida. No entanto, existe uma outra propriedade química que confere uma grande variedade de características físicas para os líquidos iônicos que tem sido pouco investigada, a acidez relativa ou basicidade dos íons componentes (MACFARLANE *et al.*, 2006).

Ânions são aqueles que podem ser descritos como neutro no sentido de ácido/ base ou muito fracamente básico, estes apresentam interações fracas. Nesta classe estão incluídos ânions como hexafluorofosfato [PF_6], bis amida(trifluormetanosulfonil) [TFSA], também conhecido como [TFSI] ou [NTF₂], tetrafluorborato [BF_4], metanossulfonato (mesilato), tiocianato, p-toluenossulfonato (tosilato). Líquidos Iônicos formados a partir destes ânions geralmente exibem boa estabilidade térmica e eletroquímica, assim, são muitas vezes utilizados como solventes inertes em uma ampla gama de aplicações (BONHOTE *et al.*, 1996; YUKIHIRO *et al.*, 2004).

Os exemplos de líquidos iônicos ácidos são aqueles baseados no amônio prótico, pirrolidínio e íons imidazólio, muitos dos quais são conhecidos (MARTINS *et al.*, 2008)

Há líquidos iônicos que podem ser classificados como básicos. Estes incluem olactato, formato, acetato (e carboxilatos em geral) e ao ânion dicianamida (DCA). O dicianamida, em particular, sendo mais aceito por causa da sua baixa viscosidade, incluindo, como sais de fosfônio. É importante resaltar, também, que são em potencial líquidos iônicos com alto poder de solubilização de substâncias. Uma alternativa para a síntese de líquidos iônicos com o intuito de aumentar a estabilidade térmica é a utilização de um ânion básico e incorporar um sítio básico no cátion (MACFARLANE *et al.*, 2006).

Há um pequeno número de ânions que podem ser classificados como anfóteros, ou seja, que possibilitem aceitar e doar prótons, dependendo da outra substância presente. O bissulfato (HSO_4^-) e bifosfato (HPO_4^-) são exemplos simples de tais ânions (MACFARLANE *et al.*, 2006).

Os líquidos iônicos mais empregados em estudos envolvendo diversas aplicações são os sais baseados no cátion imidazol. Mas, alguns estudos na literatura podem ser encontrados baseados na utilização de sais de amônio quaternário (ABBOTT *et al.*, 2001), pirrolídnio (MACFARLANE *et al.*, 1999) e piridínio (HEINTZ *et al.*, 2002). A Tabela 1 lista diferentes cátions, onde os vários grupos R (substituintes) são especificados, juntamente com as abreviações de cada um dos cátions.

Tabela 1. Nome completo e abreviações de cátions CROSTHWAITE *et al.*, (2005).

Nome	Abreviatura	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
1-etilpiridínio	[EPY]	C ₂ H ₅	H	H	H	H
1-etil-3-metilpiridínio	[EMPY]	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H
1-etil-3,5-dimetilpiridínio	[EMMPY]	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃
1-butil -3-metilpiridínio	[BMPY]	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	CH ₃
1-hexil -3-metilpiridínio	[HMPY]	n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	H	H
1-hexil -3,5-dimetilpiridínio	[HMMPY]	n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	H	CH ₃
1-hexil -4-(dimetilamino)piridínio	[HDMAPY]	n-C ₆ H ₁₃	H	H	N(CH ₃) ₂	H
1-etil-3-metilimidazol	[EMIM]	C ₂ H ₅	H	CH ₃		
1-butil -3-metilimidazol	[BMIM]	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃		
1-hexil -3-metilimidazol	[HMIM]	n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃		
1-hexil -2,3-dimetilimidazol	[HMMIM]	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃		
1-octil-3-metilimidazol	[OMIM]	n-C ₈ H ₁₇	H	CH ₃		

2.2.4 Propriedades dos líquidos iônicos

Com o desenvolvimento de processos industriais, o conhecimento sistemático das propriedades dos líquidos iônicos - propriedades reométricas, eletroquímicas, espectrométrica, toxicológicas - torna-se especialmente importante porque as propriedades físico-químicas são indispensáveis para a escolha dos projetos de atuação dos líquidos iônicos nas aplicações industriais. A toxicidade e a avaliação ambiental de líquidos iônicos são de suma importância para sua aplicação em grande escala. Para a pesquisa acadêmica, as propriedades físico-químicas são igualmente essenciais a fim de estabelecer modelos teóricos ou selecionar líquidos iônicos apropriados (ZHANG *et al.*, 2009).

Segundo JOHNSON (2007), as propriedades dos líquidos iônicos modernos são relatadas dentro da Tabela 2, cujas particularidades significativas são (i.) as baixas pressões de vapor que não possibilitam a fácil evaporação, ao contrário dos solventes orgânicos voláteis causadores de problemas ambientais, (ii.) condutividades específicas moderadas, geralmente na mesma escala em comparação com os tradicionais eletrólitos aquosos. Ademais, tais sistemas constituem solventes ou catalisadores excelentes para reações orgânicas. O aumento

do tamanho da cadeia alquílica acarreta redução da mobilidade das espécies, com consequente diminuição do nível de condutividade do líquido iônico. Por exemplo, em 373 K o valor da condutividade do EMIM-BF₄ (69 mS/cm) diminui uniformemente com o tamanho da cadeia alquílica - sendo C₄, C₆, C₈ com os seguintes valores de condutividade: 33 mS/cm, 18 ms/cm e 10 ms/cm. Ou seja, quando adicionados dois átomos de carbonos no sistema, a condutividade praticamente cai pela metade (VILA *et al.*, 2007).

A viscosidade é provavelmente a propriedade física mais importante quando se deseja desenvolver um solvente. É necessária para todos os cálculos que envolvem o fluxo do fluido, dimensionamento de bombas, grau de mistura, assim como, na avaliação dos coeficientes de transferência térmica e de difusão dada como viscosidade em função da temperatura. Entretanto, dados de viscosidade ainda são escassos na literatura de líquidos iônicos. A viscosidade dos líquidos iônicos é controlada essencialmente pela ligação de hidrogênio, forças de Vander Waals, peso molecular (ANOUTI *et al.*, 2012; PHUNG LE *et al.*, 2012; MANDAI *et al.*, 2012).

A densidade de um solvente é igualmente outra propriedade física importante, sendo bastante empregada em cálculos do fluxo de fluido e para o projeto de unidades líquidas bifásicas. Muitos dos líquidos iônicos são constituídos por um ânion pesado, favorecendo assim, o aumento da densidade quando comparada aos solventes industriais habituais. Entretanto, a densidade do [C₄MIM][PF₆] e [C₄MIM][BF₄] encontram-se próximas a da região dos solventes possuidores de cloro. A densidade dos líquidos iônicos é relativamente mais fácil de modelar do que a viscosidade (ROONEY e SEDDON, 2001)

Tabela 2. Modernos líquidos iônicos (Adaptado de JOHNSON, 2007).

Propriedade	Literatura
Ponto de solidificação	Preferivelmente abaixo de 100°C
Faixa líquida	Frequentemente > 200°C
Estabilidade térmica	Geralmente alta
Viscosidade	Normalmente < 100 Cp
Constante dielétrica	< 30
Polaridade	Moderada
Condutividade específica	Usualmente < 10 mScm ⁻¹
Condutividade molar	< 10 Scm ² mol ⁻¹

2.2.5 Aplicações dos líquidos iônicos

As propriedades físico-químicas dos LI's fazem com que sejam excelentes candidatos a várias aplicações (ROGERS e SEDDON, 2002). De fato, os líquidos iônicos podem substituir solventes orgânicos convencionais em diferentes aplicações (PLECHKOVA e SEDDON, 2008). Na Tabela 3 são mostradas as vantagens e desvantagens mais importantes dos LI's em comparação aos tradicionais COVs. Os LI's têm sido usados como catalisadores, reagentes ou solventes em severas reações químicas. Além disso, os LI's são usados em processos de separação (WELTON, 2004). Notáveis são igualmente as investigações de líquidos iônicos nas ciências dos coloides. Os LI's podem ser utilizados, por exemplo, como aditivos em tintas, melhorando o processo.

Tabela 3. Breve comparação de solventes orgânicos com líquidos iônicos. Adaptado PLECHKOVA e SEDDON, (2008)

Propriedades	Solventes orgânicos	líquidos iônicos
Nº solvente	>1 000	>1 000 000
Aplicabilidade	Função única	Multifuncional
Custo	Baixo custo	Alto custo
Habilidade catalítica	Raro	Comum e ajustável
Inflamabilidade	Maioria inflamável	Não inflamável
Solvatação	Fraca	Alta
Pressão de vapor	Geralmente notável	Desprezível
Viscosidade [mPas]	0.2 – 100	22 - 40 000

Líquidos Iônicos como agentes desmulsificantes

GUZMÁN-LUCERO *et al.*, (2010) e LEMOS *et al.*, (2010) relatam em seus estudos a atuação dos líquidos iônicos como desmulsificantes no processo de desidratação de petróleos pesados e extra pesado assistido por aquecimento convencional ou micro-ondas. Esta última tecnologia tem sido conhecida desde 1978 e acelera a separação de emulsões como discutido

em trabalhos como de KLAIKA (1978), BHARDWAJ e HARTLAND (1994), FORTUNY *et al.*, (2007), NOUR *et al.*, (2012).

A tecnologia de micro-ondas permite o aquecimento rápido de emulsões, favorecendo a separação de emulsões de petróleo bruto em fases água e óleo por efeitos térmicos. Este último pode ser favorecido através da utilização de compostos específicos com altas propriedades dielétricas, isto é, que aumentam a absorção de radiação pela amostra favorecendo a separação mais rápida da emulsão. Além disso, estes aditivos não agem apenas no sistema de aquecimento, mas também nos mecanismos envolvidos no processo, como a modificação da tensão interfacial entre fases água e óleo (LEMOS *et al.*, 2010).

Nesse sentido, líquidos iônicos têm sido utilizados como aditivos na separação de óleo/água de emulsões de petróleo. Vários LI's, entre eles $[C_8MIM][PF_6]$ e $[C_8MIM][BF_4]$, foram testados com o objetivo de separar emulsão usando aquecimento convencional ou assistida por micro-ondas. A emulsão estável foi preparada a partir de um petróleo brasileiro (23.3 ° API) e salmoura ($[NaCl] = 50 \text{ g.dm}^{-3}$). Os experimentos sob micro-ondas eram sempre mais rápidos e eficientes do que sob aquecimento convencional; no entanto, o petróleo sem LI não produzia separação da água, enquanto o uso de líquidos iônicos sob aquecimento de micro-ondas permite a desemulsificação com maior eficiência em menor tempo (LEMOS *et al.*, 2010).

Verificou-se que a desemulsificação de petróleo assistida por micro-ondas com LI's depende da dosagem e atividade superficial do mesmo (adsorção dos LI's na interfase A/O), teor de sal em fase aquosa, tipo de petróleo e o tempo de irradiação. Muitos fatores podem influenciar na estabilidade de uma emulsão e ruptura do filme interfacial. Há parâmetros relevantes que devem ser estudados profundamente como: viscosidade do óleo, asfaltenos, parafinas, ácidos naftênicos, teor de sal e propriedades de superfície dos líquidos iônicos (LEMOS *et al.*, 2010).

GUZMÁN-LUCERO *et al.*, (2010) sintetizaram 10 líquidos iônicos e avaliaram os mesmos como agentes para desemulsificação. As emulsões foram preparadas a partir de três petróleos Mexicanos (29,59API médio, 21,27API pesado, e ultra-pesado 9,88API). Os líquidos iônicos estudados podem atuar como desemulsificantes. Os petróleos ultra-pesados foram quebrados apenas por TOACl (Cloreto de triocil-metilamônio) e seu desempenho aumentou quando foi realizado em conjunto com irradiação microondas.

Desulfurização de derivados do petróleo

Novos processos, com a presença de líquidos iônicos, têm sido estudados para remover teores de enxofre em diferentes correntes de uma refinaria (BABICH & MOULIJIN, 2003; CANÇÃO, 2003; BRUNET *et al.*, 2005; VEEN & ITO, 2006; ANN *et al.*, 2007; STANISLAUS *et al.*, 2010; PRASHANT *et al.*, 2010; ASUMANA *et al.*, 2010; RODRÍGUEZ-CABO *et al.*, 2012).

Neste sentido, a primeira publicação que descreve as propriedades extrativas de compostos de enxofre empregando líquidos iônicos através do método extração líquido-líquido foi descrito por BOSMANN *et al.*, (2001). Neste trabalho, uma série de líquidos iônicos com propriedades para remoção de compostos de enxofre de um sistema modelo (500 ppm de dibenzotiofeno em n-dodecano) foram descritos, no entanto, alta dessulfurização (superior a 90% do enxofre removido) fora obtida somente quando foram aplicados líquidos iônicos contendo tetracloroaluminato, particularmente [BMIM] Cl/AlCl₃ (BOSMANN *et al.*, 2001).

ZHANG *et al.*, (2010) e ALONSO *et al.*, (2010) utilizaram respectivamente líquidos iônicos ácidos como hidrogenossulfato de 1-n-butil-3-metil-imidazol [BMIM][HSO₄] e 1-etil-3-metilimidazoletilsulfato [C₂MIM][EtSO₄] no processo desulfurização de derivados de petróleo.

Separação de hidrocarbonetos aromático-alifáticos

Os compostos aromáticos são outros importantes contaminantes em produtos de mistura de hidrocarbonetos. A nafta pode conter até 25% de hidrocarbonetos aromáticos, que devem ser removidos. Em geral, estes compostos são muito tóxicos por inalação e sua evaporação para atmosfera produz efeito nocivo sobre o ambiente e a saúde humana (PEREIRO *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2012).

SHYU *et al.*, (2001) patentearam um processo para a extração de um composto aromático de uma estrutura alifática usando líquidos iônicos. Muitos trabalhos foram publicados sobre equilíbrio líquido-líquido em misturas com hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (LETCHER *et al.*, 2003, LETCHER *et al.*, 2005). Pesquisadores espanhóis concentraram-se nesta tipologia de equilíbrio, junto com aspectos físico-químicos dos sistemas ternários compostos por hidrocarbonetos Alifáticos + Aromáticos + Líquidos Iônicos (ARCE, 2008; ALONSO, 2008; GARCÍA *et al.*, 2008; PEREIRO *et al.*, 2009; ARCE *et al.*, 2009; GARCÍA *et al.*, 2010; PEREIRO, *et al.*, 2010; GONZÁLEZ *et al.*, 2010).

MEINDERSMA & HAAN (2007) apresentaram também uma proposta conceitual desse processo de separação de hidrocarbonetos Alifático-Aromáticos. Eles concluíram que os líquidos iônicos que mostram um alto coeficiente de distribuição, $D_{\text{arom}} = 0,6 \text{ m/m}$, com seletividade razoável, $S_{\text{arom/alif}} = 40$, poderiam reduzir os custos de investimento anuais de M€ 25 a 30 (milhões de euros) para M€ 16 a 17 em relação aos investimentos tipicamente aplicados em processos de extração com sulfolano (MEINDERSMA & DE HAAN, 2007).

Remoção de ácidos naftênicos do petróleo

Ácidos naftênicos constituem uma mistura de vários ácidos carboxílicos. A presença desses no petróleo acarreta uma série de problemas operacionais, sobretudo nas refinarias, tais como a formação de espuma na dessalinização, podendo também envenenar catalisadores e levar a formação de crosta corrosiva. Tipicamente ácidos naftênicos são efetivamente removidos do *bulk* petrolífero por lavagem básica (aquosa), mas, essa metodologia apresenta graves problemas de emulsificação (VARADARAJ & SAVAGE, 2000; SARTORI *et al.*, 2000; SARTORI *et al.*, 2001; REN *et al.*, 2004; LI-JUAN & SHEN, 2007; SUN *et al.*, 2007; TANG *et al.*, 2007; SHEN, 2008; LI-JUAN *et al.*, 2008).

Pesquisadores chineses propuseram em 2008 uma nova maneira para separar ácidos naftênicos de petróleos. Isso foi realizado através da formação de líquidos iônicos. Este método utiliza o caráter básico do imidazol heterocíclico para preparar líquidos iônicos de *Brønsted* a partir de uma reação ácido-base entre ácidos naftênicos e o imidazol para formar líquidos iônicos com o ânion naftaleno (LI-JUAN *et al.*, 2008).

2.3 Aspectos termodinâmicos

ÇENGEL e BOLES (2002) relatam que os processos na natureza envolvem alguma interação entre a energia e a matéria, assim, é raro imaginar uma área que não se relacione à termodinâmica. Consequentemente, desenvolver uma compreensão dos princípios básicos da termodinâmica tem sido por muito tempo uma parte essencial de instrução da engenharia.

De fato, a termodinâmica não só estuda as transformações de energia, como também, visa descrever a natureza através de suas leis. Um conceito importante na termodinâmica é o estado de equilíbrio, que se trata de um sistema que não é sujeito à mudança de energia, portanto, sem qualquer alteração na composição em consequência das reações químicas ou bioquímicas, entre outros. Este estado do sistema é o estado de equilíbrio (SANDLER, 2006).

2.3.1 Comportamento UCST e LCST

Para o entendimento dos vários tipos de diagramas de equilíbrio, alguns conceitos são empregados na literatura. Por exemplo, uma transição do tipo Temperatura Crítica Superior de Solubilidade, mais conhecida como transição do tipo UCST (Upper Critical Solution Temperature), ocorre quando um sistema líquido bifásico torna-se monofásico com o incremento da temperatura a pressão constante, ou seja, a região imiscibilidade líquido - líquido diminui com o aumento da temperatura. A transição do tipo Temperatura Crítica Inferior de Solubilidade, também conhecida como transição do tipo Lower Critical Solution Temperatures (LCST), ocorre quando uma mistura monofásica líquida se separa em duas fases líquidas com o incremento da temperatura a pressão constante. Neste caso, um aumento de temperatura provoca um aumento da região de imiscibilidade líquido - líquido. As transições do tipo UCST e LCST são delimitadas por pontos críticos terminais. A existência de transições de fases do tipo UCST e do tipo LCST pode ser diretamente interpretada pela assimetria molecular (FOLIE e RADOZ, 1995). Em baixas temperaturas e altas pressões, as interações entre moléculas semelhantes (solvente - solvente e soluto - soluto) são mais fortes que as interações soluto - solvente (FOLIE e RADOSZ, 1995). Como resultado, o sistema se divide em duas fases líquidas distintas. À medida que aumenta a temperatura, as interações solvente - soluto ficam mais fortes e a temperatura limite em que as duas fases líquidas podem coexistir é chamada de Ponto Crítico Terminal Superior mais conhecido como Upper Critical End Point (UCEP). Em temperaturas próximas a temperatura Crítica do Solvente, existe o efeito do volume livre do solvente. Este efeito tem como consequência uma movimentação mais rápida das moléculas de solvente que tendem a se separar da solução e constituir uma segunda fase líquida. A menor temperatura que corresponde ao surgimento desta segunda fase é chamada de Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP).

2.3.2 Dados de equilíbrio com líquidos iônicos

Dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas com líquidos iônicos e hidrocarbonetos ainda são escassos na literatura. Os trabalhos de LETCHER *et al.*, (2003a); LETCHER e DEENADAYALU, (2003b); LETCHER e REDDY, (2004, 2005); ARCE *et al.*, (2007); DEENADAYALU *et al.*, (2006); MEINDERSMA *et al.*, (2006a, 2006b) serão citados abaixo. Nesta seção é feita uma revisão dos trabalhos citados acima acerca de sistemas contendo LIs. Vários desses autores reportam valores numéricos para os desvios entre as composições experimentais e calculadas; no entanto, as definições matemáticas destes desvios

em alguns casos diferem de trabalho para trabalho, por isso uma comparação numérica direta não é possível.

LETCHER *et al.*, (2003a) estudaram valores de seletividade para sistemas ternários líquido-líquido das misturas (cloreto de 1-metil-3-octilimidazolio+ um alanol +um alceno) a 298,2K. Os dados foram medidos a fim de investigar a possibilidade de utilizar [OMIM][Cl] como solvente no estado líquido nos processos de extração. A eficácia da extração de benzeno de um alceno por [OMIM][Cl] é relatado como uma razão de solubilidades nas duas fases. Esta quantidade, conhecido como o 'selectividade', foi encontrada aumentando com o número de carbonos crescente do alceno. O modelo NRTL foi usado para correlacionar os dados experimentais.

LETCHER e DEENADAYALU (2003b) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido para as misturas ternárias 1-metil-3-imidazolio octil- cloro [C₈MIM][Cl]+ benzeno + um alceno a T=298,2K. Os alcanos utilizados foram heptano, dodecano e hexadecano. As composições das misturas ternárias na curva de coexistência e as soluções conjugadas foram avaliadas utilizando dados de densidade. O [C₈MIM][Cl] é um líquido iônico que possui pressão de vapor muito baixa é, portanto, um solvente em potencial. Este solvente é solúvel em água e estável no ar. Existem muito poucos dados na literatura sobre misturas ternárias envolvendo líquidos iônicos. A equação NRTL foi usada para correlacionar os dados experimentais das “tie-lines. Quanto à eficácia da extração de benzeno de um alceno por [C₈MIM][Cl] é relatada como uma relação de solubilidade em duas fases. Esta quantidade, conhecida como a “seletividade”, aumentou com o número de carbonos da cadeia do alceno.

LETCHER e REDDY (2004, 2005) mediram respectivamente dados de equilíbrio líquido-líquido para misturas de 1-hexil-3 metilimidazol (tetrafluoroborato hexa fluorofosfato) + etanol + (1-hexeno ou 1-hepteno) a T= 298,2 K. Os dados apresentados fornecem informações valiosas sobre como a variação do ânion do líquido iônico pode ter um efeito marcante sobre o poder de separação. As tie-lines foram correlacionadas com o uso do modelo NRTL. Os valores de seletividade, a partir das tie-lines, indicam que estes dois líquidos iônicos são solventes apropriados para a extração líquido-líquido de etanol a partir de olefinas.

Foi medido experimentalmente por ARCE *et al.*, (2007) o equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternários formado pelo hexano, benzeno e do líquido iônico 1-etil-3-metilimidazolio bis (trifluorometil) sulfonilamida [C₂MIM][NTF₂], nas temperaturas de 25°-

40° C. Os resultados mostram que o $[C_2MIM][NTF_2]$ pode remover seletivamente benzeno de suas misturas com hexano, sugerindo que este líquido iônico pode ser usado como uma alternativa nos processos de extração de solvente líquido para a remoção de compostos aromáticos de suas misturas com alcanos.

DEENADAYALU *et al.*, (2006) mediram equilíbrio com líquidos iônicos $[Emim][OcSO_4]$, $[MOcIM][MDEGSO_4]$ a pressão atmosférica para determinar seu potencial como solventes para extração de um composto aromático em uma mistura de alcanos. A metodologia utilizada fora o “cloud point” para determinar os dados da curva binodal. Os efeitos do aumento do comprimento da cadeia do alcano em sistemas ternários, envolvendo líquido iônico + composto aromático + alcano são discutidos. Os dados obtidos também foram utilizados para calcular os valores de seletividade. Os Lis $[EMINS][OcSO_4]$ e $[MOcIM][MDEGSO_4]$ constituem solventes potenciais para a separação de compostos aromáticos dos alcanos. Uma vez que estes Lis $[EMINS][OcSO_4]$ e $[MOcIM][MDEGSO_4]$ são altamente solúveis em água, isso irá aumentara suarecuperaçãoa partir do extratodereutilização.

