

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS



**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO,
EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Autor: Eng. Jaiver Efren Jaimes Figueroa

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo

Junho de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

J199a Jaimes Figueroa, Jaiver Efren
 Análise e otimização do processo de obtenção de
 etanol anidro, empregando líquidos iônicos / Jaiver Efren
 Jaimes Figueroa. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Álcool. 2. Líquidos iônicos. 3. Azeótropo. 4.
 Destilação. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Analysis and optimization of anhydrous ethanol production
 using ionic liquids

Palavras-chave em Inglês: Ethanol, Ionic liquids, Azeotrope, Distillation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Martin Aznar, Maria Isabel Rodrigues

Data da defesa: 22-06-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

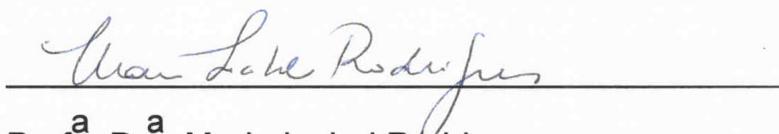
Dissertação de Mestrado defendida por Jaiver Efren Jaimes Figueroa e aprovada em 22 de junho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

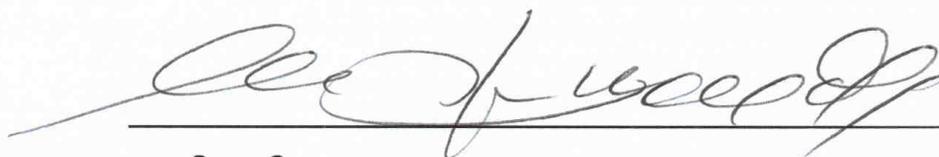


Prof. Dr. Martin Aznar



Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Rodrigues

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, positioned above a horizontal line. The signature is centered and appears to read 'Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel'.

Prof^a . Dr^a . Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora

À minha mãe, Glória Stella, quem me demonstrou a dignificação do ser através do trabalho. Muito obrigado por todos os sacrifícios e sonhos abandonados pelos seus filhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por guiar-me em todo o que faço. Por me dar forças e incentivar naqueles momentos difíceis, mas principalmente por me oferecer tantos momentos alegres.

À minha mãe Gloria Stella, por me ensinar a viver, estudar, trabalhar e amar. Por me demonstrar que sempre temos que seguir em frente, que por mais difícil que seja o momento, por mais impedimentos que tenhamos, por mais tristes que estejamos, devemos seguir em frente e cumprir com nossos sonhos dignamente. Mãe, tu és a minha definição de dignidade.

À minha irmã Meliyor, que sempre do seu jeito me fez cair na real. Por me lembrar que as coisas ruins passam e as boas ficam para sempre.

À minha irmãzinha Daniela, por fazer me sentir seu super-herói, por me dar uma razão a mais para viver e por me ensinar a ser otimista somente com um “oi” ao telefone.

Ao meu Tio Fredy, por fazer realidade este sonho e me oferecer sua ajuda no momento mais indicado.

À minha vovó Maria, por ser exemplo de vida, ser a matriarca da minha família e por me fazer sentir como o neto mais inteligente.

Ao Vinícius, por ser aquele amigo cheio de alegria, disposição e bom coração que compartilha todo dia comigo, me dando força em todos os momentos. Por ser uma das pessoas que faz que goste demais do Brasil, que permitiu que conhecesse sua família e que me fizessem sentir parte dela. Definitivamente este logro não teria sido possível sem você, obrigado Vinícius.

Aos meus amigos Astrid e Guillermo, por me fazer sentir como irmão e tudo o que isso significa, sendo parte da minha vida e história na Colômbia e no Brasil.

À Michelle e ao Sergio, por ser o casal que independente um do outro, foram grande fortaleza na minha chegada ao Brasil, que me ajudaram a ver as coisas de um outro ponto de vista e que continuam estando ao meu lado para tudo o que eu possa precisar.

À Legión, porque apesar da distância, sempre me fizeram sentir junto deles, por compartilhar os seus sonhos e me fazer parte das suas vidas.