MEINDERSMA *et al.*, (2006a,2006b) determinaram respectivamente os dados experimentais do ELL e as composições foram correlacionadas utilizando (NRTL) para os três sistemas: benzeno + N-hexano + 4-metil-N-butilpiridino tetrafluoroborato em $T=313,2$ e $333,2K$ e $P=0,1MPa$; etilbenzeno + N-octano + 4-metil-N-butilpiridino tetrafluoroborato em $T=313,2$ e $333,2K$ e $P=0,1MPa$; xileno + N-octano + 4-metil-N-butilpiridino tetrafluoroborato em $T=313,2$ e $348,2K$ e $P=0,1Mpa$; já em “2006b” Meindersma e outros realizaram o equilíbrio líquido-líquido ternário para as misturas de tolueno + n-heptano + um líquido iônico ($[MEBUPY]BF_4$, $[EMIM]C_2H_5SO_4$, $[MMIM]CH_3SO_4$, $[BMIM]CH_3SO_4$). O líquido iônico $[MEBUPY]BF_4$ é, portanto, um solvente adequado para substituir sulfolano no processo de extração industrial para a separação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

2.3.3 Técnicas para a quantificação de fases

Técnicas para medição de equilíbrio a baixa pressão têm sido investigadas com destaque na última década. Os dispositivos modernos estáticos e dinâmicos têm permitido a coleta rápida de dados confiáveis de sistemas isotérmicos e isobáricos. Interesse especial na detecção dos coeficientes de atividade tem estimulado o aperfeiçoamento dos métodos de medição em sistemas diluídos (DOMANSKA *et al.*, 2010).

ANTHONY *et al.*, (2001) apresentaram o equilíbrio de fases de água e três líquidos iônicos: $[C_4MIM][PF_6]$, $[C_8MIM][PF_6]$ e $[C_8MIM][BF_4]$. A quantidade de líquido iônico na

fase rica em água foi analisada através de espectroscopia UV-visível, já as que contemplam fase rica em líquido iônico foram analisados por titulação KarlFischer, imediatamente após o equilíbrio.

ÇEHRELI *et al.*, (2006) estudaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas água, 1-propanol e os solventes: metil-acetato, etil-acetato e n-propil acetato, na temperatura de 298,2 K. A composição das amostras separadas é analisada utilizando a cromatografia gasosa com detectores de ionização de chama e de condutividade térmica e os dados experimentais são correlacionados pelos modelos de UNIQUAC e UNIFAC. Além disso, é feita uma comparação da capacidade de extração de cada solvente de acordo com seus coeficientes de distribuição e fatores de separação.

WANG *et al.*, (2009) investigaram o comportamento de líquido iônico hidrofóbico [Bmim][PF6] e PEO-PPO-copolímero em três álcoois separadamente, incluindo o etanol, n-propanol e n-butanol. De modo geral, as microemulsões obtidas na literatura têm sido caracterizadas por diferentes técnicas, incluindo a condutivimetria elétrica, UV-Vis e espalhamento de luz dinâmico (DLS).

GARCÍA *et al.*, (2011) determinaram o equilíbrio líquido-líquido (ELL) para os quatros sistemas ternários: {heptano + tolueno + N-butil-piridínio bis-(trifluoro metilsulfonil)imida [BPY][TF₂N], ou 2-metil-N-butil piridíniobis-(trifluorometilsulfonil)imida [2BMPY][TF₂N], ou 3-metil-N-butil-piridínio bis-(trifluoro metilsulfonil)imida [3BMPY] [TF₂N], 4-metil-N-butil-piridínio bis-(trifluorometilsulfonil)imida [4BMPY][TF₂N]} em 313,2K e a pressão ambiente. A fase rica em heptano foi analisado por um espectrometro de RMN. Os espectros de ¹H RMN não mostram sinais detectáveis de líquidos iônicos para essas frações molares na fase rica em heptano. Assim, análises cromatográficas de cada fase mais um balanço de massa global sobre hidrocarbonetos na mistura foram realizados para determinar as composições das fases.

2.4 Aspectos mecânicos

2.4.1 Água como soluto (rompimento da rede eletrostática e formação de clusters e micelas)

A estrutura química dos líquidos iônicos determina a natureza das interações intermoleculares e também das propriedades macroscópicas tais como as propriedades termodinâmicas e de transporte (ZHAO *et al.*, 2009) . Uma compreensão mais aprofundada do efeito da estrutura molecular e de propriedades microscópicas de líquidos iônicos é primordial na compreensão e no melhoramento das propriedades macroscópicas do sistema

(GAO *et al.*, 2010). Uma das interações mais estudadas diz respeito ao sistema água/ líquidos iônicos. As moléculas de água interagem preferencialmente com o grupamento polar (ânion) dos líquidos iônicos formando ligações de hidrogênio.

JIANG *et al.*, (2007) relatam através da dinâmica molecular que a formação da estrutura de micela em função do teor de água pode ser explicada com a interação hidrofóbica do grupamento não polar e a separação do cátion-ânion rompendo a rede eletrostática após a introdução da água (Figura 2). Para altas proporções de água, a organização estrutural é destruída por mais e mais aglomerados de água e todo o sistema torna-se altamente difusivo. Neste caso, uma estrutura de micela livre pode ser formada. DANTEN *et al.*, (2009) e FAZIO *et al.*, (2008) relatam que as moléculas de água não interagem diretamente com o anel ácido do Imidazol (C_2-H). Entretanto, o anel ácido do imidazol (C_2-H) afeta a quantidade de água absorvida e a força de ligação hidrogênio/ânion e as moléculas de água (CAMMARATA *et al.*, 2001; SAHA e HAMAGUCHI, 2006).

Os resultados da dinâmica molecular demonstram que líquidos iônicos baseados no imidazol podem ser induzidos a formarem nanoestruturas ao ser adicionada certa quantidade de água, relativa à amostra seca; de fato, a água forma um aglomerado desordenado (clusters) com o ânion e o cátion pode adotar uma orientação diferenciada relativo à cadeia alquílica (DOWNARD *et al.*, 2004, JIANG *et al.*, 2007). O requisito necessário para isso, fora a habilidade do ânion em formar ligações de Hidrogênio com a água. Consequentemente, o fenômeno de hidrofilia está mais relacionado ao ânion (CAMMSRATA *et al.*, 2001; RIVERA-RUBERO e BALDELLI, 2004))

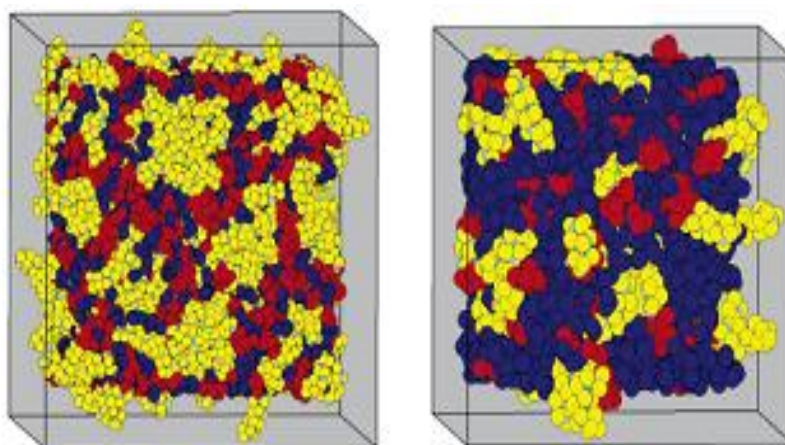


Figura 2. Representação do rompimento da estrutura eletrostática de líquidos iônicos por Água, onde o grupamento polar, grupamento apolar e a água são representados por Vermelho, Amarelo e Azul respectivamente. Adaptado de JIANG *et al.*, (2007).

2.4.2 Solute não polar (formação de clatratos)

Classicamente, os hidrocarbonetos alifáticos são classificados como apolares, visto que, possuem níveis muito baixos de diferença de eletronegatividade. O trabalho de simulação de PÁDUA *et al.*, (2007) mostra uma distribuição radial entre o grupos metílicos do n-hexano e o carbono final da cadeia lateral, demonstrando a fraca interação existente entre o hidrocarboneto alifático e o líquido iônico. Muitos compostos aromáticos são completamente miscíveis em líquidos iônicos, como Benzeno + $[C_n\text{MIM}][\text{NTF}_2]$ com $n > 10$ sendo totalmente miscível a temperatura ambiente (LACHWA *et al.*, 2006). Shiflet e colaboradores estudaram o comportamento de fase de líquidos iônicos halogenados com benzeno e seus respectivos substituintes. Os resultados demonstram que a polaridade e o tamanho da molécula em relação ao substituinte são importantes na solubilidade, sendo que, quanto menor a molécula e maior polaridade, melhor o nível de solubilidade (YOKOZEKI *et al.*, 2008; SHIFLETT *et al.*, 2009; SHIFLETT *et al.*, 2010).

Em seus estudos de simulação molecular, HUANG *et al.*, (2005) relatam o aparecimento de cavidades localizadas devido a pequenos rearranjos angulares do ânion onde as moléculas (solute) podem se posicionar acima e/ou abaixo do anel imidazol. À medida que a quantidade de soluto molecular aumenta, uma quantidade menor de soluto pode preencher as cavidades criadas por esses rearranjos angulares do ânion $[\text{NTF}_2]$ resultando em menor solubilidade. Quanto menor o tamanho da molécula que interage com o líquido iônico, maior a solubilidade, permitindo que o soluto se organize nas cavidades acima e abaixo do anel imidazol (SHIFLETT *et al.*, 2009). Forma-se assim uma estrutura denominada de *clatrato*, um fenômeno originalmente reconhecido por HOLBREY *et al.*, (2003). Os mesmos discutiram as interações específicas existentes entre o cátion imidazol e as moléculas de hidrocarboneto aromático. Julgando a partir de observações feitas através do sistema modelo ($C_1\text{MIM PF}_6$ + Benzeno), a estrutura revela que o cátion imidazol formara fracas ligações de hidrogênio C-H... π , em contraste apresenta estruturas cristalinas de $[C_1\text{MIM}][\text{PF}_6] 0.5C_6H_6$, uma matriz tridimensional de hidrogênio com cátions e ânion unidos. Essa rede tridimensional permite a formação de canais que possibilita a inserção das moléculas de benzeno por compressão π - π entre dois cátions imidazol.

DEETLEFS *et al.*, (2005) também relataram que as interações entre os íons e o benzeno são dominadas pela distribuição de carga em torno do anel benzênico, isso, analisando a distribuição radial para essas interações H-H entre o cátion e o benzeno. Assim, o cátion dialquilimidazol é capaz de formar interações específicas, orientadas por solventes tais como

aromáticos e cloroalcanos. Estes tipos de interações, ligações predominantemente de hidrogênio, são provavelmente responsáveis por essa riqueza de diagramas de fases entre solventes orgânicos e líquidos iônicos.

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos Experimentais

Os trabalhos de LACHWA *et al.*, (2006); HU *et al.*, (2006); FREIRE *et al.*, (2008), formam a base de toda metodologia utilizada respectivamente para Hidrocarbonetos Aromáticos + líquidos iônicos, Hidrocarbonetos Alifáticos + líquidos iônicos, Água + líquidos iônicos por apresentarem sistemas semelhante. Em seguida, pontos do mesmo sistema de fases foram reproduzidos para validar a metodologia. Após ter verificado e comprovado a eficácia da metodologia apresentada nesta dissertação, os novos dados dos sistemas podem ser determinados, pois serão considerados de boa qualidade.

3.1 Equipamentos e materiais

Os equipamentos utilizados para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido foram basicamente: Vials, célula de equilíbrio, balança analítica, agitador magnético, banho termostático, forno, espectrofotômetro de ultravioleta-vísivel e o Titrand Karl Fischer Coulométrico.

A água utilizada nos experimentos foi destilada e deionizada usando um purificador de água MiliQ. Os seguintes LI's: foram utilizados: bis (trifluormetilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazol [C₄MIM][NTF₂], bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-metil-3-octilimidazol, [C₈MIM][NTF₂], bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-dodecil-3-metilimidazol [C₁₂MIM][NTF₂], trifluorometanossulfonato de 1-metil-3-octilimidazol [C₈MIM][TFO], bis (trifluormetilsulfonil)imidato de 1-butil piridínio [C₄PY][NTF₂]. Todos os LI's foram adquiridos a partir da IoLiTec com porcentagem de pureza maior que 98%. As estruturas catiônica e aniônica encontram-se respectivamente nas Tabelas 5 e 6. Os demais reagentes são apresentados na Tabelas 4 com algumas características físico-químicas e foram usados sem nenhuma purificação adicional.

3.1.1 Reagentes

Tabela 4. Características físico-químicas dos reagentes utilizados neste trabalho.

Composto químico	Fabricante	Pureza%	Densidade g/cm ³ 25° *	Teor de Água (ppm)
Água	Milli-Q	-	-	-
Tolueno	Sigma Aldrich	99,99	-	-
Heptano	Sigma Aldrich	99	-	-
O-Xileno	Sigma Aldrich	98	-	-
[C ₄ MIM] [NTF ₂]	IoLiTec	98,8	1,43432	459,6
[C ₈ MIM] [NTF ₂]	IoLiTec	99	1,32054	267,2
[C ₁₂ MIM] [NTF ₂]	IoLiTec	98	1,23020	298,7
[C ₄ PY] [NTF ₂]	IoLiTec	99	1,44823	522,6
[C ₈ MIM] [TFO]	IoLiTec	99	1,19339	1788,9

* Dados obtidos através de um densímetro da Anto Paar DMA 4500.

Tabela 5. Representação estrutural dos cátions.

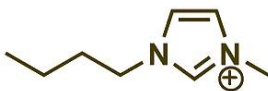
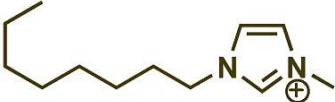
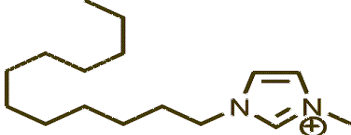
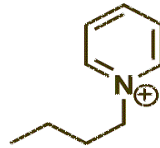
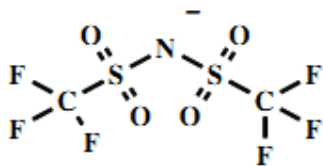
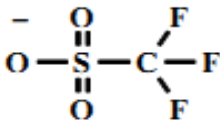
Abreviação	Descrição	Estrutura química
[C ₄ MIM] ⁺	1-Butil-3-Metilimidazólio	
[C ₈ MIM] ⁺	1-Octil-3-Metilimidazólio	
[C ₁₂ MIM] ⁺	1-Dodecil-3-Metilimidazólio	
[C ₄ PY] ⁺	1-Butil-Piridínio	

Tabela 6.Representação estrutural dos ânions.

Abreviação	Descrição	Estrutura química
[NTF ₂] ⁻	bis(trifluormetilsulfonyl)imida	
[TFO] ⁻	Trifluorometanossulfonato	

3.2 Aparatos e medidas de equilíbrio de fases líquido-líquido

Nesse trabalho foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários contendo água, líquidos iônicos e hidrocarbonetos em diferentes temperaturas e na pressão ambiente. Os sistemas binários envolvem sempre cada um dos líquidos iônicos com água, heptano, tolueno ou O-xileno. Assim, foram medidos 20 sistemas binários na faixa de temperatura de 293,15 a 313,15K em intervalos de 5 K. Os dados com água, alifático, aromáticos são consequência respectivamente de: quadruplicada, triplicata e no máximo de seis medidas experimentais.

Inicialmente foram realizadas análises para determinar o teor de água nos líquidos iônicos através de titulação com reagente Karl Fischer; [C₄MIM][NTF₂], [C₄PY][NTF₂], [C₈MIM][NTF₂], [C₈MIM][TFO], [C₁₂MIM][NTF₂] apresentam respectivamente: 459,6; 522,6; 267,2; 1788,9; 298,7 ppm .

3.2.1 Sistemas envolvendo água

Para os sistemas binários contendo água e líquidos iônicos, as medidas de solubilidade mútua entre água e líquido iônicos foram realizadas nas temperaturas de (293,15-313,15) K e à pressão atmosférica. Para estes sistemas foram utilizados frascos de vidro de 2 mL com tampa. Inicialmente, determinadas massas de água e líquido iônico eram pesadas em uma balança de precisão (SHIMADZU, modelo: AX 200) e adicionadas nos frascos e os mesmos vedados. Os frascos com a mistura eram então agitados em vortex por aproximadamente 1 hora e posteriormente postos em repouso para que houvesse a separação das fases por um

período mínimo de 48h. Este período provou ser o tempo mínimo necessário para garantir uma separação completa das duas fases, uma vez que as medições feitas posteriormente não revelaram uma variação significativa da medida. Durante o período para a separação das fases, os frascos foram inseridos em um banho de ar (recipientes de vidro encamisados) e a temperatura foi mantida constante com o auxílio de um banho termostático, com precisão de $\pm 0,1\text{K}$. Após o período de repouso, a solubilidade da água na fase rica em líquido iônico foi determinada através de titulação com reagente Karl-Fischer (titulador coulométrico TRITINO 870 Metrohm) e a solubilidade dos líquidos iônicos na fase rica em água foi determinada por espectroscopia de UV visível no comprimento de onda 211, 212, 258 nm usando curvas de calibração previamente construídas. Estes comprimentos de onda foram encontrados como sendo os comprimentos máximos de absorção de UV para os cátions da família do imidazol e da piridina respectivamente. Ambas as fases, foram amostradas a cada temperatura de equilíbrio utilizando seringas. Para a fase rica em líquidos iônicos, amostras de aproximadamente 0,1 a 0,2 g foram tomadas e diretamente injetadas no titulador KF, enquanto que para a fase rica em água amostras de aproximadamente 0,1 a 0,15 mL foram tomadas e diluídas por um fator que variou de (1:10 a 1:50) (v:v) em água ultra pura dependendo da solubilidade do LI em estudo. A alta precisão e exatidão deste método pode ser ligada não apenas ao procedimento gravimétrico, mas também para as diluições das amostras da fase rica em água evitando separação de fase quando se trabalha em temperaturas diferentes da temperatura ambiente. A Figura 3 apresenta a unidade experimental utilizada.



Figura 3. Aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases para o sistema com água.

Procedimento de análise em espectrofotômetro de ultravioleta–visível

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética por muitas moléculas, quando os seus elétrons se movimentam entre níveis energéticos. Um espectrofotômetro é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromático através de uma solução e mede a quantidade de luz que foi absorvida por essa solução. Usando um prisma, o aparelho separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda (tal como acontece no arco-íris com a separação das cores da luz branca). Pode-se assim fazer passar através da amostra um feixe de luz monocromática (de um único comprimento de onda, ou quase). O espectrofotômetro permite saber que quantidade de luz é absorvida a cada comprimento de onda (VOGEL, 2002).

Um importante parâmetro de análise é o espectro de absorção de um determinado analito, o qual pode ser descrito pela lei de Lambert-Beer. A medida de absorbância da radiação ultravioleta e visível tem uma ampla aplicação na determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies inorgânicas e orgânicas (SOOK *et al.*, 2002). A lei de Lambert-Beer propõe uma relação linear entre a absorbância e a concentração do analito.

$$A=abc \quad \text{Eq 1.}$$

De acordo com a lei de Beer, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b do meio absorvente, como expresso pela equação acima.

Para determinar o comprimento de onda de máxima absorção para os diferentes líquidos iônicos estudados, foi realizada uma varredura em uma faixa de comprimento de onda entre 300 a 190 nm para o branco (solvente que contém os analitos, no caso a água) e solução com os líquidos iônicos. Foi verificado e confirmado com a literatura que esses líquidos iônicos hidrofóbicos absorvem a onda eletromagnética em um comprimento de 211 nm. De início, partiu-se de uma solução de $[C_{12}MIM][NTF_2]$ em água de concentração $0,099 \text{ g.L}^{-1}$. As respostas da absorbância na varredura destas amostras, separadamente, não estavam dentro da lei de Lambert-Beer (ou seja, não ocorreu uma relação linear entre absorbância e concentração do analito), bem como as outras amostras de $[BMIM][NTF_2]$, $[OMIM][NTF_2]$. Para resolver este problema foram necessárias, diluições das amostras até os resultados apresentarem-se na região de linearidade segundo a lei de Lambert-Beer.

Segundo FREIRE *et al.*, (2008), o líquido iônico $[OMIM][NTF_2]$ possui uma solubilidade a 20° de $0,08523 \text{ g.100 mL}^{-1}$ em água desta forma, as diluições para o líquido

iônico [OMIM] [NTF₂] começaram a ser realizadas a partir dessa informação. O mesmo foi feito para o [BMIM][NTF₂] e [C₁₂MIM][NTF₂], porque esses líquidos iônicos apresentam estruturas semelhantes.

Para determinar a curva analítica de calibração do [C₁₂MIM] [NTF₂], preparamos uma solução mestre de concentração 0,099 g.L⁻¹. Em seguida, foram realizadas diluições em balões de 25 mL. As amostras foram lidas em duplicata no espectrofotômetro de ultravioleta visível no comprimento de onda de 211 nm, observadas no equipamento que possui uma precisão na terceira casa decimal. As absorbâncias das amostras, e a curva analítica de calibração podem ser visualizadas no Apêndice I. Todas as medidas foram realizadas na temperatura de 25 °C.

Para construir a curva analítica de calibração do [OMIM][NTF₂], [BMIM][NTF₂], [OMIM][TFO] e [BPY][NTF₂] foi utilizado o mesmo procedimento descrito para fazer a curva analítica de calibração do [C₁₂MIM][NTF₂]. Os dados da absorbância com sua respectiva concentração e o gráfico da curva analítica de calibração dos líquidos iônicos são apresentados no Apêndice I.

3.2.2 Sistemas envolvendo hidrocarboneto alifático

Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido envolvendo Heptano e os diferentes líquidos iônicos foram realizados nas temperaturas de (293,15-313,15) K em intervalos de 5K e à pressão atmosférica. Para esses sistemas foram utilizados frascos de vidro de 7 mL com septo. Da mesma forma que para os sistemas contendo água, massas de heptano e de líquido iônico foram pesadas e inseridas nos frascos de vidro. Esses eram então agitados vigorosamente em vortex por aproximadamente 1 hora e postos em repouso para que houvesse a separação das fases por um período mínimo de 24h segundo PEREIRO *et al.*, (2007) sob temperatura controlada. A temperatura foi mantida com os frascos de vidro contendo as fases suportados em uma grade de alumínio imersa em um banho termostático capaz de manter a temperatura com erro de $\pm 0,1$ K. A Figura 4 apresenta a unidade experimental empregada para as medidas de equilíbrio envolvendo heptano e líquidos iônicos.

Os níveis de solubilidade do líquido iônico na fase rica em heptano foram determinados por espectroscopia de UV no comprimento de onda de 211nm, 212 nm usando curvas de calibração previamente construídas. Por exemplo, 1 mL da fase superior (Hidrocarboneto) foi coletado e pesado. Cada amostra coletada era colocada em estufa na temperatura de ebulição do solvente para evaporação do mesmo até peso constante. Após a evaporação do solvente, o

líquido iônico ainda presente nos frascos era diluído em 10 mL de etanol e sua concentração analisada por UV. Em geral, os níveis de absorbância encontrado ficaram em uma faixa de $\approx$ (0,1 -1,0) abs. Assim, foi possível quantificar o líquido iônico presente na fase rica em heptano. Para a quantificação do heptano na fase rica em líquido iônico foi utilizado o método gravimétrico. Para tal, aproximadamente 1g da fase rica em líquido iônico era amostrada e acondicionada em estufa na temperatura de ebulição do solvente para a evaporação do mesmo. A massa resultante era então quantificada por pesagem e a diferença entre a massa inicial (antes da evaporação) e a massa final (após evaporação) referia-se à quantidade de heptano solúvel no líquido iônico a uma dada temperatura. Cabe ressaltar que o procedimento de evaporação só pode ser feito por uma característica peculiar dos líquidos iônicos que apresentam baixa pressão de vapor, ou seja, baixíssima volatilidade a pressão ambiente.



Figura 4. Aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases líquido-líquido envolvendo heptano e diferentes líquidos iônicos.

3.2.3 Sistemas envolvendo hidrocarboneto aromático

Todos os experimentos para determinar o equilíbrio de fases entre líquidos iônicos e aromáticos foram realizados utilizando o método de *cloud point*, nas temperaturas (283,15; 293,15; 303,15; 313,15; 323,15) K. Uma célula de equilíbrio com volume aproximadamente de 50 mL com a possibilidade de circulação através de um banho termostático com uma precisão de 0.1 K , uma balança analítica, com uma incerteza de 0,1mg, um agitador magnético e um termopar com precisão de 0.1K foram usados no experimento. A célula de equilíbrio foi selada com sépto polimérico para minimizar a evaporação do solvente durante

os experimentos, sendo não significativa pela diversidade de forças atuante no sistema binário. Com a massa conhecida de aromático (cerca de 8 a 10 g) e agitação contínua a temperatura constante, o líquido iônico fora gotejado com o auxílio de uma seringa de 1 ml até que a solução tornou-se ligeiramente turva. Com cuidado na observação, a temperatura fora sempre anotada, assim como a massa de líquido iônico gasto no processo de turbidez. O abaixamento ou elevação da temperatura, assim como as escolhas das frações mássicas do sistema, foi realizada de acordo com experiência prévia adquirida em artigos científicos relacionados a área. Um total de seis corridas por temperatura foi realizada a fim de aumentar o nível de confiança referente à difícil visualização do cloud point. A incerteza de 0,01% é resultado do desvio padrão das medidas experimentais.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões

Existem dificuldades experimentais associadas à determinação de dados de equilíbrio de fase com líquidos iônicos não só pela técnica de medição, mas também pelo tempo e custo. O artifício de validação é de grande valia para definir se uma metodologia desenvolvida está inteiramente adequada aos objetivos a que se destina, a fim de se obter resultados confiáveis que possam ser satisfatoriamente interpretados. Envolve o desenvolvimento de um método científico, de uma adaptação ou implementação de um método conhecido e um processo de avaliação que estime sua eficiência em comparação com trabalhos com alto fator de impacto mundial. Além disso, a validação da metodologia pode ser considerada um dos principais instrumentos de garantia da qualidade, pois possibilita o conhecimento das limitações e da confiabilidade de uma metodologia, da instalação de um equipamento ou de um processo produtivo.

4.1 Validação metodologia sistema com água

A Figura 5 representa a validação da metodologia aplicada aos sistemas com água. Isso em comparação com os dados obtidos de FREIRE *et al.*, (2008), observou-se que ambos utilizaram espectroscopia de UV-Visível e titulador coulométrico de Karl Fisher. A solubilidade da água nos líquidos iônicos, em unidades de fração de molar é em ordens de magnitude, maior (10^1) do que a solubilidade dos líquidos iônicos em água (10^{-4}). Estas diferenças foram estudadas por dinâmica molecular, onde verificou-se que LÍs são muito menos solúveis em água do que a água em líquidos iônicos (SIEFFERT e WIPFF, 2006; FREIRE *et al.*, 2008).

Os desvios entre diferentes autores pode ser atribuído a dificuldade em medir experimentalmente as baixas solubilidades dos líquidos iônicos e também pelo longo tempo de equilíbrio, sendo necessário para assegurar que o estado de equilíbrio fosse atingido.

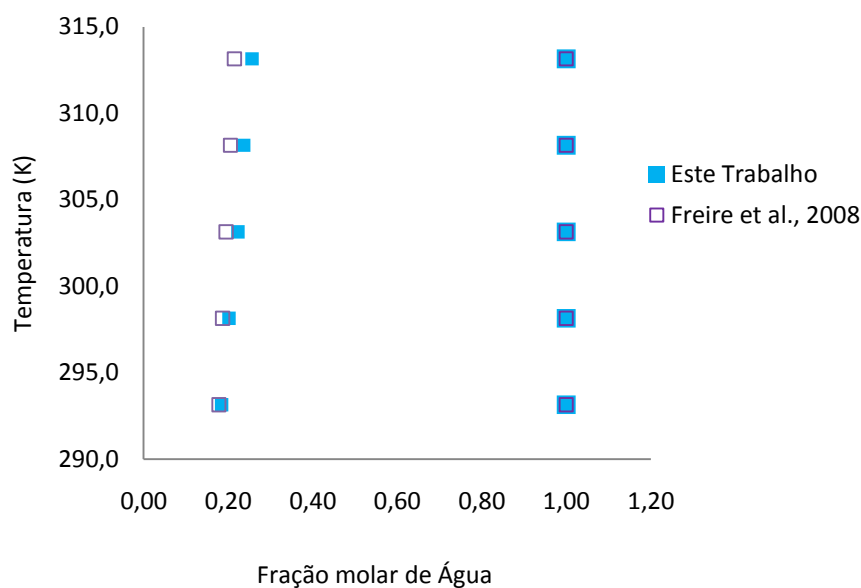


Figura 5. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a Água e LÍs (líquidos iônicos) na validação da metodologia com FREIRE *et al.* ,(2008); [C₈MIM][NTF₂]+Água em termos de fração molar de água em função da Temperatura .

4.2 Validação metodologia sistema com hidrocarboneto alifático

A Figura 6 representa a validação da metodologia aplicada aos sistemas líquidos iônicos+ Heptano. Obtendo dados de PEREIRO *et al.*, (2007), onde este realiza o equilíbrio líquido-líquido com $[C_4MIM][PF_6]$ + 1-Butanol utilizando método gravimétrico e espectroscópico para quantificação das fases em equilíbrio. Esta validação foi escolhida tendo em vista o caráter pouco polar do 1-Butanol e bastante polar do $[C_4MIM][PF_6]$, o que garante no mínimo duas fases; sendo este sistema muito semelhantes aos aplicados neste trabalho.

Para a fase rica em 1-Butanol a 20° PEREIRO *et al.*, (2007) obteve , em termo de fração molar, 0,050%; este trabalho obteve 0,052% (0,001% de desvio padrão). Quanto à fase rica em líquidos iônicos, a presença do 1-Butanol representou para PEREIRO *et al.*, (2007), 17,01%; já este trabalho obteve 16,32% (0,49% de desvio padrão), o que demonstra os baixos desvios em relação à literatura tornando a técnica reproduzível.

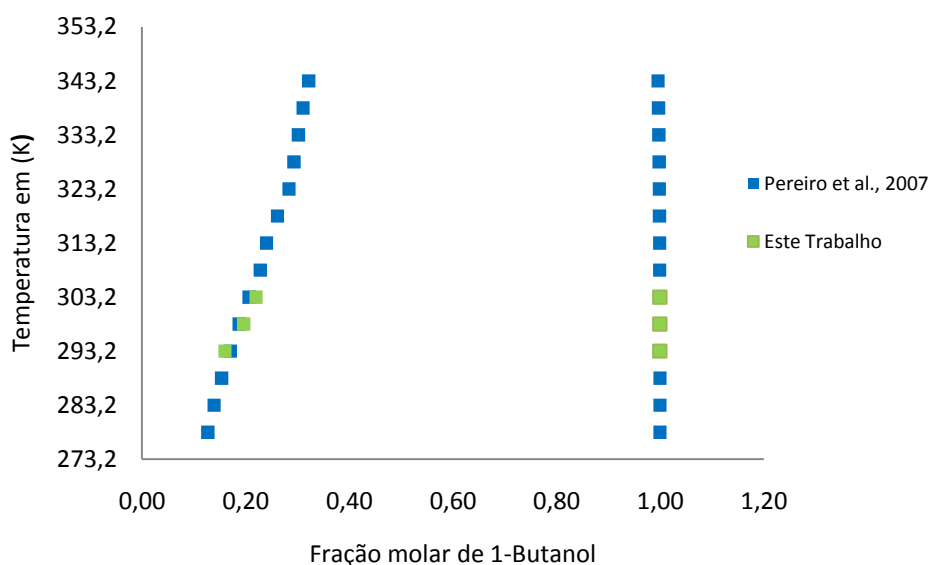


Figura 6. Diagrama de fases Líquido-Líquido para $[C_4MIM][PF_6]$ +1-Butanol na validação da metodologia com PEREIRO *et al.*, (2007) Azul , Este trabalho em Verde termos de fração molar de água em função da temperatura.

É apresentado na Tabela 7 os sistemas binários [C₄MIM][NTF₂] + Água, [C₈MIM][NTF₂] + Água, [C₁₂MIM][NTF₂] + Água, [C₄PY][NTF₂]+Água, [C₈MIM][TFO]+Água. Todos os sistemas apresentaram características UCST numa faixa de temperatura de 20° a 40°C. Para a fase aquosa, avaliando a hidrofobicidade dos líquidos iônico, é apresentado que [C₁₂MIM][NTF₂] > [C₈MIM][NTF₂] > [C₄MIM][NTF₂], possuem maior hidrofobicidade respectivamente. Ao avaliarmos a higroscopicidade dos mesmos é apresentado que [C₄MIM][NTF₂] > [C₁₂MIM][NTF₂] > [C₈MIM][NTF₂]. Podemos observar também esse desvio de linearidade em MAIA *et al.*, (2012), onde apresentam que o [C₁₀MIM][BF₄] > [C₆MIM][BF₄] > [C₈MIM][BF₄] em níveis de higroscopicidade e termos de fração molar. Mais adiante travaremos novamente essas outras discussões.

Tabela 7. Dados de medidas de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas líquidos iônicos+água

T /K	[C ₄ MIM] [NTF ₂]		[C ₈ MIM] [NTF ₂]		[C ₁₂ MIM] [NTF ₂]		[C ₄ PY] [NTF ₂]		[C ₈ MIM] [TFO]	
Fase Rica em Líquido Iônico										
	X _W	±σ	X _W	±σ	X _W	±σ	X _W	±σ	X _W	±σ
293,2	0,2429	0,0039	0,1844	0,0101	0,2175	0,0631	0,2529	0,0099	0,3690	0,0817
298,2	0,2510	0,0071	0,2020	0,0024	0,2348	0,0291	0,2664	0,0175	0,3767	0,0765
303,2	0,2636	0,0384	0,2229	0,0286	0,2363	0,0297	0,2938	0,0152	0,3816	0,0697
308,2	0,2894	0,0017	0,2372	0,0100	0,2653	0,0600	0,3087	0,0751	0,4150	0,0099
313,2	0,3016	0,0390	0,2563	0,0084	0,3043	0,0789	0,3338	0,0909	0,4212	0,0099
Fase Aquosa										
	X _{LI}	±σ	X _{LI}	±σ	X _{LI}	±σ	X _{LI} (258nm)	±σ	X _{LI}	±σ
293,2	4,03E-04	2,08E-04	1,00E-04	5,81E-05	6,79E-05	9,67E-06	3,98E-04	3,82E-05	7,24E-04	1,12E-04
298,2	4,32E-04	1,32E-04	1,08E-04	8,27E-05	8,43E-05	1,87E-05	3,99E-04	3,24E-05	7,60E-04	5,25E-05
303,2	4,43E-04	7,23E-05	1,10E-04	6,86E-05	10,3E-05	6,11E-05	4,09E-04	1,69E-05	7,74E-04	1,67E-04
308,2	4,69E-04	5,87E-05	1,22E-04	2,03E-05	11,3E-05	3,30E-05	4,40E-04	9,28E-05	8,15E-04	5,52E-05
313,2	4,80E-04	6,70E-05	1,42E-04	4,32E-05	15,8E-05	4,78E-05	5,08E-04	6,63E-05	8,42E-04	8,62E-05

KROLIKOWSKA *et al.*, (2012) relatam em seus trabalhos que a solubilidade de moléculas cíclicas em líquidos iônicos é geralmente mais elevada comparadas a hidrocarbonetos alifáticos (heptano). Tal relação é influenciada por vários fatores: a estrutura cíclica, análoga à estrutura de líquido iônico, menor volume molar e melhor efeito de empacotamento em comparação com alifático. Dessa forma, poderemos acompanhar nesse trabalho a mesma tendência. Abaixo na Tabela 8 é mostrado os sistemas binários : [C₄MIM][NTF₂]+Heptano, [C₈MIM][NTF₂]+Heptano, [C₁₂MIM][NTF₂]+Heptano, [C₄PY][NTF₂]+Heptano, [C₈MIM][TFO]+Heptano. Em destaque o nível de solubilidade do Heptano para a fase rica do líquido iônico [C₁₂MIM][NTF₂] sendo por volta de 50% em termos de fração molar.

Tabela 8. Dados de medidas de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas líquidos iônicos+heptano

T /K	[C ₄ MIM] [NTF ₂]		[C ₈ MIM] [NTF ₂]		[C ₁₂ MIM] [NTF ₂]		[C ₄ PY] [NTF ₂]		[C ₈ MIM] [TFO]	
Fase Rica em Líquido Iônico										
	X _{C7}	$\pm\sigma$	X _{C7}	$\pm\sigma$	X _{C7}	$\pm\sigma$	X _{C7}	$\pm\sigma$	X _{C7}	$\pm\sigma$
293,2	0,0588	0,0057	0,2108	0,0139	0,4996	0,04931	0,0388	0,01568	0,1815	0,0526
298,2	0,0768	0,0240	0,2346	0,0415	0,5085	0,01441	0,0453	0,00790	0,1998	0,0798
303,2	0,0886	0,0174	0,2413	0,0885	0,5146	0,04065	0,0514	0,00146	0,2092	0,0413
308,2	0,0927	0,1976	0,2429	0,0268	0,5230	0,05826	0,0553	0,00202	0,2190	0,0475
313,2	0,1076	0,2035	0,2582	0,0641	0,5483	0,13536	0,0625	0,00752	0,2884	0,1339
Fase Rica em Heptano										
	X _{LI}	$\pm\sigma$	X _{LI}	$\pm\sigma$	X _{LI}	$\pm\sigma$	X _{LI}	$\pm\sigma$	X _{LI}	$\pm\sigma$
293,2	1,91E-05	5,47E-06	1,99E-05	5,52E-06	6,32E-05	4,95E-05	3,12E-05	2,26E-06	3,17E-05	9,95E-06
298,2	2,38E-05	1,49E-05	3,04E-05	4,26E-06	6,33E-05	9,95E-05	4,82E-05	1,00E+05	7,15E-05	6,75E-06
303,2	2,54E-05	5,68E-07	4,14E-05	7,16E-06	6,61E-05	1,03E-05	5,54E-05	2,27E-05	7,33E-05	5,96E-06
308,2	5,42E-05	1,69E-05	4,70E-05	3,69E-05	7,49E-05	2,23E-05	7,22E-05	1,62E-05	8,25E-05	4,09E-05
313,2	9,05E-05	2,67E-05	5,30E-05	1,67E-05	8,85E-05	8,73E-06	14,4E-05	4,11E-05	8,95E-05	6,43E-06

4.3 Influência do tipo de cátion

4.3.1 Sistema com água

Nesse trabalho os líquidos iônicos são apresentados bastante higroscópicos (Figuras 7, 11, 15) e a taxa de absorção é função do cátion, seu substituinte e o ânion. É esperado que ânions com forte tendência de hidratação (halogenados) sejam higroscópicos. É surpreendente que mesmo líquidos iônicos com baixa capacidade de coordenação ($\text{NTF}_2, \text{PF}_6, \text{TFO}$) possam possuir comportamento higroscópico. A força motriz para essa absorção deve estar relacionada com uma mudança da ordem levando a uma estrutura de baixa energia.

A não homogeneidade conduz as moléculas neutras a residirem em regiões menos polares, enquanto as espécies iônicas sofrem rápida difusão em regiões mais polares. Há formação de distintos complexos onde prótons da água formam pontes de hidrogênio com ânions direto ($\text{A}\dots\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots\text{A}^-$), clusters e uma rede aquosa é comumente apresentada. Ou seja, em baixas concentrações as moléculas de água estão isoladas uma das outras fazendo com que haja pontes de hidrogênio preferencialmente com ânions do que com outras moléculas de água. Independentemente da hidrofobicidade do líquido iônico, poucos aglomerados de água existem. (SCHRODER *et al.*, 2000; CAMMARATA *et al.*, 2001; HANKE *et al.*, 2003; HOLBREY *et al.*, 2003; ARENZ *et al.*, 2005; SEDDON *et al.*, 2000; CANONGIA *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006; PÁDUA *et al.*, 2007; ARCE *et al.*, 2008)

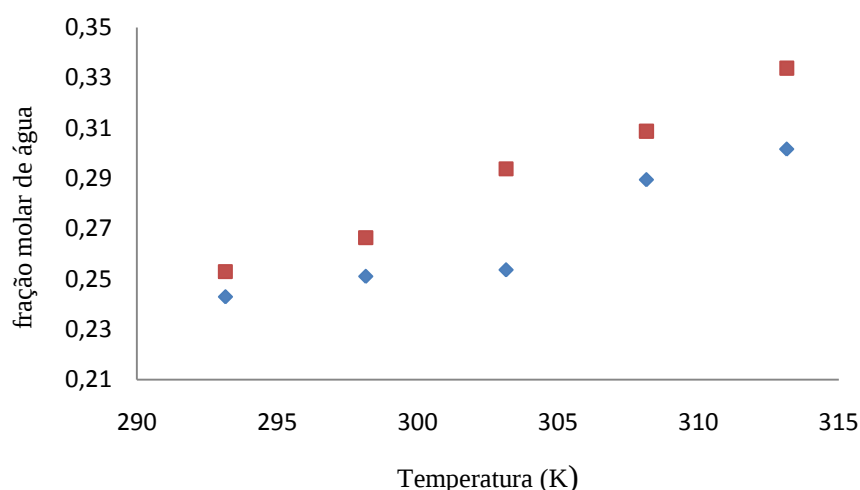


Figura 7. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Água e LÍs (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion no nível de higroscopicidade: $\square$ [C₄PY][NTF₂], $\diamond$ [C₄MIM][NTF₂] em termos de fração molar da água em função da temperatura.

Os resultados da Figura 7 exibem um aumento do nível de higroscopicidade na dependência da temperatura, onde a mudança do tipo de cátion (imidazol para piridina) não alterou sobremaneira o sistema na medida em que a 20° graus Celsius tanto o cátion $[C_4MIM]^+$ como o cátion $[C_4PY]^+$ apresentam respectivamente 24% e 25% em termos de fração molar de higroscopicidade para um mesmo ânion $[NTF_2]^-$. Também fora observado que em toda faixa de temperatura trabalhada o líquido iônico $[C_4PY][NTF_2]$ é apresentado mais higroscópico em comparação com o $[C_4MIM][NTF_2]$. Segundo FREIRE *et al.*, (2007a), a origem da higroscopicidade está relacionada com o surgimento de ligações de hidrogênio entre o cátion e o oxigênio da água. Os resultados apresentados compactuam com o sistema $[C_4C_1MIM][PF_6]$ e $[C_8MIM][PF_6]$ onde o nível de higroscopicidade entre ambos é similar; esses resultados também estão de acordo com FREIRE *et al.*, (2007c) e SILVA, (2010).

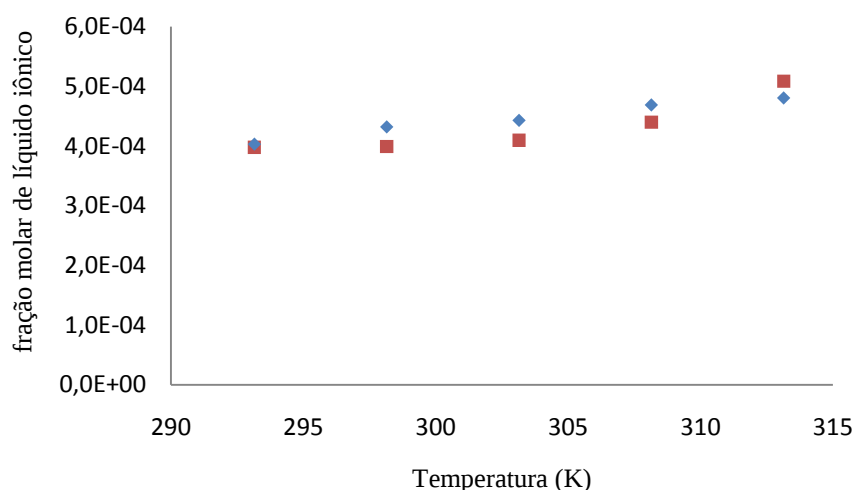


Figura 8. Diagrama de fases Líquido-Líquido para água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion no nível de hidrofobicidade, □ $[C_4PY][NTF_2]$, ◇ $[C_4MIM][NTF_2]$ em termos de fração molar de LI em função da temperatura.

Os resultados da Figura 8 apresentam um aumento mínimo no nível de hidrofobicidade na dependência da temperatura; mas a mudança do tipo de cátion (imidazol para piridina) não transformou expressivamente o sistema, pois a 40° graus o cátion $[C_4MIM]^+$ como o $[C_4PY]^+$ apresentam respectivamente $4,80 \times 10^{-4}$ e $5,08 \times 10^{-4}$ em fração molar de hidrofobicidade para um mesmo ânion $[NTF_2]^-$ sendo que ambos representam a mesma porcentagem molar 0,05% e apenas um aumento de 5,8% do primeiro para o segundo.

A solubilidade mútua entre líquidos iônicos e água mostra que a hidrofobicidade do cátion aumenta da família imidazol para piridina (NEVES *et al.*, 2010). Quando comparamos líquido iônico baseado no imidazol com líquido iônico baseado na piridina caso do $[C_4PY][NTF_2]$ e $[C_4MIM][NTF_2]$, o piridínio possui fórmula molecular $C_{11}H_{14}F_6N_2O_4S_2$, anel aromático com 6 membros, presença do substituinte na posição orto, com elétrons livres não participantes da ressonância. Já o imidazol, $C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$, 5 membros, posição meta, elétrons livres participam da ressonância. Outra situação que colabora para solubilidade em água é a densidade sendo 1.4484 g/mL e 1.3978 g/mL respectivamente $[C_4MIM]^+$, $[C_4PY]^+$; Isso tendo em vista que esses possuiriam volumes molares iônicos similares, sendo esse outro parâmetro fundamental ao nos referirmos a níveis de solubilidade.

4.3.2 Sistema com alifático

A solubilidade dos líquidos iônicos em compostos em geral, também pode ser discutida em função da constante dielétrica do solvente, ou seja, afinidade eletrônica das espécies constituintes. É sabido que só haverá solubilização quando a força de atração íon-solvente suplantarem a força de atração reticular do líquido iônico.

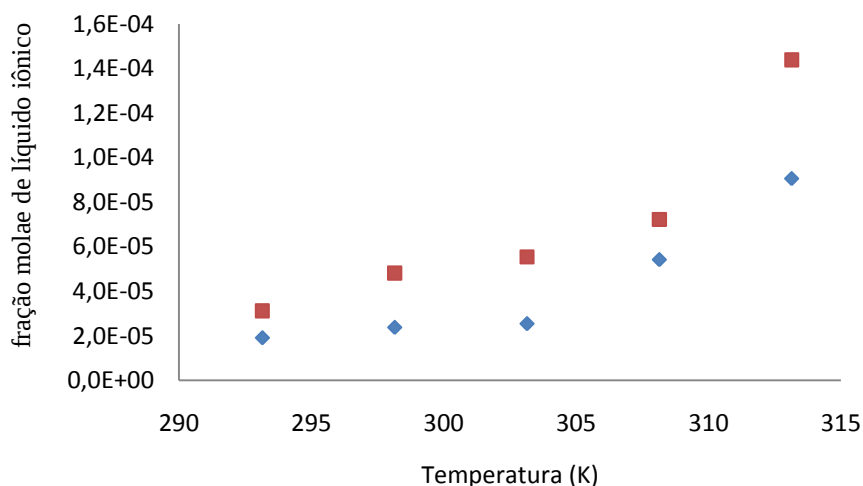


Figura 9. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion na solubilidade dos LI's na fase rica em Heptano: □ $[C_4PY][NTF_2]$, ◇ $[C_4MIM][NTF_2]$ em termos de fração molar de LI em função da temperatura.

Ao medir os efeitos da variação do tipo de cátion na solubilidade dos LI's na fase rica em Heptano (Figura 9), ao alterarmos do imidazol para piridina ($9,05 \times 10^{-5}$ e $1,44 \times 10^{-4}$ respectivamente em termo de fração molar de líquido iônico), aumentamos os níveis de solubilidade 58,83% à 40°C indicando que o tipo de cátion tem efeito significativo, sendo que o baseado na piridina apresenta maior solubilidade em toda faixa de temperatura trabalhada, estando de acordo com MARCINIAK *et al.*, (2010) por possuir maior caráter aromático detem melhor solubilidade com hidrocarbonetos alifáticos. O efeito de empacotamento e interação de van der Waals desempenha um papel chave neste caso.