À Katerine, Olga, Lia, Henderson, Fredy, Natalie, Yurany e Marcele, pessoas que caminham junto comigo, vivendo o dia a dia e que me demonstram que juntos tudo é mais fácil.

Muito obrigado aos professores Maria Regina e Rubens, que me ensinaram tantas coisas da vida, que me fizeram melhor pessoa e que no dia a dia me demonstram, que com esforço, tudo sempre dá certo.

À professora Maria Isabel e Betânia, que apareceram no melhor momento, me encaminharam e fizeram parte importante desta conquista.

À todos os integrantes do LPDS/LOPCA por me receber e me fazer sentir parte de vocês.

À FEQ, UNICAMP e ao Brasil, por me transformar em uma pessoa mais produtiva para a sociedade, por me formar como mestre.

Quero agradecer a todos os que fazem parte da minha vida, todos os que confiaram em mim, MUITO OBRIGADO.

RESUMO

A produção de etanol a partir da cana de açúcar é uma tecnologia dominada completamente pelo Brasil porém, encontra-se na etapa de intensificação, otimização e inovação. O etanol pode ser produzido como hidratado ou anidro, sendo necessário, para produção deste último, um processo posterior de desidratação. Existem inúmeros processos de desidratação, dentre dos quais a destilação extrativa é um dos mais simples de realizar. A destilação extrativa usa um solvente para modificar o equilíbrio líquido-vapor, permitindo quebrar o azeótropo etanol/água que impede que a desidratação seja feita por destilação convencional. O solvente de extração é de grande importância, dele depende a facilidade com que vai ser feita a separação, a quantidade a ser utilizada e o requerimento energético do processo. Nesse contexto, aparecem os líquidos iônicos, que são apresentados como ótimos solventes potenciais de extração; um líquido iônico (LI) é um sal composto por um cátion orgânico com pelo menos uma carga deslocada e um ânion inorgânico; sua estrutura evita que se forme uma rede cristalina estável, resultando em solventes líquidos altamente iônicos com temperaturas de fusão inferiores a 100°C e com insignificante pressão de vapor. Os LI são principalmente usados em substituição aos solventes convencionais, podendo ser uma alternativa para diminuir a poluição ambiental, evitando a emissão de componentes orgânicos voláteis ao meio ambiente.

Com a justificativa anterior, o objetivo desta dissertação foi analisar e otimizar o processo de obtenção de etanol anidro a partir da mistura etanol + água de composição pré-azeotrópica, empregando líquidos iônicos (LI), visando avaliar seu potencial; os LI estudados foram: 1-butil-3-metilimidazólio cloreto, 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato, 1-butil-3-metilimidazólio acetato, 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato, 1-butil-3-metilimidazólio dicianamida, 1-etil-3-metilimidazólio cloreto, 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato, 1-hexil-3-metilimidazólio cloreto.

Neste trabalho foi encontrado o requerimento energético e a quantidade de LI a ser empregado para obter os valores máximos de pureza e porcentagens de recuperação de etanol e água. A influência das condições de operação e desenho

utilizadas, tais como fração de etanol na alimentação, relação LI:alimentação, temperatura da alimentação e do LI de reposição, quantidade de estágios, relação molar de refluxo, estágio de alimentação e vazão molar de destilado da coluna de recuperação de etanol e de purificação de LI, foram analisadas empregando o simulador comercial Aspen Plus e, otimizadas empregando a técnica de delineamento de experimentos. Todos os LI estudados apresentaram capacidade de desidratar o etanol, elevando sua concentração de pré até pós-azeotropia, obtendo-se pureza de etanol maiores que 0,995 em massa. Além disso, dependendo do LI utilizado, o processo atinge porcentagens de recuperação de etanol e água, em média, de 98% e 74%, respectivamente. Na definição do modelo para o coeficiente de atividade do equilíbrio ternário líquido vapor da mistura etanol + água + LI foram testados o NRTL e UNIQUAC, chegando-se à conclusão de que o equilíbrio representado pelo modelo de NRTL é o mais adequado.