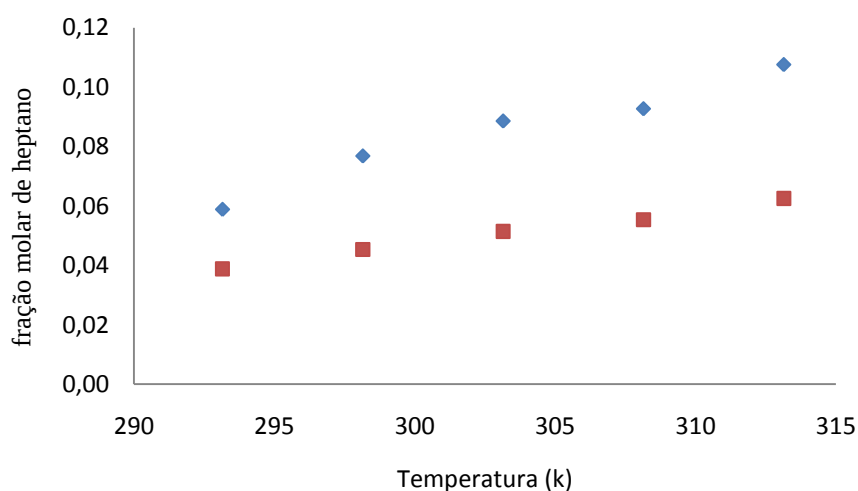


Figura 10. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de cátion na solubilidade do Heptano na fase rica em LI: □ [C₄PY] [NTF₂], ◇ [C₄MIM] [NTF₂], em termos de fração molar de Heptano em função da temperatura.

As implicações da variação do tipo de cátion na solubilidade do heptano na fase rica em líquido iônico (Figura 10) apresentam maiores valores de heptano frente ao imidazol em comparação com a piridina em toda faixa de temperatura trabalhada. Esse resultado é atribuído ao rearranjo espacial entre os cátions com a acomodação das moléculas de heptano, como também a diferentes níveis de força de ligação coulombianas (eletrostática) do líquido iônico.

4.4 Influências do tamanho do ânion

4.4.1 Sistema com água

A intensidade da carga de superfície iônica, juntamente com o tamanho do íon, pode determinar a força da interação água-íon. Esta força de interação por sua vez, é principalmente determinada pelo tamanho dos íons. As interações da água com íons pequenos são mais favoráveis por causa da localização da carga iônica. O segundo fator que determina as interações dos íons com a água é a magnitude da carga que está diretamente relacionada com a coordenação com a molécula de água. Esta carga, por sua vez, depende da estrutura química do íon. As ligações de hidrogênio basicamente ligam os átomos de oxigênio da água e os átomos de hidrogênio do cátion, bem como átomos de hidrogênio de água e ânions receptores de hidrogênio. Uma vez que, a contribuição covalente e ligações de hidrogênio é muito pequena em LIs, em comparação com atração eletrostática, é preferível usar a expressão "próximo contato" em vez de ligação de hidrogênio. Técnicas como o RDF (Radial Distribution Function) mostram que na presença de baixas concentrações de água, o processo de agregação (*clusterization*) que é um fenômeno de agregação presente nos casos de ânions hidrofóbicos como $[PF_6]^-$, sendo a estruturação do LI no *bulk* é fortemente dependente do grau de hidrofobicidade do cátion e mais fortemente do ânion com o aumento do caráter hidrofóbico (HANKE *et al.*, 2003; KLAHN *et al.*, 2010; MENDEZ-MORALES *et al.*, 2011).

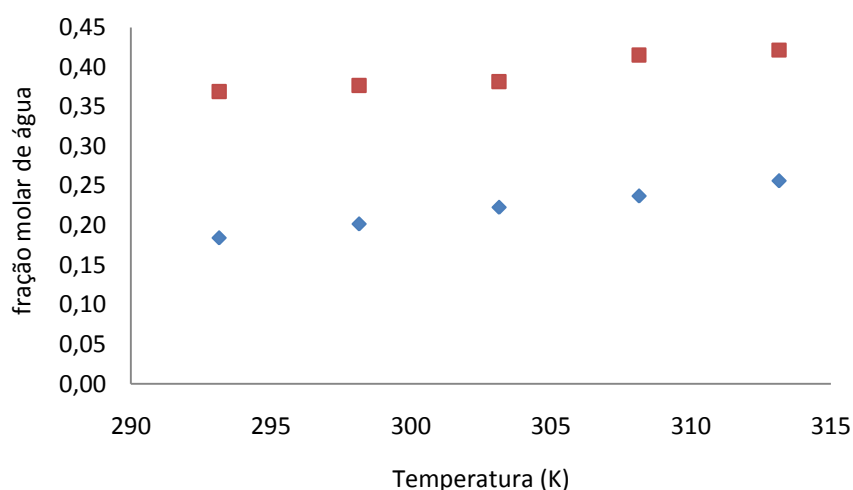


Figura 11. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LIs (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no nível de higroscopicidade: $\square$ $[C_8MIM][TFO]$, $\diamond$ $[C_8MIM][NTF_2]$, em termos de fração molar de água em função da temperatura.

Líquidos iônicos que possuem ânions não coordenantes (exemplo: PF_6^- e NTF_2^-) são menos polares que alcoóis de cadeia curta (HUDDLESTON *et al.*, 2001; MULDOON *et al.*, 2001; KAAR *et al.*, 2003). A hidrofobicidade é geralmente relacionada à polaridade. Contudo, é importante não utilizar esse conceito para LI. Miscibilidade com água frequentemente é relacionada à hidrofobicidade que depende da composição do LI. Ânions hidrofílicos como Cl^- , Br^- , I^- , e CHCOO^- formam líquidos iônicos que são capazes de se misturar com a água. Já a hidrofobicidade de LI contendo ânions trifluorometanossulfonato $[\text{TFO}]^-$ dependendo cátion.

Escalas empíricas tradicionais para caracterizar a polaridade de solventes (exemplo: corante solvatocrotômico vermelho do Nilo), que frequentemente caracteriza os LI como tendo polaridades similares a muitos alcoóis de cadeia curta, não conseguem relacionar o fato de que LI com polaridades semelhantes tenham propriedades muito diferentes, uma vez que podem variar de super ácidos a básicos, hidrofóbicos a hidrofílicos. Isso porque essas escalas empíricas são válidas apenas para solventes que possuem poucas interações. Já para solventes como LI, que podem ter várias interações soluto-soluto, por exemplo, dipolares e pontes de hidrogênio, essa escala não é válida (HUDDLESTON *et al.*, 2001). Por causa da sua alta polaridade, esses solventes são capazes de dissolver uma grande variedade de substâncias orgânicas polares e apolares, inorgânicas e compostos poliméricos. Portanto, são meios propícios para reações químicas e bioquímicas.

A solubilidade da água em LIs é tipicamente na ordem $\approx 10^{-1}$ indicando que eles são altamente "higroscópico". Assim, enquanto a fase rica em água pode ser considerada como uma fase quase pura com LI em diluição infinita, a fase rica em LI apresenta um teor de água significativa. A solubilidade é afetada pelos seguintes fatores: níveis de interações entre Li^+ s e água, volume molecular do ânion, e a entropia. A tendência de hidrofobicidade dos ânions seguem a seguinte série $[\text{C}(\text{CN})_3] < [\text{PF}_6] < [\text{Tf}_2\text{N}]$, enquanto o volume do ânion para $[\text{PF}_6]$, $[\text{C}(\text{CN})_3]$ e $[\text{NTF}_2]$ é respectivamente $68 \text{ \AA}^3$, $123 \text{ \AA}^3$ e $230 \text{ \AA}^3$. Através desses valores poderá ser estabelecido que ao aumentarmos o volume de van der Waals aumentaríamos a hidrofobicidade do líquido iônico.

À medida que alterarmos o tipo de ânion (Figura 11) houve efeito considerável nos níveis de higroscopicidade, ou seja, o ânion $[\text{TFO}]^-$ em comparação com o $[\text{NTF}_2]^-$ apresenta maiores índices, sendo praticamente duas vezes mais higroscópico na faixa de temperatura estudada. De alguma maneira as moléculas de água tendem acomodar-se melhor no cristal líquido do líquido iônico formado pelo ânion $[\text{TFO}]^-$.

Ao ponderarmos também a influência do ânion na fase aquosa (Figura 12), percebemos que em virtude do efeito hidrofóbico e volume iônico total o bis(trifluormetilsulfonil)imida se distancia bastante do Trifluorometanossulfonato em relação à solubilidade em água. Em termos de fração molar na mesma temperatura, o teor de líquidos iônicos tanto $[\text{NTF}_2]^-$ como $[\text{TFO}]^-$ é apresentado da ordem de grandeza 10^{-4} , mas, representam uma diferença à 40° de 493% do primeiro para o segundo, ou seja, o efeito do ânion sendo muito significativo (Figura 12).

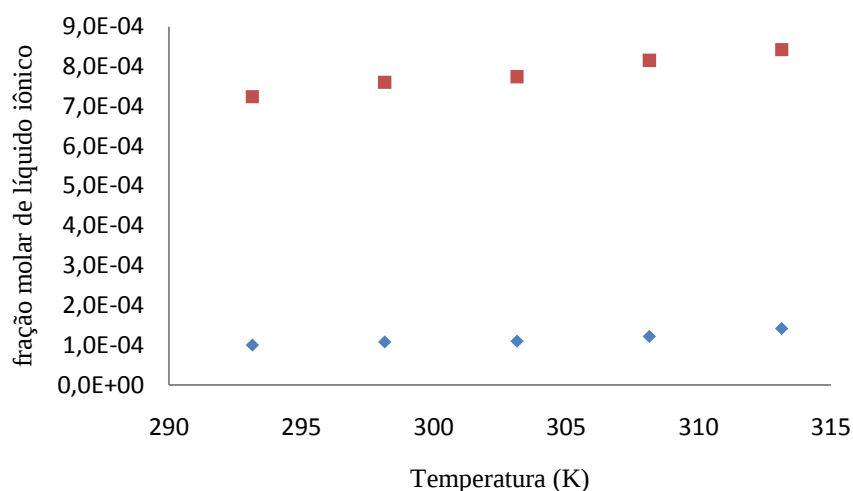


Figura 12. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no nível de hidrofobicidade: □ $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{TFO}]$, ◇ $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTF}_2]$, em termos de fração molar de LI em função da temperatura.

4.4.2 Sistema com alifático

Para os sistemas contendo alceno, os resultados mostram que há o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura (Figuras 13, 14) observado nos sistemas $\text{C}_n\text{MIM NTF}_2$ + Heptano ($n=4, 8, 12$), $\text{C}_4\text{PY NTF}_2$ + Heptano, $\text{C}_8\text{MIM TFO}$ + Heptano. Diagramas de fase do tipo líquido iônico mais hidrocarboneto alifático podem ser encontrados em (DOMANSKA; *et al.*, 2005; DOMANSKA *et al.*, 2007; DOMANSKA *et al.*, 2010; MARCINIAK e KARCZEMNA, 2010).

Ao serem medidos os efeitos da variação do tipo de ânion no tocante a solubilidade dos LI's na fase rica em Heptano (Figura 13) apresenta maiores valores para o $[\text{TFO}]^-$ frente ao $[\text{NTF}_2]^-$ em toda faixa de temperatura trabalhada. Esse resultado pode ser atribuído, também,

ao volume iônico total ($4,8137\text{E-}28$; $6,0050\text{E-}28$)($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) 25°C respectivamente. Avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no tocante a solubilidade do heptano na fase rica em LI (Figura 14), o mesmo apresenta maiores valores para o $[\text{NTF}_2]$ frente ao $[\text{TFO}]$ em toda faixa de temperatura trabalhada, não representando efeito significativo.

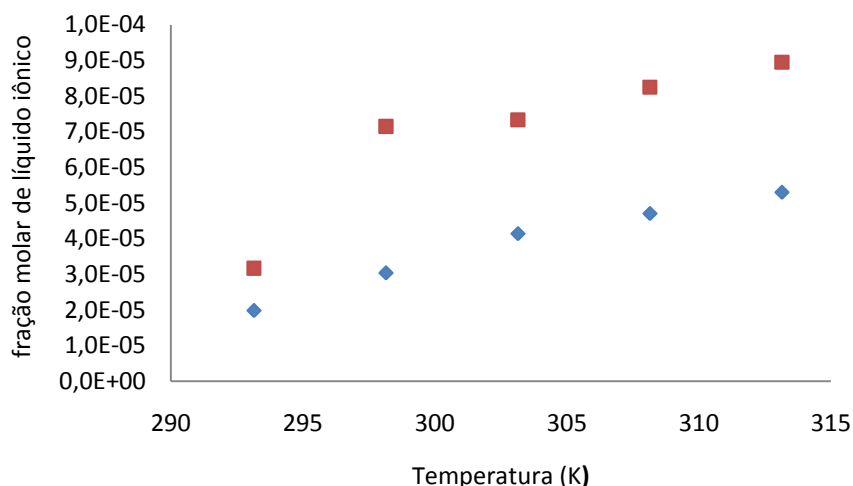


Figura 13. Diagrama de fases Líquido-Líquido para o Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no tocante a solubilidade dos LI's na fase rica em Heptano: $\square$ $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{TFO}]$, $\diamond$ $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTF}_2]$, em termos de fração molar de LI em função da temperatura.

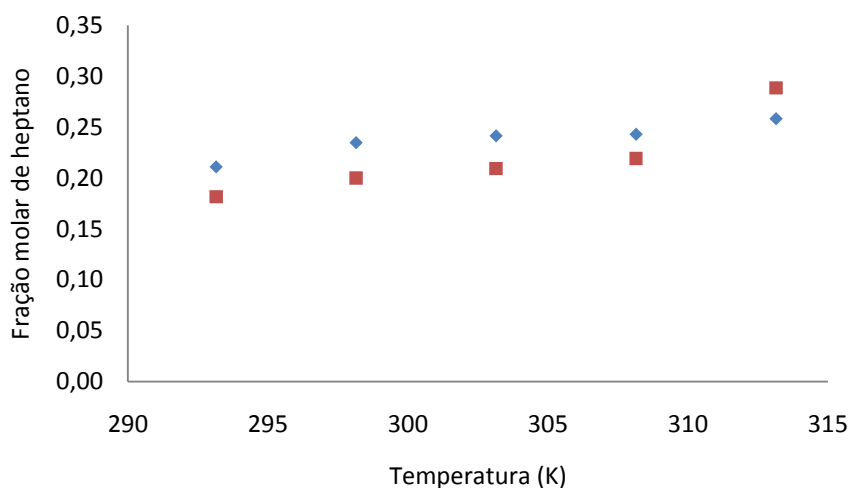


Figura 14. Diagrama de fases Líquido-Líquido para o Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tipo de ânion no tocante a solubilidade do Heptano na fase rica em LI: $\square$ $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{TFO}]$, $\diamond$ $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTF}_2]$, em termos de fração molar de Heptano em função da temperatura.

4.5 Influência do tamanho da cadeia alquílica

4.5.1 Sistema com água

Os níveis de solubilidade de alguns líquidos iônicos em água diminuem à medida que há aumento do comprimento da cadeia alquílica do cátion, e isso é devido à propriedade "hidrofóbica" da longa cadeia alquílica. A fração molar de solubilidade dos LI's em água foram da ordem $\approx 10^{-4}$ e 10^{-5} , indicando que os níveis de solubilidade desses líquidos iônicos em água são pequenos, mas longe de serem desprezíveis.

ZHOU *et al.*, (2012) relatam através do seu trabalho que líquidos iônicos com maior volume molar, são possuidores de menor densidade eletrônica e polaridade, o que contribui significativamente para sua baixa solubilidade em água. De acordo com COSMO-RS, uma maior superfície não polar da molécula de LI deve causar maior dissimilaridade ou separação quando interagindo com água, conduzindo assim a um maior consumo de energia e finalmente a uma solubilidade inferior.

As interações entre LI's e a água também são dependentes da relação cátion-ânion. Essa força de interação pode ser determinada pela espectroscopia de massa (Yi Li *et al.*, 2010). A solubilidade dos LI's depende tanto do cátion como do ânion. Por exemplo, o cloreto de 1-butil-3-metil imidazol $[C_4MIM][Cl]$ e o tetrafluoborato de 1-butil-3-metil imidazol $[C_4MIM][BF_4]$ são solúveis em água, enquanto $[C_4MIM][PF_6]$ e $[C_4MIM][NTF_2]$ são imiscíveis com água (HOLBREY e SEDDON, 1999; POOLE, 2004).

Os resultados da Figura 16 mostram que há um aumento da hidrofobicidade com o aumento da cadeia alquílica do cátion, o que significa que a polaridade do LI diminuir com o aumento alquildo cátion. Sendo consistente com PAPAICONOMOU *et al.*, (2006), onde a polaridade fora determinada por estudos espectroscópicos, onde se verificou que as polaridades dos líquidos iônicos são dependentes do cátion e independentemente da identidade do ânion.

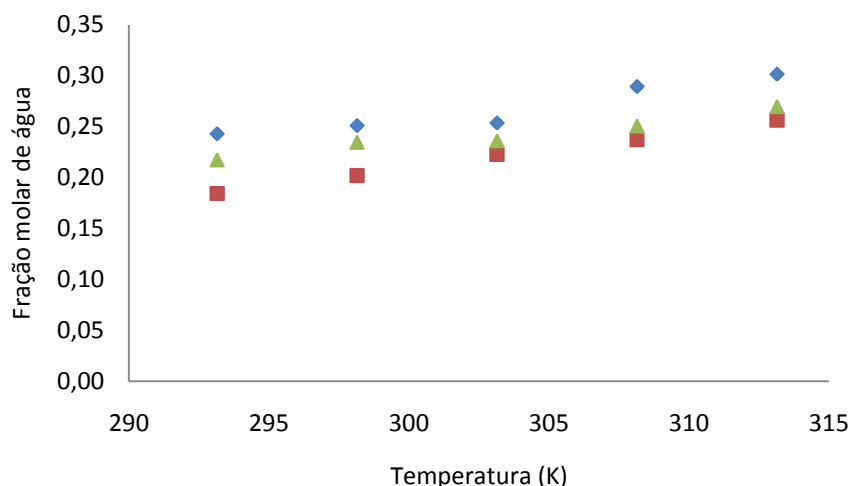


Figura 15. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de higroscopicidade: ♦[C₄MIM][NTF₂]; □[C₈MIM][NTF₂]; Δ [C₁₂MIM] [NTF₂], em termos de fração molar de água em função da temperatura.

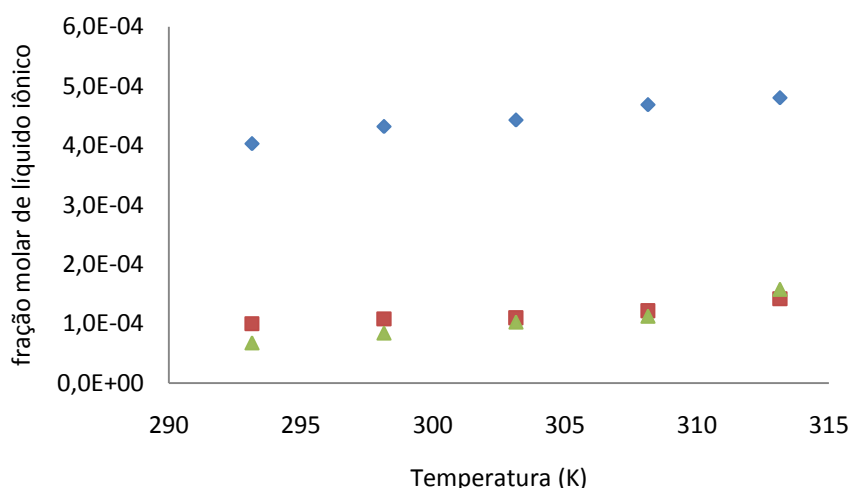


Figura 16. Diagrama de fases Líquido-Líquido para a água e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de hidrofobicidade: ♦ [C₄MIM][NTF₂]; □ [C₈MIM][NTF₂] Δ [C₁₂MIM] [NTF₂] em termos de fração molar de água em função da temperatura.

Para um mesmo ânion [NTF₂] a solubilidade dos líquidos iônicos em água (Figura 16) diminui à medida que sua cadeia alquílica aumenta [C₄MIM]⁺ > [C₈MIM]⁺ > [C₁₂MIM]⁺ essa linearidade não ocorreu para a fase rica em líquido iônico (Figura 15), onde o [C₁₂MIM][NTF₂], possivelmente, em virtude dos níveis de impurezas (2%) associados propriedades de transporte, não apresentou comportamento reputado em FREIRE *et al.*, (2008).

4.5.2 Sistema com alifático

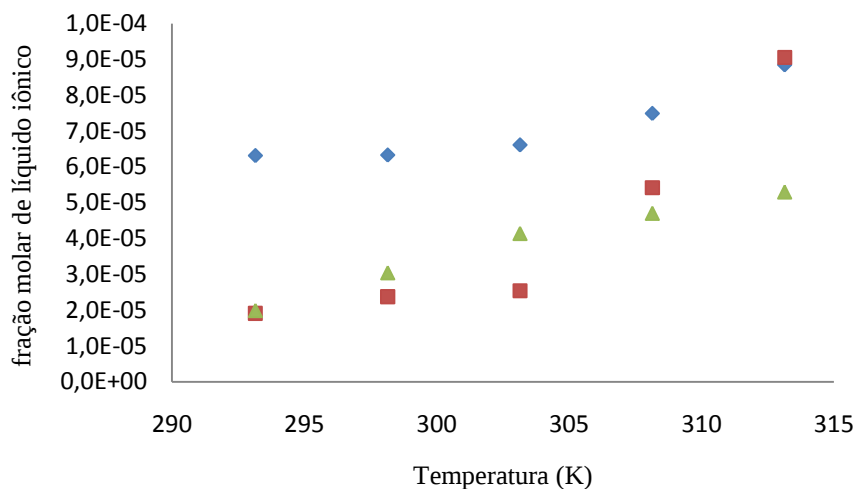


Figura 17. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de solubilidade em Heptano: □ [C₄MIM][NTF₂]; △ [C₈MIM][NTF₂]; ◇ [C₁₂MIM][NTF₂] em termos de fração molar de LI em função da temperatura.

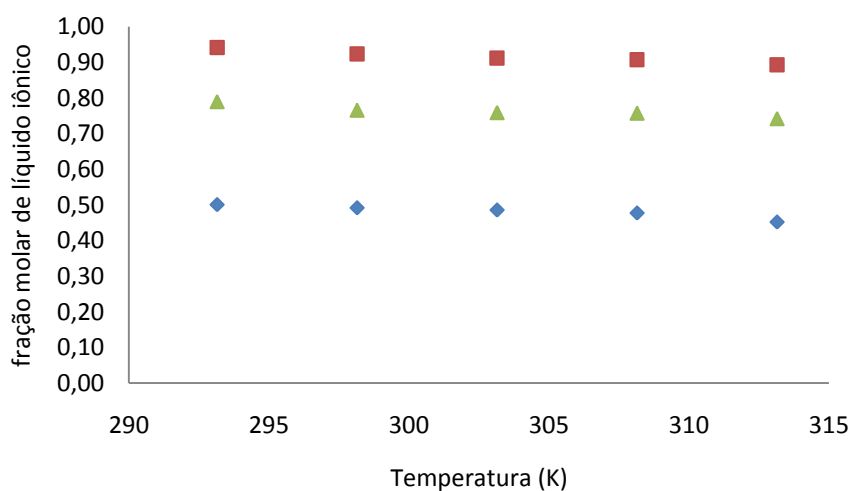


Figura 18. Diagrama de fases Líquido-Líquido para Heptano e LI's (líquidos iônicos) na avaliação dos efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica nos níveis de solubilidade em LI : □ [C₄MIM][NTF₂]; △ [C₈MIM][NTF₂]; ◇ [C₁₂MIM][NTF₂] em termos de fração molar de LI em função da temperatura.

A Figura 17 mostra a influência do tamanho da cadeia alquílica para os níveis de solubilidade na fase rica em heptano. Fora esperado que o bis(trifluorometanosulfonil)imidato 1-dodecil-3-metilimidazol obtivesse melhor desempenho tendo em vista sua longa cadeia alquílica o que favoreceria os níveis de interação com heptano. Interessante perceber que apartir de 30° C a fração molar de LI aumenta exponencialmente e os níveis de solubilidade do bis(trifluorometanosulfonil)imidato 1-metil-3-octilimidazol equiparam-se ao 1-dodecil-3-metilimidazol a 40° C.