ABSTRACT

The production of ethanol from sugar cane is a technology led and dominated by Brazil. However, it is still in a stage of optimization and innovation. Ethanol can be produced in a hydrated or dehydrated state, but the latter requires an additional process to the conventional distillation. There are numerous dehydration processes that can be implemented, but the extractive distillation is one of the most simple. Extractive distillation uses a solvent that modifies the liquid-vapor equilibrium and eliminates the presence of the ethanol-water azeotrope that prevents the use of conventional distillation for the dehydration process. The solvent for the extraction is of great importance since it dictates the degree of separation and the energy requirements for the process. In this context, ionic liquids are considered since they have been presented as excellent solvents for extraction. An ionic liquid (IL) is a salt formed by an organic cation with at least one delocalized charge, and an inorganic anion. The structure of the ionic liquids prevents the formation of a stable crystalline net, resulting in highly ionic liquid solvents that have melting points below 100°C and negligible vapor pressures. With those characteristics, ionic liquids can be a replacement for conventional solvents offering alternatives for the decrease of the environmental impact by preventing the emissions of volatile compounds to the environment.

With the previous justification, the objective of this master dissertation was to analyze and optimize the process of obtaining anhydrous ethanol from a mixture ethanol + water with pre-azeotropic composition by using ionic liquids; and also to evaluate their performance in this application to evaluate its potential. Ionic liquids were studied: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate, 1-butyl-3-methylimidazolium acetate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride.

In this work, the minimum energy requirement and the amount of ionic liquid needed to obtain maximum ethanol purity and maximum recovery of ethanol and water exiting the process were found. The influence of the design and operation conditions

used, such as the ethanol composition in the feed, the IL/feed ratio, the temperature of the feed and the IL, the number of plates, the reflux molar ratio and the distilled flux in the columns of purification of ethanol and recovery of ionic liquids were studied using the commercial simulator ASPEN PLUS, and optimized by utilization of the design of experiments (DOE) technique. All the ionic liquids used were able to dehydrate the ethanol, increasing its concentration from pre to post azeotrope, generating ethanol with purity above 0.995 in mass. In addition to that, depending on the ionic liquid used, the process reached average water and ethanol recoveries of 98% and 74% respectively. In the definition of the model for the activity coefficient in the ternary vapor-liquid equilibrium of the ethanol-water-IL mixtures, the models NRTL and UNIQUAC were studied concluding that the NRTL model was the most adequate.

SUMÁRIO

Capítulo 1. INTRODUÇÃO	29
1.1. Objetivo Geral	30
1.2. Objetivos Específicos	30
Capítulo 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1 Bioetanol	35
2.2 Processo de produção	39
2.3. Processo de desidratação.....	41
2.3.1 Química	42
2.3.2 Destilação a vácuo.....	43
2.3.3 Destilação com variação de pressão	43
2.3.4 Destilação azeotrópica.....	44
2.3.5 Destilação extrativa.....	46
2.3.5.1 Com solvente líquido:	46
2.3.5.2 Com sais dissolvidos	47
2.3.5.3 Com sais dissolvidos em solvente líquido	49
2.3.5.4 Com líquidos iônicos.....	50
2.3.5.5 Com polímeros altamente ramificados	51
2.3.6 Pervaporação	51
2.3.7 Adsorção.....	53
2.4. Líquidos Iônicos (LI).....	54
2.4.1 Toxicidade aquática	56
2.4.2 Toxicidade terrestre	56
2.4.3 Toxicidade em humanos.....	56
2.5. Fundamento Termodinâmico do Sistema Etanol – Água – Líquido Iônico.....	57
2.5.1 Critérios de equilíbrio	57
2.5.2 Modelos termodinâmicos	60
2.5.2.1 Modelo NRTL	60
2.5.2.2 Modelo UNIQUAC	61
2.5.3 Equilíbrio líquido – vapor	62