A Figura 18 relata a linearidade apresentada pelos índices de solubilidade do heptano na fase rica em líquido iônico. O heptano interage ou solubiliza melhor respectivamente com: $[C_{12}MIM][NTF_2] > [C_8MIM][NTF_2] > [C_4MIM][NTF_2]$, o bis (trifluormetilsulfonil)imidato 1-dodecil-3-metilimidazol rompe de maneira eficiente a rede de hidrogênio presente nos líquidos iônicos facilitando a salvatação do mesmo, com índices da ordem de 50% em termos de fração molar, esse resultado sendo bastante expressivo tendo em vista os estudos de separação água-óleo por líquidos iônicos.

Nesses sistemas envolvendo alifático, o indicativo é que a interação de Van der Waals e os efeitos de empacotamento governem os níveis de solubilidade. Os hidrocarbonetos aromáticos em oposição aos alifáticos têm ligações polarizáveis deslocadas, consequentemente há adição de mais uma força, dipolo-induzido e a alta eletronegatividade favoreceriam essa forte interação (MARCINIAK e KARCZEMNA, 2011).

4.6 Evidências de comportamento LCST (lower critical temperature in solution) de líquidos iônicos

Os sistemas abaixo são constituídos pelos solventes: Tolueno, um isômeros do Xileno (orto) + líquidos iônicos ([C_nMIM], n=4,8,12 com os ânions [NTF₂] e [TFO]). A miscibilidade experimental observada para LI's + hidrocarbonetos aromáticos é um pouco maior do que com n-alcenos. Assim, é mostrado também nesse trabalho que os aromáticos são muito mais solúveis em líquidos iônicos. No entanto, a solubilidade dos LI's nos aromáticos ainda é muito baixa, da ordem de 10⁻³ e 10⁻⁴ como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9. Dados *Cloud point* para os sistemas líquidos iônicos+aromático.

TOLUENO								
T/K	n [C ₄ MIM][NTF]	Desvios	T/K	n [C ₈ MIM][NTF ₂]	Desvios	T/K	n [C ₈ MIM][TFO]	Desvios
293,15	5,5E-04	0,0001	293,15	5,56E-03	0,0001	283,15	0,85E-03	0,0002
303,15	4,5E-04	0,0000	298,15	4,61E-03	0,0003	293,15	1,19E-03	0,0001
313,15	3,8E-04	0,0000	308,15	3,56E-03	0,0002	303,15	1,54E-03	0,0001
323,15	6,8E-04	0,0001	318,15	2,70E-03	0,0002	313,15	1,74E-03	0,0001
-	-	-	323,15	2,62E-03	0,0001	-	-	-
O-XILENO								
T/K	n [C ₄ MIM][NTF ₂]	Desvios	T/K	n [C ₈ MIM][NTF ₂]	Desvios	T/K	n [C ₈ MIM][TFO]	Desvios
283,15	4,70E-04	0,0000	283,15	1,57E-03	0,0001	283,15	0,45E-03	0,0000
293,15	5,21E-04	0,0001	293,15	1,82E-03	0,0000	293,15	0,74E-03	0,0001
303,15	5,61E-04	0,0001	303,15	2,19E-03	0,0001	303,15	1,01E-03	0,0001
323,15	6,02E-04	0,0000	313,15	2,37E-03	0,0001	313,15	1,13E-03	0,0005
-	-	-	323,15	2,70E-03	0,0001	323,15	1,60E-03	0,0002

As Figuras 19,20,21, através dos respectivos diagramas de fases, demonstram evidências do aparecimento do fenômeno de LCST (temperatura de solução crítica inferior). Onde ocorre a separação de fase da solução em altas temperaturas.

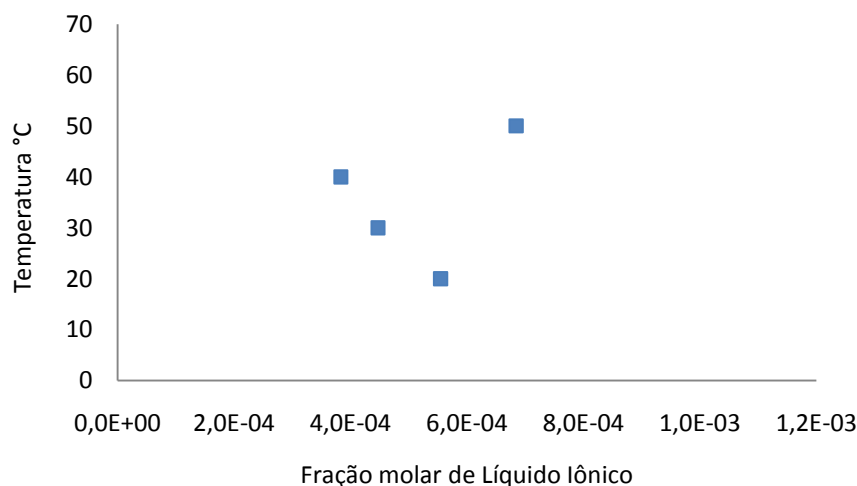


Figura 19. Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema $[C_4MIM][NTF_2]$ + Tolueno em função da temperatura .

Os casos com provável comportamento LCST, em que a mistura apresenta-se em uma única fase em baixas temperaturas mas divide-se em duas fases em altas temperaturas, incluem misturas de hidrocarboneto leve e uma substância composta por pequenas moléculas polares (como o dióxido de carbono ou éter etílico); misturas de um hidrocarboneto de cadeia curta e um hidrocarboneto de cadeia longa; as misturas de água com um etilenoglicol ou uma base orgânica ou um tensoativo; e as misturas de um polímero com um hidrocarboneto.

Em muitas das misturas que apresentam LCSTs, as forças atrativas entre moléculas de diferentes espécies são relativamente fortes, bem como entre as moléculas da mesma espécie. Muitas vezes essas forças são causadas por ligações de hidrogênio (J. P. O'CONNELL E J. M. HAILE, 2005; SHIFLETT e YOKOZEKI, 2008) mediram *cloud point* para mostrar a existência de um LCST para o sistema binário 1,2,4 -trifluorobenzene + $[EMIM][TF_2N]$ de partida em temperatura ambiente (293 K) onde apenas uma fase líquida existisse a temperatura foi aumentada lentamente (5 K h^{-1}) até uma segunda fase líquida começar a aparecer. Diagrama de fase tipo LCST foi observado para os sistemas que possuíam: $[BMIM][CF_3SO_3]$, $[1,3BMPY][CF_3SO_3]$, $[BMPYR][CF_3SO_3]$, $[BMIM][SCN]$, $[HMIM][SCN]$, $[BMPIP][SCN]$, $[EMIM][TF_2N]$ + Aromático.

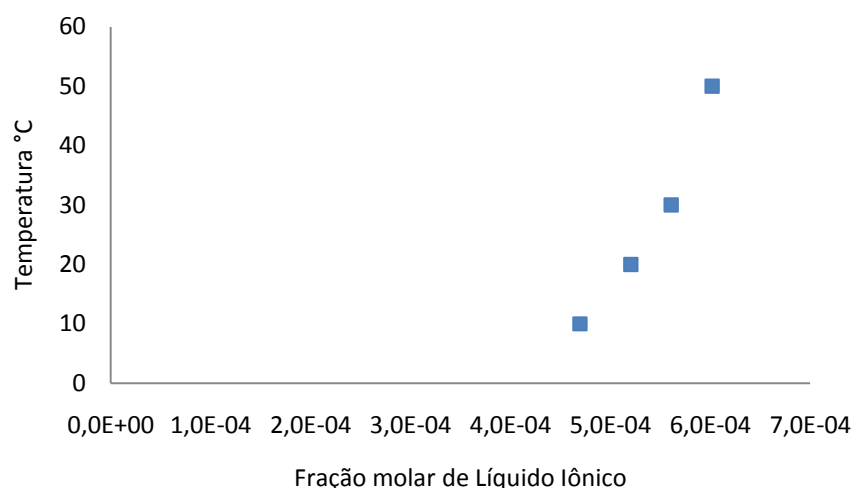


Figura 20.Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema □[C₄MIM][NTF₂] + O-Xileno em função da temperatura .

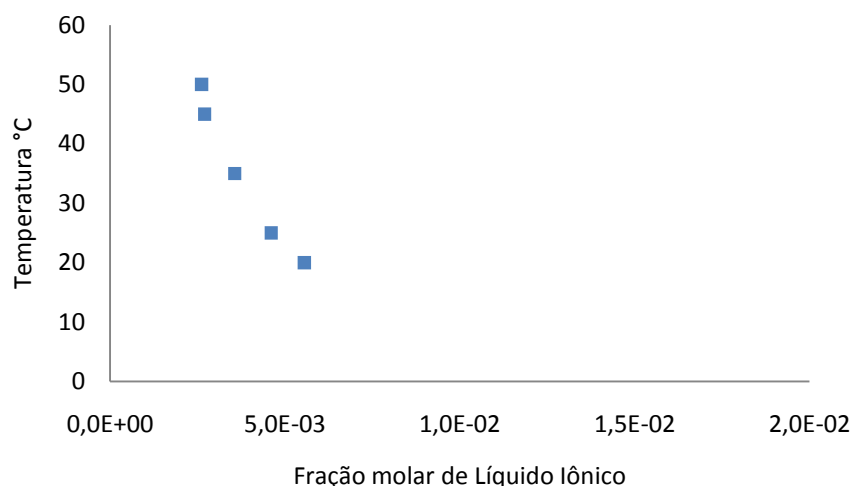


Figura 21.Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no sistema □[C₈MIM][NTF₂] +Tolueno em função da temperatura.

Autores revelam que esse fenômeno é consequências de ligações π de elétrons deslocados com líquidos iônicos polares, diferentes interações atrativas e efeitos de volume livre que resultam em entalpias negativas da mistura, ligações de hidrogênio, momento dipolo, além de outras interações como o momento quadrupolo do anel aromático e o líquido iônico (SHIFFETT e YOKOZEKI, 2008; DOMAN'SKA *et al.*, 2009a, DOMAN'SKA *et al.*, 2009b; DOMANSKA *et al.*, 2010; MARCINIAK e KARCZEMNA, 2010; ANA R. FERREIRA *et al.*, 2011, DOMAN'SKA *et al.*, 2011a; DOMAN'SKA *et al.*, 2011b; MISHRA *et al.*, 2010).

LACHWA *et al.*, (2006) em seus estudos revelam pela primeira vez que muitos compostos aromáticos são completamente miscíveis em líquidos iônicos, como Benzeno + $[C_nMIM][NTF_2]$ com $n > 10$ sendo totalmente miscível a temperatura ambiente .

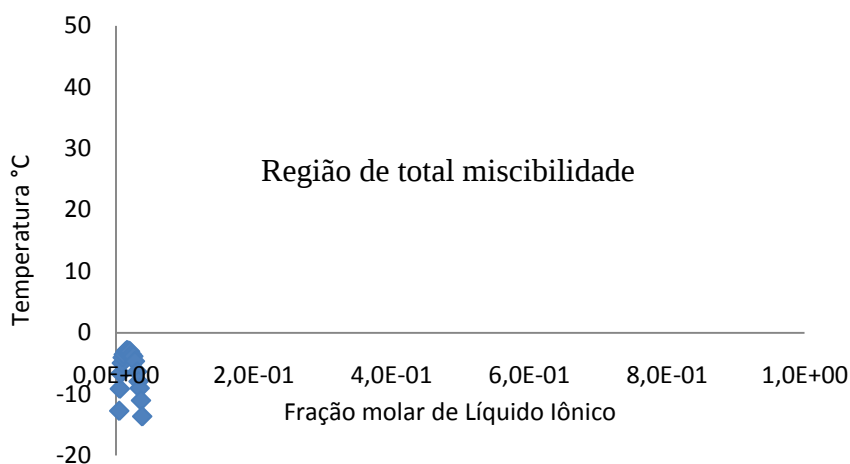


Figura 22.Diagrama de fase representando a fração molar de líquidos iônicos no sistema $[C_{12}MIM][NTF_2]$ +Tolueno em função da Temperatura MAKOWSKA *et al.* , (2009).

Em seu trabalho com os líquidos iônicos $[C_{10}MIM][NTF_2]$, $[C_{12}MIM][NTF_2]$ e Aromáticos: Benzeno, Tolueno (deuterado), MAKOWSKA *et al.*, (2009) apresentam sistemas com temperaturas superiores solução crítica (UCSTs) e melhor miscibilidade para líquidos iônicos com maior cadeia alquílica. Esse estudo foi comprovado (Figura 22 e 23). Realmente o bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-dodecil-3-metilimidazol apresenta miscibilidade completa a temperatura ambiente com os aromáticos Tolueno e O-Xileno. Apesar do grande número de forças, é possível que interações do tipo π - π predomine nesses sistemas binários .

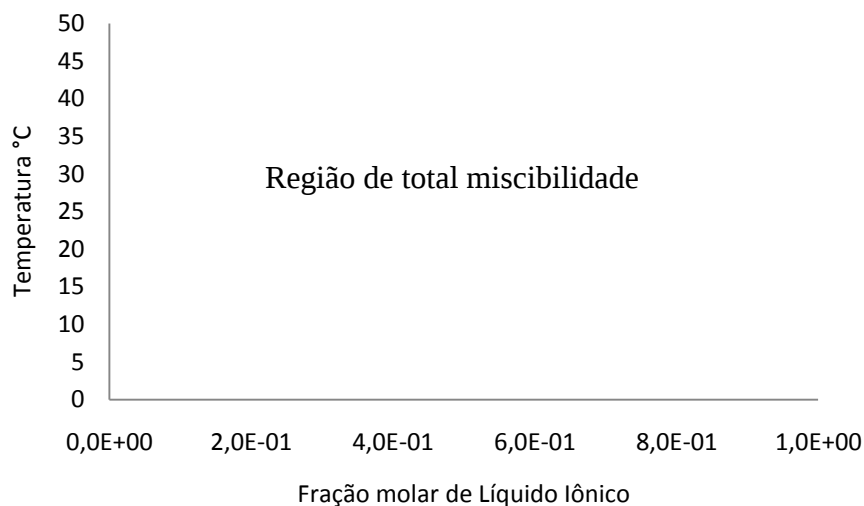


Figura 23. Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema $[C_{12}MIM][NTF_2]$ + O - Xileno em função da Temperatura

A total solubilidade dos líquidos iônicos em compostos aromáticos a temperatura ambiente, como nas Figuras 22 e 23, pode ser consequência das interações entre líquidos iônicos e hidrocarbonetos aromáticos, devido às interações do tipo pi-pi e efeitos de empacotamento. É provável que o sistema $[C_{12}MIM][NTF_2]$ + O-Xileno apresente comportamento UCST semelhante a MAKOWSKA *et al.*, (2009), ou seja, em temperaturas negativas (tendo a escala Celsius como referência).

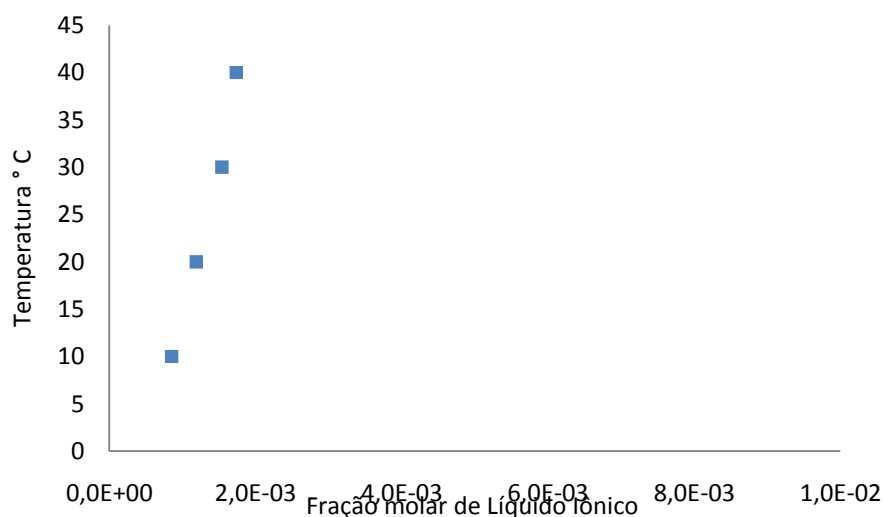


Figura 24. Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema $[C_8MIM][TFO]$ + Tolueno em função da temperatura.

As Figuras 24, 25, 26 apresentam comportamento característico UCST, onde os sistemas binários $[C_8MIM][TFO]$ +Tolueno, $[C_8MIM][TFO]$ +O-Xileno, $[C_8MIM][NTF_2]$ + O-Xileno mantêm a relação direta de aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. É provável que não apresentasse características LCST por se tratar de líquidos iônicos com baixo momento dipolar em relação aos outros LI's.

Nas Figuras 24 e 25 onde o Trifluorometanossulfonato de 1-metil-3-octilimidazol na presença de Tolueno ou O-xileno respectivamente apresentam comportamento UCST com desvio padrão a 40° da ordem de 0,03% ($1,74E-3$ e $1,13E-3$ em termos de fração molar de líquidos iônicos), esses resultados indicam para uma similaridade entre os diagramas de fase, reforçando a necessidade de estudos de solubilidade diversificando os solventes como: outros isômeros do Xileno, Benzeno etc. Desse modo, a academia poderá elucidar questões ainda em aberto no que diz respeito ao comportamento de fase de aromáticos com LI's.

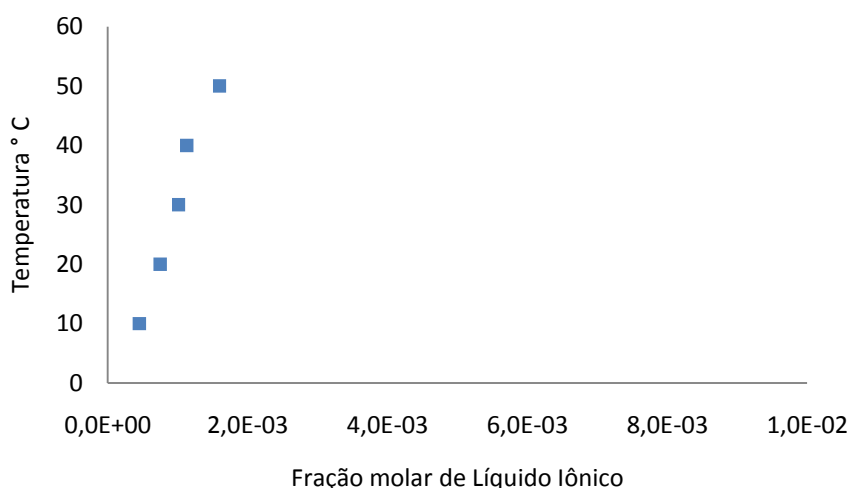


Figura 25. Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema $[C_8MIM][TFO]$ + O - Xileno em função da temperatura.

Ao compararmos as Figuras 21 e 26 podemos perceber comportamentos distintos para o mesmo líquido iônico. O bis (trifluormetilsulfonil) imidato 1-metil-3-octilimidazol possui desempenho LCST na presença de Tolueno (metil-benzeno) e UCST com O-Xileno (dimetil-benzeno), possivelmente o substituinte direciona tais fenômenos, podendo afetar a distribuição de cargas do anel aromático, ou seja, impactando fortemente na ressonância, ativando ou não o anel benzênico.

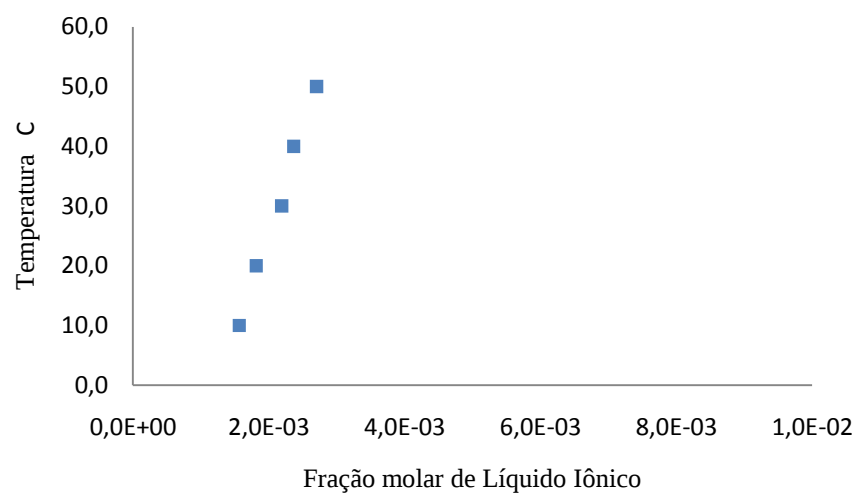


Figura 26.Diagrama de Fase Representando a fração molar de líquidos iônicos no Sistema [C₈MIM][NTF₂] + O-Xileno em função da temperatura.

Capítulo 5

5. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, a influência da estrutura dos líquidos iônicos na solubilidade em hidrocarboneto e água é apresentada. Equilíbrio líquido-líquido com 20 sistemas binários (ELL) contendo $[C_nMIM][NTF_2]$ ($n=4,8,12$) ou $[C_4PY][NTF_2]$ ou $[C_8MIM][TFO]$ com um hidrocarboneto (n-Heptano, Tolueno, O-Xileno) ou em água foi medido utilizando vials e pela metodologia Cloud Point.

As técnicas utilizadas para determinar as composições de cada componente do sistema no equilíbrio líquido-líquido foram gravimetria, Karl Fisher e espectrofotometria na região do ultravioleta. A validação dos dados experimentais foi realizada pela reprodução dos dados por FREIRE *et al.*, (2008) e PEREIRO *et al.*, (2007), o qual foi usado em todo o trabalho. Pôde-se concluir que a metodologia utilizada é adequada, já que as curvas no diagrama apresentaram grande concordância com as da literatura.

A importância do estudo de equilíbrio de fase, ou seja, solubilidade entre os sistemas envolvendo líquidos iônicos, água e hidrocarbonetos, está diretamente relacionada com os trabalhos de quebra de emulsão de petróleo envolvendo líquidos iônicos, pois, auxilia a tomada de decisões como: a quantidade de líquido iônico que deverá ser adicionado aos sistemas, implicando diretamente na eficiência de separação A/O segundo LEMOS *et al.*, (2010). Esse estudo também mostrara que o conhecimento detalhado do impacto na variação da estrutura dos líquidos iônicos é de grande valia para o gerenciamento do seu impacto ambiental e nos setores produtivos industriais. Ambos os íons podem afetar a solubilidade mútua no sistema com água, mas o ânion desempenha um importante serviço no comportamento de fase. Além disso, o comprimento da cadeia alquílica, e alteração no substituinte do anel de imidazol também favorecem o aumento da hidrofobicidade. A grande higroscopicidade verificada não desabilita aos líquidos iônicos estudados de serem chamados de hidrofóbicos. A fase rica em água apresentou-se mais sensível a qualquer mudança estrutural de um determinado líquido iônico.

Os sistemas com alifático (heptano) apresentaram comportamento típico UCST e, na medida em que aumentamos as forças dispersivas (propiciado pelo aumento da cadeia alquílica) a exemplo do $[C_{12}MIM][NTF_2]$, apresentaram altos índices de interação; já os sistemas com aromáticos, devido a seu arranjo molecular espacial junto com diferentes forças

atuante, apresentam (alguns sistemas) evidências de comportamento LCST para alguns pares. Essa tendência de comportamento não é conclusivo, para isso é exigido o estudo do mecanismo de separação de fase (nucleação ou decomposição spinodal) dos sistemas estudados. O mecanismo de nucleação revela, através do espalhamento de luz (DLS), que não há um ângulo de espalhamento máximo, mas sim um decréscimo monotônico da intensidade da luz espalhada. Já o mecanismo de decomposição spinodal, a intensidade da luz espalhada aumenta exponencialmente com o tempo. Essas definições auxiliam a tornar mais conclusivo o aparecimento do comportamento LCST.

Tendo em vista a modelagem, simulação e controle de processos químicos com adição de líquidos iônicos KLAMT (2011), demonstra que o COSMO-RS (Conductor like Screening model for Realistic Solvents) atualmente discutido, por grupos com sede no exterior atuantes nessa área, como uma grande alternativa aos tradicionais modelos de contribuição local e de grupos. Esse modelo depende apenas de alguns parâmetros ajustáveis, pré-determinados a partir de propriedades atômicas e que não são específicas de um grupo funcional ou tipo de molécula. O modelo simula as interações intermoleculares a partir da densidade de carga superficial, a qual pode ser obtida por cálculos de química quântica e termodinâmica estatística dos compostos individuais da mistura. O perfil de densidade de carga de um determinado composto é independente da mistura em que está contido, sendo o perfil de uma mistura multicomponente a soma ponderada por fração molar dos perfis de cada um dos componentes puros.

A descrição do ELL de sistemas binários envolvendo LIs utilizando o COSMO-RS é efetuada aproximando o sistema a uma mistura pseudobinária, ou seja, considera a mistura binária de álcool fluorado e LI como sendo uma mistura ternária de álcool fluorado, cátion e ânion. Assim, o cátion e o ânion são introduzidos como compostos separados presentes na mesma fração molar. Os potenciais químicos são calculados para cada um dos componentes da mistura pseudobinária, sendo o potencial químico do LI a soma dos potenciais químicos do cátion e do ânion. A determinação das composições de equilíbrio é feita graficamente através do critério de igualdade dos potenciais químicos nas condições de pressão e temperatura de interesse.

Capítulo 6

6. Referências Bibliográficas

- ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L. MUNRO, H.; RASHEED, R.K.; TAMBYRAJAH, Preparation of novel moisture-stable, Lewis acidic liquids containing quaternary salts with function side chains, *Chemical Commu*, v. 19, p. 2010 - 2011, 2001.
- ABHINAY M., VINOD K. A. AND P. MAITI Nanostructure to Microstructure Self-Assembly of Aliphatic Polyurethanes: The Effect on Mechanical Properties, *J. Phys. Chem. B*, 114, p. 5292-5300, 2010.
- ALFASSI, Z. B.; HUIE, R. E.; MILMAN, B. L.; NETA, P. Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water, *Anal. Bioanal. Chem*, v. 377, p. 159-164, 2003.
- ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M. & SOTO, A. Liquid-liquid equilibria for [C(8)mim][NTf2] + thiophene + 2,2,4-trimethylpentane or plus toluene. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 1750-1755, 2008
- ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M.; SOTO, A.: “Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 270, p.97-102, 2008.
- ÁLVAREZ, V.H.; DOSIL, N.; GONZALEZ-CABALEIRO, R.; MATTEDI, S., MARTIN-PASTOR, M.; IGLESIAS, M.; NAVAZA, J. M. Brønsted ionic liquids for sustainable processes: synthesis and physical properties, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, p. 625–632, 2010.
- A. R. FERREIRA, M. G. FREIRE, J. C. RIBEIRO, F. M. LOPES, J.G. CRESPO, AND J. A. P. COUTINHO An Overview of the Liquid–Liquid Equilibria of (Ionic Liquid + Hydrocarbon) Binary Systems and Their Modeling by the Conductor-like Screening Model for Real Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 50, p. 5279–5294, 2011.
- ANDERSON J.L. AND D.W. ARMSTRONG, “High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography” , *Anal. Chem*, v.75, p. 4851, 2003.

- ANGELL, C. A.; BYRNE, N.; BELIERES J-P. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications, *Accounts of Chemical Research*, v. 40, p. 1228–1236, 2007.
- ANOUTI, M.; JONES, J.; BOISSET, A.; JACQUEMIN, J.; CAILLON-CARAVANIER, M.; LEMORDANT, D. Aggregation behavior in water of new imidazolium and pyrrolidinium alkylcarboxylates protic ionic liquids, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 340, p. 104–111, 2009.
- ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. J. Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water, *Phys. Chem. B*, v. 105, p. 10942, 2001.
- ARCE A.; EARLE M.J.; RODRÍGUEZ H.; SEDDON K.R., Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide. *Green Chemistry*, v. 9, p. 70-74, 2007.
- ARCE, A.; EARLE M. J.; RODRÍGUEZ H, SEDDON, K. R. & SOTO, A. Isomer effect in the separation of octane and xylenes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide. *Fluid Phase Equilib.*, v. 294, p. 180-186, 2010.
- ARCE, A.; EARLE, M. J.; KATDARE, S. P.; RODRIGUEZ, H. & SEDDON, K. R. Application of mutually immiscible ionic liquids to the separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons by liquid extraction: a preliminary approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 10, p. 2538-2542, 2008.
- ARCE, A.; EARLE, M. J.; RODRIGUEZ, H.; SEDDON, K. R. & SOTO, A. 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide as solvent for the separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons by liquid extraction - extension to C-7- and C-8-fractions. *Green Chem.*, v. 10, p. 1294-1300, 2008.
- ARCE, A.; SOTO, A.; ORTEGA, J. & SABATER, G. Mixing properties of tris(2-hydroxyethyl)methylammonium methylsulfate, water, and methanol at 298.15 K. Data treatment using several correlation equations. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 41, p. 235-242, 2009.
- ARCE, A; SOTO, A; ORTEGA, J. & SABATER, G. Viscosities and volumetric properties of binary and ternary mixtures of tris(2-hydroxyethyl) methylammonium methylsulfate plus water plus ethanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 770-775, 2008.

- ARCE, M.J. EARLE, H. RODRÍGUEZ, K.R. SEDDON AND A. SOTO: "1-Ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide as solvent for the separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons by liquid extraction – Extension to C7- and C8fractions". *Green Chemistry*, v.12, p. 1294-1300, 2008.
- ARCE,A;EARLE,M.J.;RODRÍGUEZ,H.;SEDDON,K.&SOTO,A.Bis{(trifluorometh)sulfon}amide ionic liquids as solvents for the extraction of aromatic hydrocarbons from their mixtures wi th alkanes: effect of the nature of the cation. *Green Chem.*, v. 11, p.365-372, 2009.
- ARENZ, A. BABAI, K. BINNEMANS, K. DRIESEN, R. GIERNOTH ANJA-VERENA MUDRING, P. NOCKEMANN Intense near-infrared luminescence of anhydrous lanthanide(III) iodides in an imidazolium ionicliquid,*Chemical Physics Letters*, v. 402, p. 75–79, 2005.
- ASUMANA. C, G. YU , X. LI , J. ZHAO , G. LIU AND X. CHEN Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids. *Green Chem.*, v. 12, p. 2030-2037, 2010
- BELIERES, J.-P.; ANGELL, C. A. Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation, *The Journal ofPhysical Chemistry B*, v. 111, p. 4926-4937, 2007.
- BHARDWAJ, A. AND HARTLAND, S.: “Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 33, p.1271, 1994.
- BONHOTE, P. A.P. DIAS, N. PAPAGEORGIOU, K. KALYANASUNDARAM, M. GRAETZEL, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts *Inorg. Chem.*, v. 35, p. 1168–1178, 1996.
- BOSMANN, A.; DATSEVICH, L.; JESS, A.; LAUTER, A.; SCHMITZ, C. & WASSERSCHIED, P.Deep desulfurization of Diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chem. Commun*, v. 23, p. 2494-2495, 2001.
- BRUZZONE, S. C. CHIAPPE, S.E. FOCARDIB, C. PRETTI, M. RENZI S. Theoretical descriptor for the correlation of aquatic toxicity of ionic liquids byquantitative structure–toxicity relationships,*Chemical Engineering Journal*,v. 175,p.17– 23, 2011.

- CAMMARATA, L. S. G. KAZARIAN, P. A. SALTERB, AND T. WELTON, "Molecular states of water in room temperature ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 3, p. 5192-5200, 2001.
- ÇEHRELI, S.; ÖZMEN, D.; DRAMUR, (Liquid + liquid) equilibria of (water + 1-propanol + solvent) at T = 298.2K, *Fluid Phase Equilibria*, v. 239, p.156–160, 2006 .
- ÇENGEL Y. A. BOLES M.A. **Thermodynamics: An Engineering Approach**, University of Nevada, Reno, North Carolina State University, 2002.
- CHEN, C.-C.; SIMONI, L. D.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Correlation and prediction of phase behavior of organic compounds in ionic liquids using the nonrandom two-liquid segment activity coefficient model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 7081–7093, 2008.
- CONSORTI, C. S., SOUZA, R. F de, DUPONT, J. líquidos Contendo o Cátion Dialquil imidazol: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução. *Quim. Nova*, v. 24, p. 830–837, 2001.
- CROSTHWAITE, J. M.; AKI, S. N. V. K.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. J. Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols, *Phys. Chem. B*, v. 108, p. 5113, 2004.
- CROSTHWAITE, J. M.; MULDOON, M. J.; DIXON, J. K.; ANDERSON, J. L.; BRENNECKE, J. F., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *J. Chem. Thermodynamics*, v. 37, p. 559-568, 2005.
- DANTEN, Y. M. I. CABAC, AND M. BESNARD, "Interaction of Water Highly Diluted in 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Ionic Liquids with the PF₆⁻ and BF₄⁻ Anions," *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p. 2873-2889, 2009.
- DEENADAYALU, N., NGCONGO, K.C., LETCHER, T.M., RAMJUGERNATH, D. Liquid-liquid equilibria for ternary mixtures (na Ionic liquid + benzene + heptane or hexadecane) at T=298.2 K and Atmospheric Pressure, *Journal Chem. Eng. Data*, 51, p. 988-991, 2006.
- DEETLEFS, M. C. HARDACRE, M. NIEUWENHUYZEN, O. SHEPPARD AND A. SOPER, J. Structure of Ionic Liquid–Benzene Mixtures *Phys. Chem. B*, v. 109, p.1593–1598, 2005.

- DOMANSKA, M. KROLIKOWSKA, M. ARASIMOWICZ, Phase Equilibria of (1-Hexyl-3-methylimidazolium Thiocyanate + Water, Alcohol, or Hydrocarbon) Binary Systems *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 773–777, 2010.
- DOMANSKA, M. LASKOWSKA, A. POBUDKOWSKA, Phase Equilibria Study of the Binary Systems (1-Butyl-3-methylimidazolium Thiocyanate Ionic Liquid + Organic Solvent or Water) *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p. 6397–6404, 2009.
- DOMANSKA, M. KROLIKOWSKA, K. PADUSZYN'SKI, Physico-chemical properties and phase behaviour of piperidinium-based ionic liquids *Fluid Phase Equilibria*, v. 303, p. 1–9, 2009.
- DOMANSKA, U.; BAKALA, I.; PERNAK, J. Phase Equilibria of an Ammonium Ionic Liquid with Organic Solvents and Water *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 309, 2007.
- DOMANSKA, U.; MARCINIAK, A. Liquid phase behaviour of 1-butyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)-ethylsulfate with organic solvents and water, *Green Chem.*, v. 9, p. 262, 2007.
- DOMAŃSKA, A. MARCINIAK, R. BOGEL-LUKASIK, Phase equilibria (SLE, LLE) of N,N-dialkylimidazolium hexafluorophosphate or chloride, ACS Symposium Series 901, Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities, Chapter 20., Washington, DC, USA, A, p. 256-269, 2005.
- DOMANSKA, M. KROLIKOWSKI, K. S'LESIN'SKA, Phase equilibria study of the binary systems (ionic liquid + thiophene): Desulphurization process *J. Chem. Thermodyn.*, v. 41, p. 1303–1311, 2009.
- DOMAŃSKA, M. KRÓLIKOWSKA Phase behaviour of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium thiocyanate ionic liquid, *Fluid Phase Equilibria*, v. 308, p. 55-63, 2011.
- DOMANSKA, U.; KROLIKOWSKA, M.; ARASIMOWICZ, M. Phase equilibria of (1-hexyl-3-methylimidazolium thiocyanate + water, alcohol, or hydrocarbon) binary systems. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 773–777, 2010b.
- DOMANSKA, U.; KROLIKOWSKI, M. Phase equilibria study of the binary systems (1-butyl-3-methylimidazolium tosylate ionic liquid + water, or organic solvent) *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p. 355-362, 2010a.

- DOMANSKA, U.; LASKOWSKA, M.; POBUDKOWSKA, A. Phase Equilibria Study of the Binary Systems (1-Butyl-3-methylimidazolium Thiocyanate Ionic Liquid plus Organic Solvent or Water). *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p.6397–6404, 2009.
- DOMANSKA, U.; MARCINIAK, A. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl- 3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion. *J. Chem. Thermodyn*, v. 37, p.577–585, 2005.
- DOMANSKA, U.; MARCINIAK, A. Solubility of 1-alkyl-3 methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, v. 48, p.451–456, 2003.
- DOMANSKA, U.; MARCINIAK, Liquid phase behaviour of 1-butyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)-ethylsulfate with organic solvents and water, *Green Chem.*, v. 9, p.262-266, 2007.
- DOWNARD, A.; EARLE, M. J.; HARDACRE, C.; MCMATH, S. E.; NIEWENHUYZEN, M.; TEAT, S. J. Structural Studies of Crystalline 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Chloride Salts *Chem. Mater*, v. 16, p.43, 2004.
- DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 15, p. 341-350, 2004.
- EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, v. 72, p. 1391–1398, 2000.
- EWA LIWA RSKA-BI ZUKOJC Influence of Imidazolium Ionic Liquids on Dehydrogenase Activity of Activated Sludge Microorganisms Water, Air, & Soil Pollution, v. 221, p.327-335, 2011.
- FAZIO, B. A. TRIOLO, AND G. DI MARCO, "Local organization of water and its effect on the structural heterogeneities in room temperature ionic liquid/H₂O mixtures," *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 39, p. 233-237, 2008.
- FORD, W.T., HAURI, R. J., HART, D. J., Syntheses and Properties of Molten Tetraalkylammonium Tetraalkylborides. *J. Org. Chem.*, v. 38, p. 3916-3918, 1973 .
- FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C.B.; MELO, R.L.; NELE, M.; COUTINHO, R.C. & SANTOS, A.F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oils emulsions. *Energy & Fuels*, v. 21, p.1358-1364, 2007.

- FOLIE, B.; RADOSZ, M. Phase equilibria in high-pressure polyethylene technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, 1995.
- FREDLAKE, C.P., CROSTHWAITE, J.M., HERT, D.G., AKI, S.N.V.K., BRENNKECKE, J.F. Thermophysical Properties of Imidazolium – Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 954-964, 2004.
- FREIRE, M. G.; P. J. CARVALHO, R. L. GARDAS, I. M. MARRUCHO, L. M. N. B. F. SANTOS, AND J.A. P. COUTINHO Mutual Solubilities of Water and the [Cnmim][Tf₂N] Hydrophobic Ionic Liquids 604 *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p.1604-1610, 2008.
- FREIRE, M. G.; SANTOS, L. M. N. B. F.; FERNANDES, A. M.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M. An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems *Fluid Phase Equilib.*, v. 261, p.449, 2007a.
- FREIRE, M.G., CARVALHO, P.J., FERNANDES, A.M., MARRUCHO, I.M., QUEIMADA, A.J., AND COUTINHO, J.A.P., Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect *J. Colloid Interface Sci.*, v. 314, p. 621-630, 2007c.
- FU, D.B., SUN, X.W., PU, J.J., AND ZHAO, S.Q., Effect of Water Content on the Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆] *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, p.371-375, 2006.
- GAO, L. Y. ZHANG, Y. WANG, AND H. LI, "Probing Electron Density of H-Bonding between Cation-Anion of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Different Anions by Vibrational Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 2828-2833, 2010.
- GARCÍA , J S. TORRECILLA, A .FERNÁNDEZ, M. OLIET, F.RODRÍGUEZ.(Liquid + liquid) equilibria in the binary systems (aliphatic, or aromatic hydrocarbons + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids). *The Journal of Chemical Thermodynamics* v. 42, p.144-150, 2010.
- GARCÍA, J.; GARCÍA, S.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLA, J. S.; OLIET, M. & RODRÍGUEZ, F. Liquid-liquid equilibria for {hexane plus benzene+1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2) K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 282, p. 117-120, 2009.

- ARCÍA, J.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLA, J. S.; OLIET, M. & RODRÍGUEZ, F. Liquid-liquid equilibria for {hexane plus benzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2) K. *Fluid Phase Equilib.* V. 282, p.117-120, 2010.
- GARCÍA, J.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLA, J. S.; OLIET, M. & RODRÍGUEZ, F. (Liquid plus liquid) equilibria in the binary systems (aliphatic, or aromatic hydrocarbons+1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids). *J. Chem. Thermodyn.*, v. 42, p.144-150, 2010.
- GARCÍA, J.; GARCÍA, S.; TORRECILLA, J. S.; OLIET, M. & RODRÍGUEZ, F. Separation of toluene and heptane by liquid-liquid extraction using z-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate isomers (z=2 , 3, or 4) at T=313.2 K. *J. Chem. Thermodyn.* v. 42, p.1004-1008, 2010.
- GARCÍA, J.S. TORRECILLA, F. RODRÍGUEZ N- butyl pyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of aromatics from their mixtures with alkanes: Isomeric effect of the cation . *Fluid Phase Equilibria* , v. 301, p.62-66, 2011.
- GARDAS, R.L., FREIRE, M.G., CARVALHO, P.J., MARRUCHO, I.M., FONSECA, I.M.A., FERREIRA, A.G.M., AND COUTINHO, J.A.P., High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p.80-88, 2007.
- GONZÁLEZ, E. J.; CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, A. (2010). Separation of toluene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at T = 298.15 K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 42, p.742-747, 2010.
- GONZÁLEZ, E. J.; CALVAR, N.; CANOSA, J. & DOMÍNGUEZ, A. Effect of the Chain Length on the Aromatic Ring in the Separation of Aromatic Compounds from Methylcyclohexane Using the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfate. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 2289-2293, 2010.
- GONZÁLEZ, E. J.; CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B. & DOMÍNGUEZ, A. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Hexane plus Aromatic Compounds plus [EMPy][EtSO₄] at T=298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* , v. 55, 633-638, 2010.

- GONZÁLEZ, E. J.; CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B. & DOMÍNGUEZ, A. Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 42, p. 104-109, 2010.
- GUZMÁN-LUCERO, PATRICIA FLORES, TANIA ROJO AND RAFAEL MARTÍNEZ-PALOU, Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect *Energy Fuels*, v. 24, p. 3610–3615, 2010.
- HANKE , C. G AND R. M. LYNDEN-BELL A Simulation Study of Water–Dialkylimidazolium Ionic Liquid Mixtures *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p.10873–10878, 2003.
- HEINTZ, A.; KULIKOV, D.V.; VEREVKIN, S.P., Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-n-butyl-pyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 34, p. 1341-1347, 2002.
- HOLBREY J.D. AND K.R. SEDDON "The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates: ionic liquids and ionic liquid crystals" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, v. 13, p. 2133-2139,1999.
- HOLBREY, J. D. W. M. REICHERT, M. NIEUWENHUYZEN, O. SHEPPARD, C. HARDACREBC, AND R. D. ROGERS, "Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures," *Chem. Commun*, v. 4, p. 476-477,2003.
- HUANG, X. C. J. MARGULIS, Y. LI, AND B. J. BERNE, "Why Is the Partial Molar Volume of CO₂ So Small When Dissolved in a Room Temperature Ionic Liquid? Structure and Dynamics of CO₂ Dissolved in [Bmim][PF₆]," *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 17842-17851, 2005.
- HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.;BROKER, G. A.; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation *green chem.*, v. 3, p. 156-164, 2001.
- HURLEY, F.N., WEIR, T.P. The Electrode position of Aluminum from Non aqueous solutions at Room Temperature. *J. Eletrochem. Soc.*, 98, p. 207-212, 1951.

- JIANG, W. Y. WANG, AND GREGORY A. Voth Molecular Dynamics Simulation of Nanostructural Organization in Ionic Liquid/Water Mixtures *J. Phys. Chem. B*, 111, p. 4812-4818, 2007.
- JOSHUA E. F. WEAVER, DANIEL BREADNER, FANGUO DENG, BALA RAMJEE, PAUL J. RAGOGNA, AND ROYCE W. MURRAY. J. Electrochemistry of Ferrocene-Functionalized Phosphonium Ionic Liquids. *Phys. Chem. C*, 115, p. 19379–19385, 2011.
- KAAR, J.L., JESIONOWSKI, A.M., BERBERICH, J.A., MOULTON, R., RUSSELL, A.J. Impact of ionic liquid physical properties on lipase activity and stability. *Journal of the American Chemical Society*. 125, p. 4125-4131, 2003
- K. E. JOHNSON **What's an Ionic Liquid?**. The Electrochemical Society Interface Spring 2007.
- KLAIKA, W.J. Method and apparatus for controlling fluency of high viscosity hydrocarbon fluids. US Patent 4,067,683, 1978.
- KLAHN M., CLAUDIA STUBER, ABIRAMI SEDURAMAN AND PING WU What Determines the Miscibility of Ionic Liquids with Water? Identification of the Underlying Factors to Enable a Straightforward Prediction *J. Phys. Chem. B*, 114, p. 2856–2868, 2010.
- KLAMT A. The COSMO and COSMO-RS solvation models. Wiley Interdisciplinary Reviews: *Computational Molecular Science*, 1, p. 699-709, 2011.
- KROLIKOWSKA, M.M. KARPÍŃSKA, AND M. ZAWADZK Phase Equilibria Study of the Binary Systems (N –Hexylisoquinolinium Thiocyanate Ionic Liquid + Organic Solvent or Water) *J. Phys. Chem. B*, 116, p. 4292–4299, 2012.
- LACHWA, J.; SZYDŁOWSKI, J.; MAKOWSKA, A.; SEDDON, K. R.; ESPERANCA, J.; GUEDES, H. J. R.; REBELO, L. P. N. Changing from an unusual high -temperature demixing to a UCST- type in mixtures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide and arenes. *Green Chem*, 8, p. 262–267, 2006.
- LEAL, J. P.; J. ESPERANÇA, J.M. S. S.; MINAS DA PIEDADE, M. E.; CANONGIA LOPES, J. N.; REBELO, L. P. N.; SEDDON, K. R. The nature of ionic liquids in the gas phase, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, p. 6176-6182, 2007.
- LEMOS, R. B. E. B. DA SILVA, A. SANTOS, R. C. L. GUIMARAES, B. S. FERREIRA, R.A. GUARNIERI, C. DARIVA, E. FRANCESCHI, A. F. SANTOS, M. FORTUNY.

- Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. *Energy & Fuels*, 24, p. 4439–4444, 2010.
- LETCHER, T. M. & REDDY, P. Ternary (liquid + liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluoroborate) + benzene + an alkane at $T=298.2$ K and $p=0.1$ MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, p. 415–421, 2005.
- LETCHER, T. M., DEENADAYALU, N. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-methyl-3-octyl-imidazolium chloride + benzene + an alkane at $T=298.2$ K and 1 atm *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35, p. 67-76, 2003b.
- LETCHER, T. M., DEENADAYALU, N., SOKO, B., RAMJUGERNATH, D., NAICKER, P. K. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + and an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar, *J. Chem. Eng. Data*, 48, p. 904-907, 2003a.
- LETCHER, T. M., REDDY, P. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Hexyl-3-methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Etanol + an Alkene at 298.2 K, *Fluid Phase Equil.*, 219, p. 107-112, 2004.
- LETCHER, T. M.; DEENADAYALU, N.; SOKO, B. ; RAMJUGERNATH, D. & NAICKER, P. K. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride + an alkanol + an alkane at 298.2 K and 1 bar. *J. Chem. Eng. Data* , 48, p. 904–907, 2003.
- LI-JUAN J. SHI, BENXIAN X. SHEN AND GONGQUN Q. WANG Removal of Naphthenic Acids from Beijiag Crude Oil by Forming Ionic Liquids. *Energy Fuels*, 22 , p. 4177–4181, 2008.
- LI-JUAN SHI, SHEN BEN-XIAN Composition and Distribution of Naphthenic Acids in Penglai Crude Oil with High Acid Number; *Journal of East China University of Science and Technology* (Natural Science Edition); 2007-03
- LI-JUAN. SHI SHEN BENXIAN WANG GONGQUN. Study on removing naphthenic acids from highly acidic crude oil by forming ionic liquids *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2008-12
- LINDEMBERG J. N. Duarte e Jean Paul Canselier. Extraction of homologous and isomeric organic compounds by two-phase aqueous extraction Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse, France, 2005.