2.6. Simulação e delineamento fatorial	63
2.6.1 Simulação	64
2.6.2 Delineamento fatorial	65
2.6.2.1 Estratégias de delineamentos fatoriais	66
2.7. Conclusões	66
Capítulo 3. METODOLOGIA	71
3.1. Determinação do modelo termodinâmico.....	71
3.2. Simulação do processo de destilação extrativa	72
3.3. Otimização empregando a técnica de delineamento fatorial.....	73
3.3.1 Modelos de predição.....	73
3.4. Conclusão	75
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1. Determinação do modelo termodinâmico.....	79
4.1.1 Implementação dos líquidos iônicos no simulador.....	79
4.1.1.1 Estimativa da temperatura de ebulição, pressão de vapor e capacidade calorífica para os LI estudados.....	80
4.1.2 Seleção do modelo termodinâmico.....	84
4.1.2.1 Calculo do parâmetros estruturais r e q.....	85
4.1.2.2 Estimativa dos parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC.....	85
4.2.1 Simulação base	101
4.3. Otimização do processo de destilação extrativa	107
4.3.1 Delineamentos Plackett & Burman	108
4.3.1.1 Primeira etapa - Delineamento PB20	108
4.3.1.2 Segunda etapa - Delineamento PB16 e PB12.....	115
4.3.1.3 Terceira etapa - Delineamento PB12	119
4.3.2 Delineamento composto central rotacional (DCCR)	123
4.3.2.1 [bmim][Cl]	123
4.3.2.2 [emim][Cl]	129
4.3.2.3 [bmim][mSO4].....	135
4.3.2.4 [emim][BF4]	139

4.3.2.5 [bmim][OAc].....	143
4.3.2.6 [bmim][BF4]	147
4.3.2.7 [bmim][N(CN)2].....	151
4.3.2.8 [hmim][Cl]	156
4.3.3 Condições ótimas de operação	159
4.3.3.1 Simulação da desidratação do etanol empregando [bmim][mSO4] ...	164
Capítulo 5. CONCLUSÕES	171
Capítulo 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	177
Capítulo 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	181
APÊNDICE A.....	195
APÊNDICE B.....	197

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Balanço de energia na produção de etanol, com diversas matérias-primas (Macedo, 2007)	38
Tabela 2 - Agentes de separação mássica usados na desidratação do azeótropo etanol/água, pelo processo de destilação azeotrópica	46
Tabela 3 - Agentes de separação mássicos usados na desidratação do azeótropo etanol/água, pelo processo de destilação extrativa empregando sais dissolvidos	49
Tabela 4 - Efeito do sal - etilenoglicol sobre a volatilidade relativa da mistura etanol/água..	50
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de ASM empregados na destilação extrativa do azeótropo etanol/água.....	52
Tabela 6 - Membranas utilizadas na pervaporação da mistura etanol/água.....	53
Tabela 7 - Líquidos iônicos utilizados como agentes de separação mássica na desidratação do etanol e que possuem dados experimentais de equilíbrio líquido vapor.....	63
Tabela 8 - Modelos disponibilizados pelo ASPEN PLUS [®] , para simulação de colunas de destilação	64
Tabela 9 - Estratégia sequencial para atingir as condições otimizadas (Rodrigues e lemma, 2009)	66
Tabela 10 - Líquidos iônicos escolhidos como agentes de separação mássica	81
Tabela 11 – Temperatura normal de ebulição e constante de Antoine para os LI estudados	83
Tabela 12 – Constante da equação preditiva de <i>CPL</i> para os LI estudados	84
Tabela 13 – Parâmetros r e q	85
Tabela 14 - Dados de equilíbrio líquido – vapor para o sistema (etanol (1) + água (2) + [bmim][Cl] (3) a $P=100$ kPa), conforme dados de Ge et al. (2008).....	87
Tabela 15 - Dados de equilíbrio líquido – vapor para o sistema (etanol (1) + água (2) + [bmim][Cl] (3) à $P=100$ kPa).....	89
Tabela 16 - Parâmetros ajustados dos modelos NRTL e UNIQUAC para a interação etanol/água	89
Tabela 17 - Parâmetros ajustados dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema etanol/água/[bmim][Cl] (sem incluir a interação etanol/água).....	89
Tabela 18 - Parâmetros ajustados dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema etanol/água/LI (sem incluir a interação etanol/água).....	90
Tabela 19 - Desvios ($\Delta x - y$) e erro relativo ($\Delta\alpha_{12}$) dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema ternário etanol/água/LI.....	98
Tabela 20 - Variáveis dependentes e independentes analisadas no processo	103
Tabela 21 - Variáveis independentes usadas na simulação base	103
Tabela 22 – Faixa estudada na primeira etapa - Delineamento PB20.....	109
Tabela 23 – Efeitos obtidos na primeira etapa - Delineamento PB20.....	110
Tabela 24 - Faixa estudada na segunda etapa - Delineamentos PB16 e PB12	116
Tabela 25 – Efeitos obtidos na segunda etapa - Delineamentos PB12 PB16	117
Tabela 26 - Faixa estudada na terceira etapa - Delineamentos PB16 e PB12	120
Tabela 27 – Efeitos obtidos na terceira etapa - Delineamentos PB12.....	122
Tabela 28 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][Cl].....	123
Tabela 29 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][Cl]..	125
Tabela 30 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [bmim][Cl]	126
Tabela 31 – Faixa estudada no DCCR para [emim][Cl].....	130
Tabela 32 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [emim][Cl]..	132
Tabela 33 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [emim][Cl]	133
Tabela 34 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][mSO4].....	135
Tabela 35 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][mSO4]	136

Tabela 36 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [bmim][mSO4]	137
Tabela 37 – Faixa estudada no DCCR para [emim][BF4]	139
Tabela 38 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [emim][BF4]	140
Tabela 39 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [emim][BF4]	141
Tabela 40 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][OAc]	143
Tabela 41 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][OAc]	144
Tabela 42 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [bmim][OAc]	145
Tabela 43 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][BF4]	147
Tabela 44 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][BF4]	148
Tabela 45 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [bmim][BF4]	149
Tabela 46 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][N(CN)2]	151
Tabela 47 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][N(CN)2]	153
Tabela 48 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [bmim][N(CN)2]	154
Tabela 49 – Faixa estudada no DCCR para [hmim][Cl]	156
Tabela 50 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [hmim][Cl]	156
Tabela 51 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [hmim][Cl]	157
Tabela 52 – Condição de operação ótima para a produção de etanol anidro empregando diferentes líquidos iônicos	161
Tabela 53– Resultados obtidos com a simulação no ponto ótimo de operação	162
Tabela 54– Comparação do consumo de energia empregado nas diferentes tecnologias de desidratação de etanol	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos biocombustíveis (Nigam e Singh, 2011).....	36
Figura 2 - Produção (a) e consumo (b) brasileiro de etanol combustível entre 1990-2008 (MAPA, 2011).....	37
Figura 3 – Produção de automóveis por tipo de combustível no Brasil (ANFAVEA, 2011)	37
Figura 4 - Fluxograma do processo convencional de produção de bioetanol a partir de cana-de-açúcar (adaptado de Dias <i>et al.</i> , 2009a e Rossell <i>et al.</i> , 2005)	40
Figura 5 - Diagrama de equilíbrio binário do sistema etanol + água, P=100kPa.....	42
Figura 6 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação com variação de pressão: (I) coluna operando a P ₁ , (II) Coluna operando a P ₂ , (1) água, (2) etanol, X _f :composição da alimentação, X': azeótropo a P ₁ e X'': azeótropo a P ₂ .2.3.4	44
Figura 7 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação azeotrópica: (I) coluna azeotrópica, (II) coluna de recuperação do solvente e água, (1) etanol, (2) água e (3) reposição de ASM. X _f :composição da alimentação	45
Figura 8 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação extrativa com solvente líquido: (I) coluna extrativa, (II) Coluna de recuperação, (1) etanol, (2) água e (3) reposição de ASM. X _f :composição da alimentação	47
Figura 9 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação extrativa com sal dissolvido: (1) etanol, (2) água. X _f :composição da alimentação.....	48
Figura 10 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por adsorção: (I) Coluna de adsorção, (II) Coluna de dessorção. (1) etanol, (2) água. X _f :composição da alimentação	54
Figura 11. Seleção das variáveis (dependentes e independentes) do processo e líquidos iônicos a serem estudados.....	74
Figura 12. Redefinição das variáveis para avaliar a necessidade de realizar outro delineamento Plackett-Burman	74
Figura 13 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][Cl]	91
Figura 14 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][OAc].....	92
Figura 15 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][BF ₄].....	92
Figura 16 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][N(CN) ₂]	93
Figura 17 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [emim][Cl]	93
Figura 18 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [emim][BF ₄].....	94
Figura 19 - Diagrama de fases pseudo-binária do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][mSO ₄] à P=100 kPa, empregando diferentes frações mássicas de LI (w ₃). a (w ₃ =0,13), b (w ₃ =0,26), c (w ₃ =0,34), d (w ₃ =0,54), e (w ₃ =0,64)	95
Figura 20 - Diagrama de fases pseudo-binária do ELV para o sistema etanol + água + [hmim][Cl] a P=100 kPa, empregando diferentes frações mássicas de LI (w ₃). a	