- LUCZAK, J.; HUPKA, J.; THÖRMING, J. & JUNGnick EL, C. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 329, p.125-133, 2008.
- M. S. S. NEVES, MARTA L. S. BATISTA, ANA FILIPA M. CLÁUDIO, LUÍS M. N. B. F. SANTOS, ISABEL M. MARRUCHO, MARA G. FREIRE, AND JOÃO A. P. COUTINHO Thermophysical Properties and Water Saturation of [PF6]-Based Ionic Liquids *journal of chemical and engineering data* 55, p. 5065-5073, 2010.
- MAIA F. M., OSCAR RODRÍGUEZ†, EUGÉNIA A. MACEDO Relative hydrophobicity of equilibrium phases in biphasic systems(ionic liquid + water) *J. Chem. Thermodynamics*, 48, p. 221–228, 2012.
- MAKOWSKA, AGNIESZKA SIPORSKA, JERZY SZYDŁOWSKI Isotope effects on miscibility of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonyl imides with aromatic hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, 282, p. 108–112, 2009.
- MACFARLANE, D.R.; MEAKIN, P.; SUN, J.; AMINI, M.; FORSYTH, J. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phase, *Phys Chem.*, 103, p. 4164-4170, 1999.
- MADURO, R. M. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos + hidrocarbonetos alifáticos + líquidos iônicos. Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas (2009).
- MADURO, RAQUEL M.; AZNAR, MARTÍN. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, 296, p. 88-94, 2010.
- MARCINIAK, A, KARCZEMNA, E. Influence of anion structure on the liquid-liquid equilibria of 1-(3-hydroxypropyl)pyridinium cation based ionic liquid-hydrocarbon binary systems *Fluid Phase Equilibria.*, 304, p. 121-124, 2011.
- MARCINIAK, A.; KARCZEMNA, E. Influence of cation structure on binary liquid-liquid equilibria for systems containing ionic liquids based on trifluoromethanesulfonate anion with hydrocarbons. *J. Phys. Chem. B*, 114, p. 5470 –5474, 2010.
- MCFARLANE, J. W. B. RIDENOUR, H. LUO, R. D. HUNT, D. W. DEPAOLI & R. REN. Room Temperature Ionic Liquids for Separating Organics from Produced Water *Sep. Sci. Technol.*, 40, 1245-1265, 2005.

- MCFARLANE, J.; RIDENOUR, W. B.; LUO, H.; HUNT, R. D.; DEPAOLI, D.W.; REN, R. MEINDERSMA, G. W., PODT, A., HAAN, A. B. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an aromatic + an aliphatic hydrocarbon + 4-methyl-nbutylpyridinium tetrafluoroborate, *J. Chem. Eng. Data*, 51, p. 1814-1819, 2006.
- MEINDERSMA, G. W. & DE HAAN, A. B. (2007). Conceptual process design for Aromatic/Aliphatic Separation with Ionic Liquids. *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*. Copenhagen, 16-20 September 2007.
- MEINDERSMA, G. W., PODT, A., HAAN, A. B. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of Toluene + n-Heptane + an Ionic Liquid, *Fluid Phase Equilibria.*, 247, p. 158-168, 2006b.
- MENDEZ-MORALES T, CARRETE J, CABEZA O, GALLEGO LJ, VARELA LM. Molecular dynamics simulation of the structure and dynamics of water-1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid mixtures. *J Phys Chem B*, 115, p. 6995-7008, 2011.
- MULDOON, M.J., GORDON, C.M., DUNKIN, I.R. Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* . 4, p. 433-435, 2001.
- NAJDANOVIC-VISAK, V.; ESPERANCÜ A, J. M. S. S.; REBELO, L. P. N.; PONTE, M. N.; GUEDES, H. J. R.; SEDDON, K. R.; SZYDLOWSKI, Phase behaviour of room temperature ionic liquid solutions: an unusually large co-solvent effect in (water + ethanol). *Chem. Phys*, 4, 1701, 2002.
- NATALIA V. SHVEDENE, SVETLANA V. BOROVSKAYA, VICTOR V. SVIRIDOV, ERIKA R. ISMAILOVA AND IGOR V. PLETNEV Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, p. 2427-430, 2005.
- NOUR, A H. , A. N. ILIA ANISA AND AZHARI H. NOUR Demulsification of water-in-oil (W/O) emulsion via microwave irradiation: An optimization. *Scientific Research and Essays*, 7, p. 231-243, 2012.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, p. 419- 437, 2002.

- PÁDUA, A. A. H. M. F. C. GOMES, AND J. N. A. C. LOPES, "Molecular Solutes in Ionic Liquids: A Structural Perspective," *Acc. Chem. Res.*, 40, p. 1087-1096, 2007.
- PAPAICONOMOU, N.; YAKELIS, N.; SALMINEN, J.; BERGMAN, R.; PRAUSNITZ, J. M. Synthesis and Properties of Seven Ionic Liquids Containing 1-Methyl-3-octylimidazolium or 1-Butyl-4-methylpyridinium Cations *J. Chem. Eng. Data*, 51, p. 1389, 2006.
- PEREIRO A. B., ANA RODRÍGUEZ. An ionic liquid proposed as solvent in aromatic hydrocarbon separation by liquid extraction. *AIChE Journal*, 56, p. 381–386, 2010.
- PEREIRO AND ANA RODRÍGUEZ Experimental Liquid-Liquid Equilibria of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with 1-Alcohols *J. Chem. Eng. Data*, 52, p. 1408-1412, 2007.
- PLECHKOVA, N. V. AND KENNETH R. SEDDON Applications of ionic liquids in the chemical industry *Chem. Soc. Rev.*, 37, p. 123-150, 2008.
- POOLE CF. Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *J Chromatogr A*, 1037, p. 49-82, 2004, Review.
- PRASHANT S. KULKARNI AND CARLOS A. M. AFONSO Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Green Chem.*, 12, p. 1139-1149, 2010.
- REBELO, L. P. N.; NAJDANOVIC-VISAK, V.; VISAK, Z. P.; PONTE, M. N.; SZYDŁOWSKI, J.; CERDEIRINA, C. A.; TRONCOSO, J.; ROMANI, L.; ESPERANÇU A, J. M. S. S.; GUEDES, H. J. R.; SOUSA, H. C. A detailed thermodynamic analysis of [C₄mim][BF₄] + water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions *Green Chem.*, 6, p. 369, 2004.
- REN XIAO-GUANG, QI LIANG, SONG YONG-JI, REN SHAO-MEI Process for Separation of Naphthenic Acids from High TAN Heavy Crude Oil of Sudan; *The Chinese Journal of Process Engineering*; 2004-05
- REHÁK, K. PAVEL MORÁVEK, MARTIN STREJC Determination of mutual solubilities of ionic liquids and water *Fluid Phase Equilibria*, 316, p. 17– 25, 2012.

- RIVERA-RUBERO S. AND S. BALDELLI. Influence of Water on the Surface of Hydrophilic and Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids *J. Am. Chem. Soc.*, 126, p. 11788–11789, 2004,
- RODRÍGUEZ H. ND JOAN F. BRENNECKE Temperature and Composition Dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of Water + Ionic Liquid *J. Chem. Eng. Data*, 51, p. 2145–2155, 2006.
- RODRÍGUEZ-CABO B., MARÍA FRANCISCO, ANA SOTO, ALBERTO ARCE Hexyl dimethylpyridinium ionic liquids for desulfurization of fuels. Effect of the position of the alkyl side chains. *Fluid Phase Equilibria*, 314, p. 107–112, 2012.
- ROGERS, R. D. K. R. SEDDON Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry, *ACS Symp. Ser*, Vol. 818, , American Chemical Society, Washington DC, 2002.
- ROONEY, D.W. AND SEDDON, K.R. in G. Wypych (Ed.), **Handbook of Solvents**, ChemTec Publishing, Toronto, p. 1478–1480, 2001.
- SAHA S. AND H.-O. HAMAGUCHI, "Effect of Water on the Molecular Structure and Arrangement of Nitrile-Functionalized Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, 110, p. 2777-2781, 2006.
- SANDLER **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics**, Volume 1 John Wiley & Sons, 2006 SANTOS, V. M. L., Estruturas e Propriedades de Fluidos Super Críticos e líquidos iônicos, tese de doutorado, UFPE, Recife, PE, Brasil, 2004.
- SARTORI, G.; SAVAGE, D. W.; BALLINGER, B. H. *Process for extraction of naphthenic acids from crudes* (2001) U.S. Patent 6,281,328.
- SARTORI, G.; SAVAGE, D. W.; BALLINGER, B. H. *Process for decreased the acidity of crudes using crosslinked polymeric amines (LAW871)* (2000). U.S. Patent 6,121,411.
- SCHRODER ,JAY D. WADHAWAN ,RICHARD G. COMPTON ,FRANK MARKEN, PAULO A. Z. SUAREZ , CRESTINA S. CONSORTI ,ROBERTO F. DE SOUZA AND JAÏRTON DUPONT Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl -3 -[2,6-(S) - dimethylocten- 2 - yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1- butyl- 3- methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids *New J. Chem.*, 24, p.1009-1015, 2000.

- SEDDON, K. R. The International George Papatheodorou Symposium: Proceedings, Boghosian, S.; Dracopoulos, V.; Kontoyannis, C. G.; Voyiatzis G. A., Eds.; Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes: Patras; p. 131–135, 2003.
- SEDDON, K.R. Ionic liquids: A taste of the future. *Nature Materials*, 2, p. 363 – 365, 2003.
- SEDDON, K.R., STARK, A., AND TORRES, M.J., Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids *Pure Appl. Chem.*, 72, p. 2275–2287, 2000
- SENNOL, A., Liquid-liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform): Thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 243, p. 51–56, 2006.
- SHAH, M. R., GANAPATI D. YADAV Prediction of liquid–liquid equilibria of (aromatic + aliphatic + ionic liquid) systems using the Cosmo-SAC model. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 49, p. 62–69, 2012.
- SHANG, H. T.; WU, J. S.; ZHOU, Q.; WANG, L. S. Solubilities of benzene, toluene, and xylene isomers in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data*, 51, p. 1286–1288, 2006,
- SHEN BEN-XIAN. Separation of Naphthenic Acids from Highly Acidic Crude Oil by Forming Ionic Liquids *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 39, p. 16–20, 2008.
- SHIFLETT M. B., AND A. YOKOZEKI‡ Liquid–Liquid Equilibria in Binary Mixtures Containing Fluorinated Benzenes and Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide *J. Chem. Eng. Data*, 53, p. 2683–2691, 2008.
- SHIFLETT M. B. AND A. M. S. NIEHAUS, "Liquid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures Containing Substituted Benzenes with Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *J. Chem. Eng. Data*, 55, p. 346–353, 2010.
- SHIFLETT, M. B. A. M. S. NIEHAUS, AND A. YOKOZEKI, "Liquid- Liquid Equilibria in Binary Mixtures Containing Chlorobenzene, Bromobenzene, and Iodobenzene with Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolim Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide," *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, p. 2090–2094, 2009.

- SHYU, L.; ZHANG, Z. & ZHANG, Q. (2001). Process for the extraction of an aromatic compound from an aliphatic phase using a non-neutral ionic liquid, *PCT Int. Appl.* WO 2001/40150 A1, 07-06-2001
- SILVA, R. L. DA, I.M. MARRUCHO, J.A.P. COUTINHO, A.M. FERNANDES, *Euchem Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*, Wiley Book of Proceedings, submitted for publication 2010.
- SIEFFERT AND G. WIPFF. The [BMI][Tf 2N] Ionic Liquid/Water Binary System: A Molecular Dynamics Study of Phase Separation and of the Liquid-Liquid Interface *J. Phys. Chem. B*, 110, p.13076-13085, 2006.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 6a ed., Livros Técnicos e Científicos editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, 2001.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7a Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007
- SUN XUE-YING, WANG YAN-ZHEN, LIU CHEN-guang catalyst for esterification process to decrease the acidity of crude oil; *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2007-03 .
- TANG XIAO-DONG, XIAO HUANG-FEI, CUI YING-XIAN, et al; Lab research on the technology for deacidification solvent of the crude oil with high acid number; *Journal of Southwest Petroleum University*, 2007-03
- VARADARAJ, R.; SAVAGE, D. W. *Process for neutralization of petroleum acids* (2000). U.S. Patent 6,030,523.
- VENTURA, S.P.M., PAULY, J., DARIDON, J.L., MARRUCHO, I.M., DIAS, A.M.A., AND COUTINHO, J.A.P., High-Pressure Solubility Data of Methane in Aniline and Aqueous Aniline Systems *J. Chem. Eng. Data*, 52, p. 1100-1102, 2007.
- WELTON, T. "Ionic liquids in catalysis." *Coord. Chem. Rev.* 248, p. 2459, 2004 .
- WILKES, J. S. Ionic Liquids in Perspective: The Past with an Eye Toward the Industrial Future in Ionic Liquids: Industrial Applications to *Green Chemistry*, p. 214, 2002.

- WILKES, J. S., LEVISKY J. A., WILSON R. A.,; HUSSEY C. L., Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis, *Inorg. Chem.*, 21, p. 1263, 1982.
- WILKES, J. S.; ZAWOROTKO M. J., Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids, *Chemical Communications*, 13, p. 965-967, 1992.
- WONG, D S H JIA PEI CHEN, JYH MING CHANG AND CHENG HUANG CHOU Phase equilibria of water and ionic liquids [emim][PF6] and [bmim][PF6] *Fluid Phase Equilib*, 194-197, p. 194-197, 2002.
- WYPYCH, GEORGE. **Handbook of Solvents**. Toronto, Ontario. ChemTec Publishing 2001.
- YOKOZEKI A. AND M. B. SHIFLETT, "Binary and ternary phase diagrams of benzene, hexafluorobenzene, and ionic liquid [emim][Tf2N] using equations of state," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, p. 8389-8395, 2008.
- ZHANG, S. LI, S. LI, X. LU, X. ZHANG, X. ZHOU, Q. **Ionic Liquids: Physicochemical Properties** .Elsevier. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 2009.
- ZHAO, W. F. LEROY, B. HEGGEN, S. ZAHN, B. KIRCHNER, S. BALASUBRAMANIAN, AND F. M. LLER-PLATHE, "Are There Stable Ion-Pairs in Room-Temperature Ionic Liquids? Molecular Dynamics Simulations of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, p. 15825–15833, 2009

APÊNDICE I

Curva de calibração de líquidos iônicos em meio aquoso

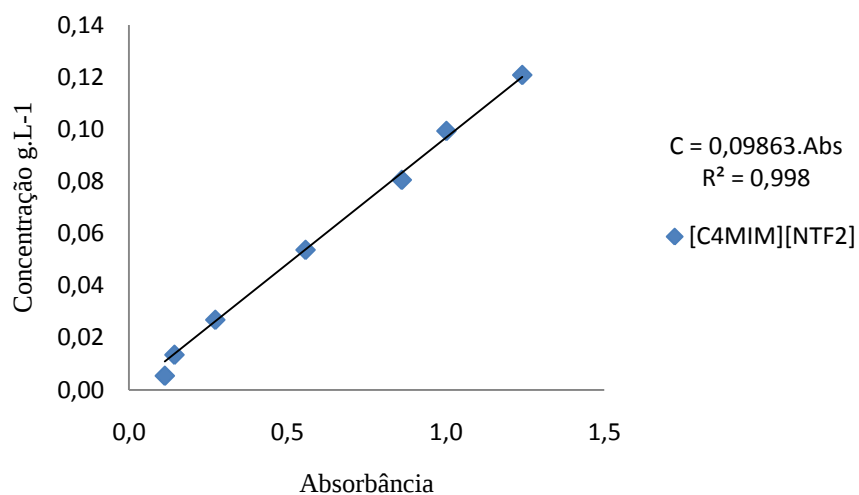


Figura 27. Curva de Calibração para o Sistema [C₄MIM][NTF₂] +Água.

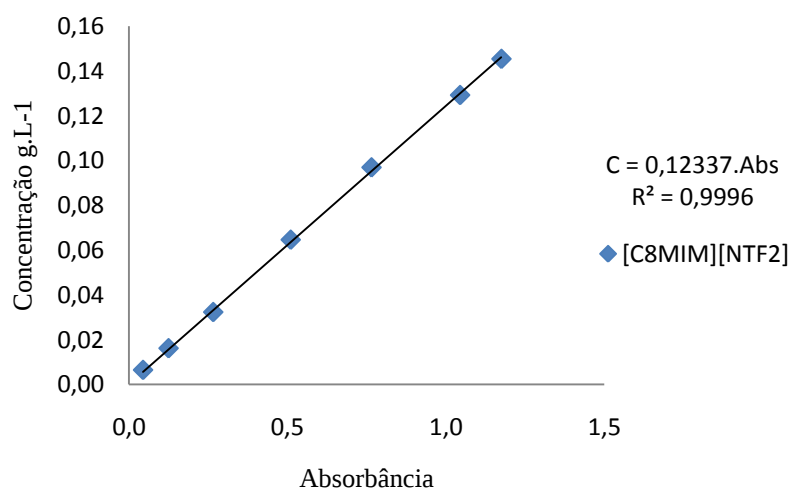


Figura 28. Curva de Calibração para o Sistema [C₈MIM][NTF₂] +Água

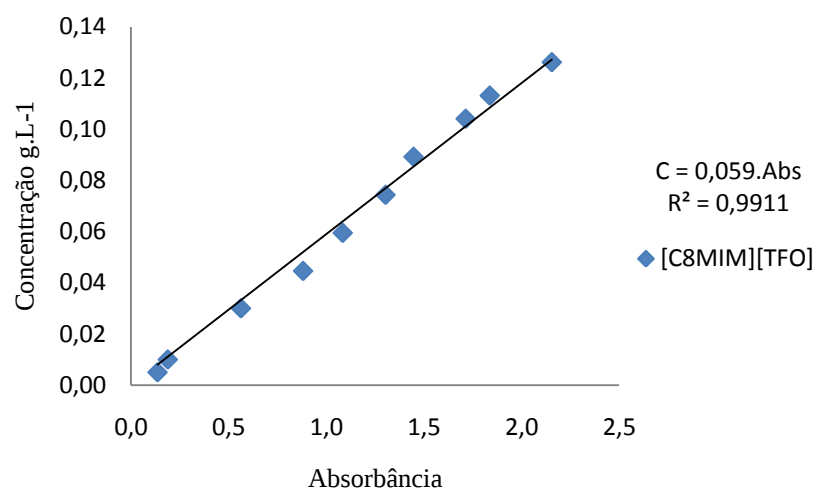


Figura 29. Curva de Calibração para o Sistema [C₈MIM][TFO] +Água.

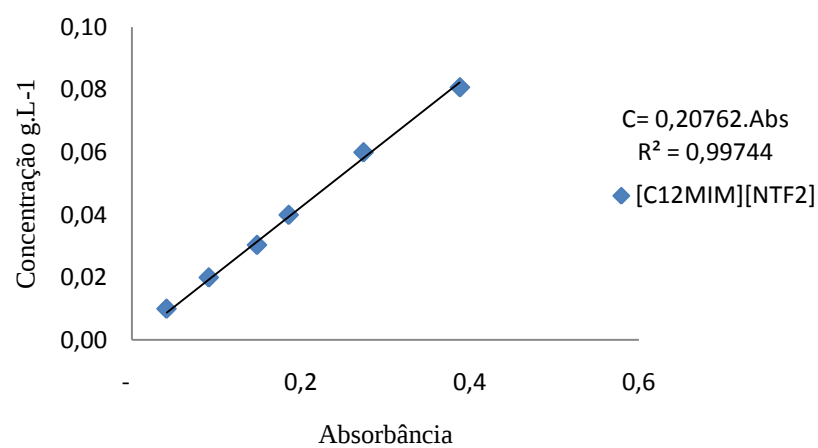


Figura 30. Curva de Calibração para o Sistema [C₁₂MIM][NTF₂] +Água.

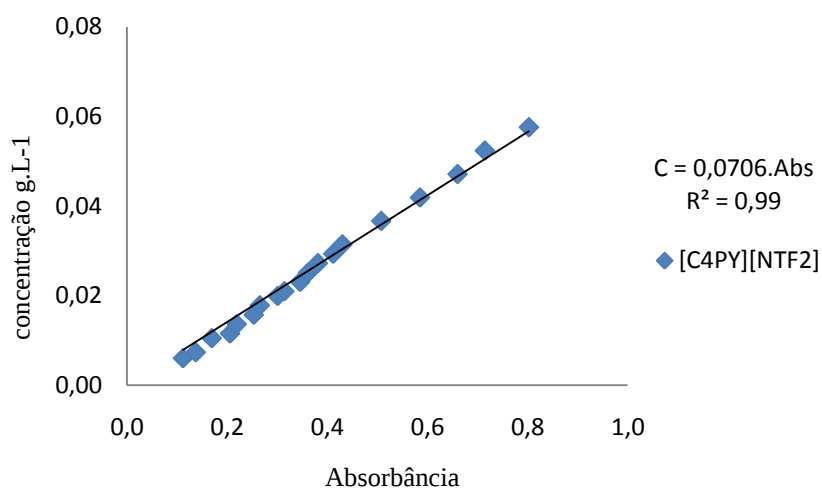


Figura 31. Curva de Calibração para o Sistema [C₄PY][NTF₂] + Água (258 nm).

Sistema com Hidrocarboneto Alifático

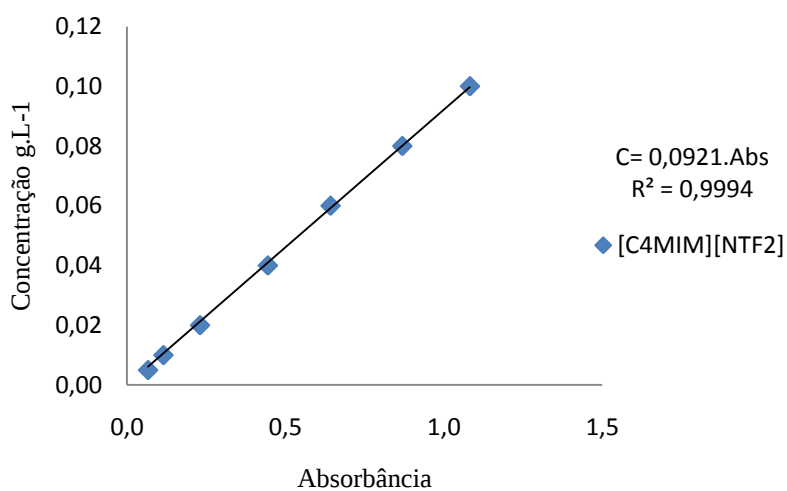


Figura 32. Curva de Calibração para o sistema [C₄MIM][NTF₂] + Heptano.

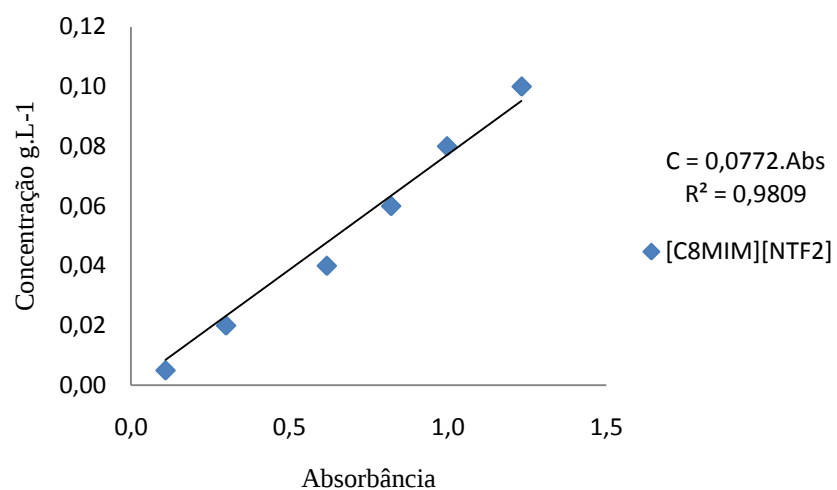


Figura 33. Curva de Calibração para o sistema [C₈MIM][NTF₂] + Heptano.

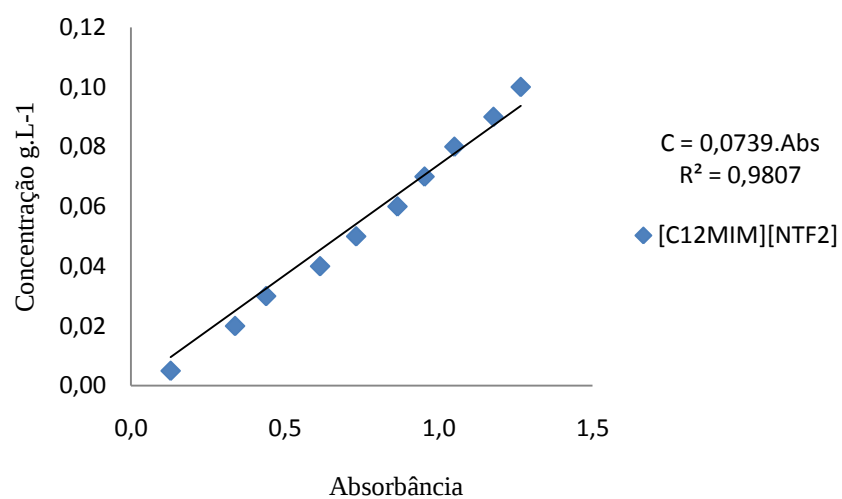


Figura 34. Curva de Calibração para o sistema [C₁₂MIM][NTF₂] + Heptano.

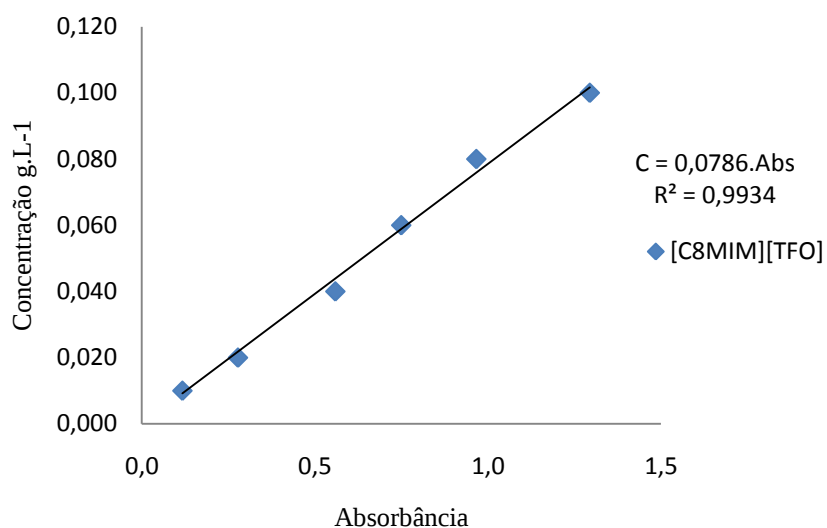


Figura 35. Curva de Calibração para o sistema [C₈MIM][TFO] + Heptano

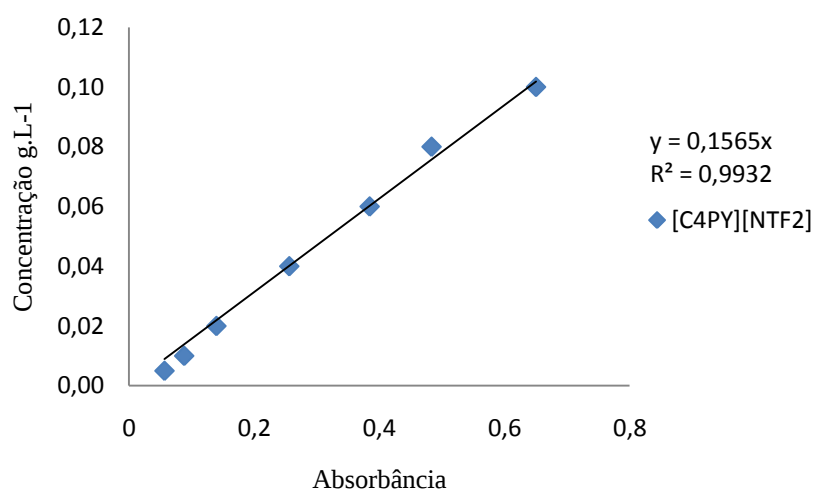


Figura 36. Curva de Calibração para o sistema [C₄PY][NTF₂] + Heptano.

APÊNDICE II

Tabela 10. Dados experimentais para os sistemas [C₄MIM][NTF₂]+TOLUENO.

Nº	T/K	massa(g) [C ₄ MIM][NTF ₂]	massa(g) Tolueno	massa(g) Total	w Tolueno	w [C ₄ MIM][NTF ₂]	w Total	n [C ₄ MIM][NTF ₂]	n Tolueno	n Total
1	293,15	0,028	8,618	8,646	9,97E-01	3,24E-03	1	7,13E-04	9,993E-01	1
2	293,15	0,021	8,658	8,679	9,98E-01	2,37E-03	1	5,22E-04	9,995E-01	1
3	293,15	0,017	8,544	8,561	9,98E-01	2,00E-03	1	4,40E-04	9,996E-01	1
4	293,15	0,022	8,676	8,697	9,97E-01	2,51E-03	1	5,52E-04	9,994E-01	1
5	293,15	0,017	8,725	8,741	9,98E-01	1,90E-03	1	4,18E-04	9,996E-01	1
6	293,15	0,027	8,649	8,675	9,97E-01	3,10E-03	1	6,83E-04	9,993E-01	1
1	303,15	0,019	9,452	9,471	9,98E-01	2,05E-03	1	4,51E-04	9,995E-01	1
2	303,15	0,018	9,352	9,370	9,98E-01	1,96E-03	1	4,32E-04	9,996E-01	1
3	303,15	0,019	9,336	9,355	9,98E-01	2,01E-03	1	4,42E-04	9,996E-01	1
4	303,15	0,019	9,325	9,344	9,98E-01	1,99E-03	1	4,38E-04	9,996E-01	1
5	303,15	0,019	9,230	9,249	9,98E-01	2,05E-03	1	4,52E-04	9,995E-01	1
6	303,15	0,021	9,950	9,972	9,98E-01	2,13E-03	1	4,68E-04	9,995E-01	1
1	313,15	0,017	9,142	9,159	9,98E-01	1,86E-03	1	4,08E-04	9,996E-01	1
2	313,15	0,014	9,165	9,179	9,98E-01	1,53E-03	1	3,36E-04	9,997E-01	1
3	313,15	0,014	9,301	9,315	9,98E-01	1,50E-03	1	3,31E-04	9,997E-01	1
4	313,15	0,015	9,238	9,253	9,98E-01	1,66E-03	1	3,66E-04	9,996E-01	1
5	313,15	0,017	9,263	9,280	9,98E-01	1,80E-03	1	3,96E-04	9,996E-01	1
6	313,15	0,019	9,054	9,073	9,98E-01	2,11E-03	1	4,63E-04	9,995E-01	1
1	323,15	0,036	9,956	9,992	9,96E-01	3,59E-03	1	7,92E-04	9,99E-01	1
2	323,15	0,022	9,210	9,232	9,98E-01	2,42E-03	1	5,32E-04	9,99E-01	1
3	323,15	0,036	9,889	9,926	9,96E-01	3,67E-03	1	8,08E-04	9,99E-01	1
4	323,15	0,027	9,798	9,825	9,97E-01	2,75E-03	1	6,05E-04	9,99E-01	1
5	323,15	0,036	9,757	9,793	9,96E-01	3,71E-03	1	8,17E-04	9,99E-01	1
6	323,15	0,028	9,697	9,724	9,97E-01	2,86E-03	1	6,30E-04	9,99E-01	1

*w- fração mássica, n- fração molar.

Tabela 11. Dados experimentais para os sistemas [C₈MIM][NTF₂]+TOLUENO.

Nº	T/K	massa(g) [C ₈ MIM][NTF ₂]	massa(g) Tolueno	massa(g) Total	w Tolueno	w [C ₈ MIM][NTF ₂]	w Total	n [C ₈ MIM][NTF ₂]	n Tolueno	n Total
1	293,15	0,289	9,842	10,13	9,72E-01	2,85E-02	1	5,65E-03	9,94E-01	1
2	293,15	0,277	9,750	10,03	9,72E-01	2,76E-02	1	5,47E-03	9,95E-01	1
1	298,15	0,247	9,581	9,827	9,75E-01	2,51E-02	1	4,97E-03	9,95E-01	1
2	298,15	0,212	9,348	9,559	9,78E-01	2,21E-02	1	4,37E-03	9,96E-01	1
3	298,15	0,224	9,596	9,819	9,77E-01	2,28E-02	1	4,49E-03	9,96E-01	1
1	308,15	0,182	9,839	10,021	9,82E-01	1,82E-02	1	3,57E-03	9,96E-01	1
2	308,15	0,193	9,821	10,014	9,81E-01	1,93E-02	1	3,80E-03	9,96E-01	1
3	308,15	0,167	9,731	9,898	9,83E-01	1,69E-02	1	3,32E-03	9,97E-01	1
1	318,15	0,149	9,764	9,913	9,85E-01	1,50E-02	1	2,94E-03	9,97E-01	1
2	318,15	0,135	10,035	10,169	9,87E-01	1,32E-02	1	2,59E-03	9,97E-01	1
3	318,15	0,128	9,629	9,757	9,87E-01	1,31E-02	1	2,57E-03	9,97E-01	1
1	323,15	0,140	9,520	9,660	9,85E-01	1,45E-02	1	2,85E-03	9,97E-01	1
2	323,15	0,119	8,682	8,802	9,86E-01	1,36E-02	1	2,66E-03	9,97E-01	1
3	323,15	0,124	9,560	9,684	9,87E-01	1,28E-02	1	2,51E-03	9,97E-01	1
4	323,15	0,123	9,458	9,582	9,87E-01	1,29E-02	1	2,52E-03	9,97E-01	1
5	323,15	0,127	9,603	9,730	9,87E-01	1,31E-02	1	2,56E-03	9,97E-01	1

*w- fração mássica , n- fração molar.

Tabela 12. Dados experimentais para os sistemas [C₈MIM][TFO]+TOLUENO.

Nº	T/K	massa(g) [C ₈ MIM][TFO]	massa(g) Tolueno	massa(g) Total	w Tolueno	w [C ₈ MIM][TFO]	w Total	n [C ₈ MIM][TFO]	n Tolueno	n Total
1	283,15	0,038	9,093	9,131	9,96E-01	4,13E-03	1	1,11E-03	9,99E-01	1
2	283,15	0,034	9,155	9,189	9,96E-01	3,70E-03	1	9,93E-04	9,99E-01	1
3	283,15	0,028	9,135	9,163	9,97E-01	3,07E-03	1	8,22E-04	9,99E-01	1
4	283,15	0,024	9,168	9,192	9,97E-01	2,65E-03	1	7,12E-04	9,99E-01	1
5	283,15	0,027	9,128	9,155	9,97E-01	2,92E-03	1	7,82E-04	9,99E-01	1
6	283,15	0,024	9,123	9,147	9,97E-01	2,61E-03	1	7,00E-04	9,99E-01	1
1	293,15	0,039	9,111	9,149	9,96E-01	4,22E-03	1	1,13E-03	9,99E-01	1
2	293,15	0,045	8,994	9,039	9,95E-01	5,00E-03	1	1,34E-03	9,99E-01	1
3	293,15	0,037	9,024	9,061	9,96E-01	4,06E-03	1	1,09E-03	9,99E-01	1
4	293,15	0,038	9,046	9,084	9,96E-01	4,21E-03	1	1,13E-03	9,99E-01	1
5	293,15	0,043	9,034	9,077	9,95E-01	4,69E-03	1	1,26E-03	9,99E-01	1
6	293,15	0,040	9,021	9,061	9,96E-01	4,41E-03	1	1,18E-03	9,99E-01	1
1	303,15	0,056	9,111	9,166	9,94E-01	6,08E-03	1	1,63E-03	9,98E-01	1
2	303,15	0,053	9,163	9,216	9,94E-01	5,77E-03	1	1,55E-03	9,98E-01	1
3	303,15	0,050	9,137	9,187	9,95E-01	5,44E-03	1	1,46E-03	9,99E-01	1
4	303,15	0,049	9,140	9,189	9,95E-01	5,33E-03	1	1,43E-03	9,99E-01	1
5	303,15	0,052	9,209	9,261	9,94E-01	5,58E-03	1	1,50E-03	9,99E-01	1
6	303,15	0,057	9,082	9,138	9,94E-01	6,19E-03	1	1,66E-03	9,98E-01	1
1	313,15	0,063	9,059	9,122	9,93E-01	6,91E-03	1	1,86E-03	9,98E-01	1
2	313,15	0,063	8,980	9,043	9,93E-01	7,00E-03	1	1,88E-03	9,98E-01	1
3	313,15	0,057	9,022	9,079	9,94E-01	6,28E-03	1	1,69E-03	9,98E-01	1
4	313,15	0,053	9,017	9,070	9,94E-01	5,87E-03	1	1,58E-03	9,98E-01	1
5	313,15	0,056	8,894	8,950	9,94E-01	6,26E-03	1	1,68E-03	9,98E-01	1

*w- fração mássica, n- fração molar.

Tabela 13. Dados experimentais para os sistemas [C₄MIM][NTF₂]+O-XILENO.

Nº	T/K	massa(g) [C ₄ MIM] [NTF ₂]	massa(g) O-Xileno	massa(g) Total	w O-Xileno	w [C ₄ MIM][NTF ₂]	w Total	n [C ₄ MIM][NTF ₂]	n O-Xileno	n Total
1	283,15	0,019	9,169	9,188	9,98E-01	2,09E-03	1	5,30E-04	9,995E-01	1
2	283,15	0,016	8,430	8,445	9,98E-01	1,84E-03	1	4,65E-04	9,995E-01	1
3	283,15	0,017	9,186	9,203	9,98E-01	1,88E-03	1	4,77E-04	9,995E-01	1
4	283,15	0,015	8,607	8,621	9,98E-01	1,69E-03	1	4,29E-04	9,996E-01	1
5	283,15	0,016	9,482	9,498	9,98E-01	1,73E-03	1	4,38E-04	9,996E-01	1
6	283,15	0,017	9,025	9,042	9,98E-01	1,89E-03	1	4,79E-04	9,995E-01	1
1	293,15	0,017	9,678	9,696	9,98E-01	1,78E-03	1	4,52E-04	9,995E-01	1
2	293,15	0,018	9,240	9,258	9,98E-01	1,92E-03	1	4,87E-04	9,995E-01	1
3	293,15	0,019	9,515	9,534	9,98E-01	2,01E-03	1	5,11E-04	9,995E-01	1
4	293,15	0,024	9,408	9,431	9,98E-01	2,49E-03	1	6,32E-04	9,994E-01	1
1	303,15	0,019	9,268	9,287	9,98E-01	2,04E-03	1	5,16E-04	9,995E-01	1
2	303,15	0,020	9,253	9,273	9,98E-01	2,10E-03	1	5,33E-04	9,995E-01	1
3	303,15	0,023	9,414	9,437	9,98E-01	2,44E-03	1	6,18E-04	9,994E-01	1
4	303,15	0,017	9,140	9,157	9,98E-01	1,89E-03	1	4,79E-04	9,995E-01	1
5	303,15	0,022	9,462	9,484	9,98E-01	2,35E-03	1	5,96E-04	9,994E-01	1
6	303,15	0,023	9,220	9,243	9,98E-01	2,46E-03	1	6,23E-04	9,994E-01	1
1	323,15	0,023	9,238	9,260	9,98E-01	2,43E-03	1	6,16E-04	9,99E-01	1
2	323,15	0,021	9,213	9,233	9,98E-01	2,23E-03	1	5,66E-04	9,99E-01	1
3	323,15	0,024	9,245	9,268	9,97E-01	2,58E-03	1	6,54E-04	9,99E-01	1
4	323,15	0,024	9,270	9,294	9,97E-01	2,56E-03	1	6,50E-04	9,99E-01	1
5	323,15	0,020	9,204	9,225	9,98E-01	2,18E-03	1	5,53E-04	9,99E-01	1
6	323,15	0,021	9,262	9,283	9,98E-01	2,26E-03	1	5,74E-04	9,99E-01	1

*w- fração mássica, n- fração molar.

Tabela 14. Dados experimentais para os sistemas [C₈MIM][NTF₂]+O-XILENO.

Nº	T/K	massa(g) [C ₈ MIM][NTF ₂]	massa(g) O-Xileno	massa(g) Total	w O-Xileno	w [C ₈ MIM][NTF ₂]	w Total	n [C ₈ MIM][NTF ₂]	n O-Xileno	n Total
1	283,15	0,063	9,088	9,151	9,93E-01	6,92E-03	1	1,55E-03	9,98E-01	1
2	283,15	0,063	9,250	9,313	9,93E-01	6,76E-03	1	1,52E-03	9,98E-01	1
3	283,15	0,064	9,161	9,225	9,93E-01	6,92E-03	1	1,55E-03	9,98E-01	1
4	283,15	0,072	9,181	9,254	9,92E-01	7,82E-03	1	1,76E-03	9,98E-01	1
5	283,15	0,060	9,160	9,220	9,93E-01	6,51E-03	1	1,46E-03	9,99E-01	1
6	283,15	0,064	9,233	9,297	9,93E-01	6,93E-03	1	1,56E-03	9,98E-01	1
1	293,15	0,079	9,344	9,423	9,92E-01	8,38E-03	1	1,88E-03	9,98E-01	1
2	293,15	0,078	9,307	9,385	9,92E-01	8,31E-03	1	1,87E-03	9,98E-01	1
3	293,15	0,074	9,320	9,394	9,92E-01	7,85E-03	1	1,76E-03	9,98E-01	1
4	293,15	0,074	9,245	9,319	9,92E-01	7,91E-03	1	1,78E-03	9,98E-01	1
5	293,15	0,075	9,326	9,401	9,92E-01	8,01E-03	1	1,80E-03	9,98E-01	1
6	293,15	0,075	9,311	9,387	9,92E-01	8,01E-03	1	1,80E-03	9,98E-01	1
1	303,15	0,089	9,361	9,449	9,91E-01	9,38E-03	1	2,11E-03	9,98E-01	1
2	303,15	0,098	9,319	9,417	9,90E-01	1,04E-02	1	2,34E-03	9,98E-01	1
3	303,15	0,093	9,297	9,390	9,90E-01	9,93E-03	1	2,23E-03	9,98E-01	1
4	303,15	0,090	9,223	9,314	9,90E-01	9,67E-03	1	2,18E-03	9,98E-01	1
5	303,15	0,086	9,114	9,200	9,91E-01	9,35E-03	1	2,10E-03	9,98E-01	1
6	303,15	0,089	9,128	9,217	9,90E-01	9,66E-03	1	2,17E-03	9,98E-01	1
1	313,15	0,095	8,950	9,045	9,89E-01	1,05E-02	1	2,4E-03	9,98E-01	1
2	313,15	0,092	8,749	8,842	9,90E-01	1,04E-02	1	2,3E-03	9,98E-01	1
3	313,15	0,092	8,809	8,901	9,90E-01	1,03E-02	1	2,3E-03	9,98E-01	1
4	313,15	0,098	8,850	8,948	9,89E-01	1,10E-02	1	2,5E-03	9,98E-01	1
5	313,15	0,093	8,707	8,800	9,89E-01	1,06E-02	1	2,4E-03	9,98E-01	1
6	313,15	0,092	8,846	8,939	9,90E-01	1,03E-02	1	2,3E-03	9,98E-01	1
1	323,15	0,113	8,809	8,922	9,87E-01	1,27E-02	1	2,86E-03	9,97E-01	1
2	323,15	0,108	8,887	8,995	9,88E-01	1,20E-02	1	2,71E-03	9,97E-01	1
3	323,15	0,105	8,791	8,895	9,88E-01	1,18E-02	1	2,65E-03	9,97E-01	1
4	323,15	0,106	8,842	8,948	9,88E-01	1,18E-02	1	2,67E-03	9,97E-01	1
5	323,15	0,104	8,869	8,973	9,88E-01	1,16E-02	1	2,61E-03	9,97E-01	1
6	323,15	0,108	8,885	8,993	9,88E-01	1,21E-02	1	2,72E-03	9,97E-01	1

* w- fração mássica, n- fração molar.

Tabela 15 Dados experimentais para os sistemas [C₈MIM][TFO]+O-XILENO

Nº	T/K	massa(g) [C ₈ MIM][TFO]	massa(g) O-Xileno	massa(g) Total	w O-Xileno	W [C ₈ MIM][TFO]	W Total	n [C ₈ MIM][TFO]	n O-Xileno	n Total
1	283,15	0,015	8,931	8,946	9,98E-01	1,64E-03	1	5,07E-04	9,995E-01	1
2	283,15	0,011	8,869	8,880	9,99E-01	1,28E-03	1	3,96E-04	9,996E-01	1
3	283,15	0,013	8,772	8,785	9,99E-01	1,48E-03	1	4,57E-04	9,995E-01	1
4	283,15	0,014	8,965	8,979	9,98E-01	1,54E-03	1	4,74E-04	9,995E-01	1
5	283,15	0,014	8,804	8,817	9,98E-01	1,55E-03	1	4,80E-04	9,995E-01	1
6	283,15	0,011	8,916	8,927	9,99E-01	1,28E-03	1	3,94E-04	9,996E-01	1
1	293,15	0,021	9,311	9,332	9,98E-01	2,27E-03	1	7,01E-04	9,99E-01	1
2	293,15	0,022	9,165	9,187	9,98E-01	2,41E-03	1	7,43E-04	9,99E-01	1
3	293,15	0,024	9,152	9,176	9,97E-01	2,62E-03	1	8,08E-04	9,99E-01	1
4	293,15	0,021	9,254	9,275	9,98E-01	2,26E-03	1	6,99E-04	9,99E-01	1
5	293,15	0,021	8,986	9,007	9,98E-01	2,33E-03	1	7,20E-04	9,99E-01	1
6	293,15	0,025	9,418	9,443	9,97E-01	2,66E-03	1	8,21E-04	9,99E-01	1
1	303,15	0,03	9,2376	9,27	9,97E-01	3,45E-03	1	1,07E-03	9,99E-01	1
2	303,15	0,03	9,2343	9,26	9,97E-01	3,24E-03	1	1,00E-03	9,99E-01	1
3	303,15	0,03	9,1911	9,22	9,97E-01	3,00E-03	1	9,28E-04	9,99E-01	1
4	303,15	0,03	9,2383	9,27	9,97E-01	3,11E-03	1	9,60E-04	9,99E-01	1
5	303,15	0,03	9,1936	9,23	9,97E-01	3,45E-03	1	1,07E-03	9,99E-01	1
6	303,15	0,03	9,2842	9,32	9,97E-01	3,43E-03	1	1,06E-03	9,99E-01	1
1	313,15	0,034	9,228	9,262	9,96E-01	3,68E-03	1	1,14E-03	9,99E-01	1
2	313,15	0,039	9,598	9,637	9,96E-01	4,04E-03	1	1,25E-03	9,99E-01	1
3	313,15	0,035	9,505	9,540	9,96E-01	3,66E-03	1	1,13E-03	9,99E-01	1
4	313,15	0,033	9,295	9,328	9,96E-01	3,52E-03	1	1,09E-03	9,99E-01	1
5	313,15	0,031	9,205	9,236	9,97E-01	3,38E-03	1	1,04E-03	9,99E-01	1
6	313,15	0,034	9,228	9,262	9,96E-01	3,68E-03	1	1,14E-03	9,99E-01	1
1	323,15	0,046	9,297	9,344	9,95E-01	4,97E-03	1	1,54E-03	9,98E-01	1
2	323,15	0,054	9,177	9,231	9,94E-01	5,85E-03	1	1,81E-03	9,98E-01	1
3	323,15	0,045	9,235	9,280	9,95E-01	4,81E-03	1	1,49E-03	9,99E-01	1
4	323,15	0,042	9,227	9,270	9,95E-01	4,57E-03	1	1,41E-03	9,99E-01	1
5	323,15	0,056	9,153	9,209	9,94E-01	6,06E-03	1	1,88E-03	9,98E-01	1
6	323,15	0,044	9,168	9,212	9,95E-01	4,75E-03	1	1,47E-03	9,99E-01	1

*w- fração mássica , n- fração molar.