($w_3=0,1$), b ($w_3=0,2$), c ($w_3=0,3$), d ($w_3=0,4$), e ($w_3=0,5$), f ($w_3=0,6$), g ($w_3=0,7$) e h ($w_3=0,8$)	97
Figura 21 - Equilíbrio pseudobinário do ELV para o sistema etanol + água usando diferentes quantidades de [hmim][Cl]	99
Figura 22 - Diagrama de fluxo do processo de destilação extrativa para desidratação do etanol empregando LI (ASPEN PLUS V7.1)	100
Figura 23 - Solvatação da molécula de líquido iônico	101
Figura 24 - Pureza de etanol obtido (Y4) usando os diferentes LI e suas respectivas relações de Vazão mássica de etanol:Vazão mássica de alimentação (X13), nas simulações base	105
Figura 25 - Porcentagem mássica de recuperação do etanol e água, nas simulações base	106
Figura 26 - Cargas térmicas requeridas no refeedores das colunas nas simulações base	107
Figura 27- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][Cl] como solvente	128
Figura 28- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [emim][Cl] como solvente	134
Figura 29- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][mSO4] como solvente	138
Figura 30 - Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [emim][BF4] como solvente	142
Figura 31- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][OAc] como solvente	146
Figura 32- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][BF4] como solvente	150
Figura 33- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][N(CN)2] como solvente	155
Figura 34- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [hmim][Cl] como solvente	158
Figura 35 – Consumo energético na produção de etanol anidro (Ψ) empregando líquidos iônicos	163
Figura 36 – Perfil de concentrações da fase vapor na coluna de desidratação de etanol	166
Figura 37 – Perfil de concentrações da fase líquida na coluna de desidratação de etanol	166
Figura 38 – Perfil de temperatura, vazão de líquido e vapor na coluna de desidratação de etanol	167

NOMENCLATURA

a, b e c	Constantes da correlação de calculo do C_p^L
A, B	Constantes da correlação de calculo do P^V
C_p^L	Capacidade calorífica a pressão constante
\hat{f}_i	Coefficiente de fugacidade do componente i em solução
G^E	Energia livre de Gibbs excedente
\bar{G}_i	Energia livre de Gibbs excedente parcial molar do componente i em solução
\bar{G}^{id}	Energia livre de Gibbs excedente parcial molar do componente i em solução ideal
$\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}$	Parâmetro ajustável para o par binário ij do modelo NRTL
Kw	Fator de caracterização de Watson
N	Número de espécies em um sistema
n_i	Composição molar do componente i
n^*	Número de vezes que se repete determinado grupo
M	Número de componentes na fase
P	Pressão
P^V	Pressão de vapor
ΔP_j	Contribuição para a pressão
q_i	Área superficial de van der Waals normalizada da molécula i
q_i'	Área superficial modificada de van der Waals normalizada da molécula i
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura

T_b	Temperatura normal de ebulição
ΔT_j	Contribuição para a temperatura
$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$	Parâmetro de interação para o par binário ij do modelo UNIQUAC
w_i	Fração mássica global do componente i
x_i	Fração mássica da fase líquida do componente i
y_i	Fração mássica da fase líquida do componente i
z	Número de coordenação
$A_{ij}, A_{ji}, B_{ij}, B_{ji}$	Parâmetros de interação ij
X_i	Variáveis independentes do processo
Y_i	Variáveis dependentes do processo

Símbolos gregos

α	Fase alfa
α_{ij}	Volatilidade relativa
α^*	Parâmetro de não aleatoriedade modelo NRTL
β	Fase beta
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
θ	Fração de área
μ	Potencial químico
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i
ϕ^*	Fração de segmento
π	Número de fases
Ψ	Consumo de energia para desidratar um quilograma de etanol [kJ/kg etanol]
Δ	Desvio
$\Delta\alpha$	Erro relativo

Sobrescritos e Subscritos

Cal	Calculado
-----	-----------

Exp	Experimental
i	Componente i
id	Valor para uma solução ideal
j	Componente j
Sat	Saturado
‘	Livre de líquido iônico
c	Critico

Abreviaturas

ASM	Agente de separação mássico
DCCR	Delineamento composto central rotacional
ELV	Equilíbrio líquido – vapor
LI	Líquido iônico
Mm	Massa molar
PB	Plackett & Burman
[bmim][Cl]	1-Butil-3-Metilimidazólio Cloreto
[t	1-Butil-3-Metilimidazólio Metilsulfato
[bmim][OAc]	1-Butil-3-Metilimidazólio Acetato
[bmim][BF ₄]	1-Butil-3-Metilimidazólio Tetrafluoroborato
[bmim][N(CN) ₂]	1-Butil-3-Metilimidazólio Dicianamida
[emim][Cl]	1-Etil-3-Metilimidazólio Cloreto
[emim][BF ₄]	1-Etil-3-Metilimidazólio Tetrafluoroborato
[hmim][Cl]	1-Hexil-3-Metilimidazólio Cloreto
MNS	Modelo não significativo
Xi's NS	Variáveis Xi não significativas sobre Yi

INTRODUÇÃO

Capítulo 1. INTRODUÇÃO

A crescente industrialização e motorização do mundo levou a um aumento acentuado da procura de combustíveis derivados do petróleo. Atualmente, os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), ocupam 67% da energia primária consumida no mundo, da qual 40% é consumida pelo setor de transporte (IEA, 2011). As fontes desses combustíveis fósseis estão se esgotando, além do que seu uso contribui com o aumento dos gases de efeito estufa, promovendo efeitos negativos, incluindo alterações climáticas, recuo dos glaciares, aumento do nível do mar, perda da biodiversidade, dentre outros (Gullison *et al.*, 2007).

A maior demanda por energia promove um aumento do preço do petróleo bruto, afetando diretamente a atividade econômica global. Todos estes motivos levaram ao desenvolvimento de pesquisas por fontes de energia alternativa, renovável, sustentável, eficiente, de baixo custo e com menores emissões de contaminantes e gases de efeito estufa. Entre as muitas alternativas encontram-se os biocombustíveis, hidrogênio e gás de síntese, sendo os biocombustíveis a fonte de energia menos agressiva ao meio ambiente, além de ser uma escolha vantajosa devido à sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e geração de gases de qualidade aceitável (Nigam e Singh, 2011).

Dentre os biocombustíveis, um dos mais representativos no cenário brasileiro é o bioetanol produzido a partir da cana-de-açúcar. A cana ocupa cerca de 7 milhões de hectares ou cerca de 2% de toda a terra arável do país, destacando-se como maior produtor mundial, seguido por Índia, Tailândia e Austrália. As regiões de cultivo são Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, permitindo duas safras por ano, com a comercialização de açúcar e etanol para os mercados internos e externos durante todo o ano (UNICA, 2011).

O processo de produção de bioetanol está composto por três grandes etapas: produção da matéria-prima, fermentação e destilação. Esta última etapa, dependendo do requerimento do processo, pode produzir bioetanol hidratado ou anidro. O processo

de produção de etanol no Brasil é uma tecnologia desenvolvida, que se encontra em fase de intensificação, melhoramento e otimização.

Uma das etapas que mais consome energia dentro do processo de produção de etanol é a destilação. Este consumo é incrementado quando a finalidade do processo é a obtenção de etanol anidro. Em função disso, pesquisas sobre novas tecnologias para a desidratação do etanol vem sendo desenvolvidas. Uma das tecnologias mais utilizadas para esta finalidade é a destilação extrativa e sua eficiência depende, em grande parte, do solvente extrativo empregado (Huang *et al.* 2008). Destes solventes, os líquidos iônicos têm se destacado.

Os líquido iônico é um sal, no qual os íons que o compõem estão fracamente coordenados. Devido à sua estrutura, evita a formação de uma rede cristalina estável, resultando em solventes líquidos altamente iônicos, com temperaturas de fusão inferiores a 100°C (Organic Chemistry Portal, 2011).

Esta dissertação teve como finalidade o estudo (análise e otimização) da destilação extrativa como método de desidratação do etanol, empregando essa nova classe de solventes, os líquidos iônicos. Os líquidos iônicos estudados foram: 1-butil-3-metilimidazólio cloreto, 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato, 1-butil-3-metilimidazólio acetato, 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato, 1-butil-3-metilimidazólio dicianamida, 1-etil-3-metilimidazólio cloreto, 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato, 1-hexil-3-metilimidazólio cloreto.

1.1. Objetivo Geral

Avaliar e otimizar o processo de destilação extrativa para a produção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos como solvente.

1.2. Objetivos Específicos

- Estudar e caracterizar físico-quimicamente os líquidos iônicos que podem ser usados na separação da mistura etanol + água, com base em dados e correlações de predição da literatura.

- Fazer a caracterização do equilíbrio de fases da mistura etanol + água + líquido iônico, com base em dados experimentais encontrados na literatura.
- Definir o diagrama de fluxo do processo de destilação extrativa empregando líquidos iônicos.
- Simular e otimizar o processo de destilação extrativa da mistura etanol + água, empregando os líquidos iônicos como solventes.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulo 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o bioetanol e os métodos de desidratação, assim como uma revisão dos líquidos iônicos como agentes separadores e os fundamentos termodinâmicos relativos ao equilíbrio de fases líquido-vapor, assim como as técnicas de simulação e otimização de processos.

2.1 Bioetanol

Nas próximas décadas, a menor disponibilidade de combustíveis derivados do petróleo, a complexidade de extração somada às emissões de gases de efeito estufa na atmosfera causada pelo uso destes combustíveis, fazem com que exista uma elevada procura por combustíveis que, além de substituí-los, consigam diminuir os impactos causados ao meio ambiente.

Segundo Nigam e Singh (2011), os biocombustíveis são classificados em primários e secundários. Os biocombustíveis primários são usados em uma forma não processada, principalmente para cozinhar, aquecer ou produzir eletricidade, tais como lenha, lascas de madeira e aglomerados, etc. Os biocombustíveis secundários são produzidos através do processamento de biomassa, como por exemplo, biodiesel, bioetanol, dimetil eter, etc, podendo ser usados em veículos e em processos industriais. Os biocombustíveis secundários podem ser divididos em primeira, segunda e terceira gerações, com base nas matérias-primas e na tecnologia utilizada para sua produção (Figura 1).

No Brasil existe o bioetanol, combustível proveniente de fonte de energia renovável e produzido principalmente a partir da cana-de-açúcar. Este biocombustível atinge eficiência energética semelhante à do petróleo, porém, com a vantagem de não possuir as deficiências do combustível fóssil.

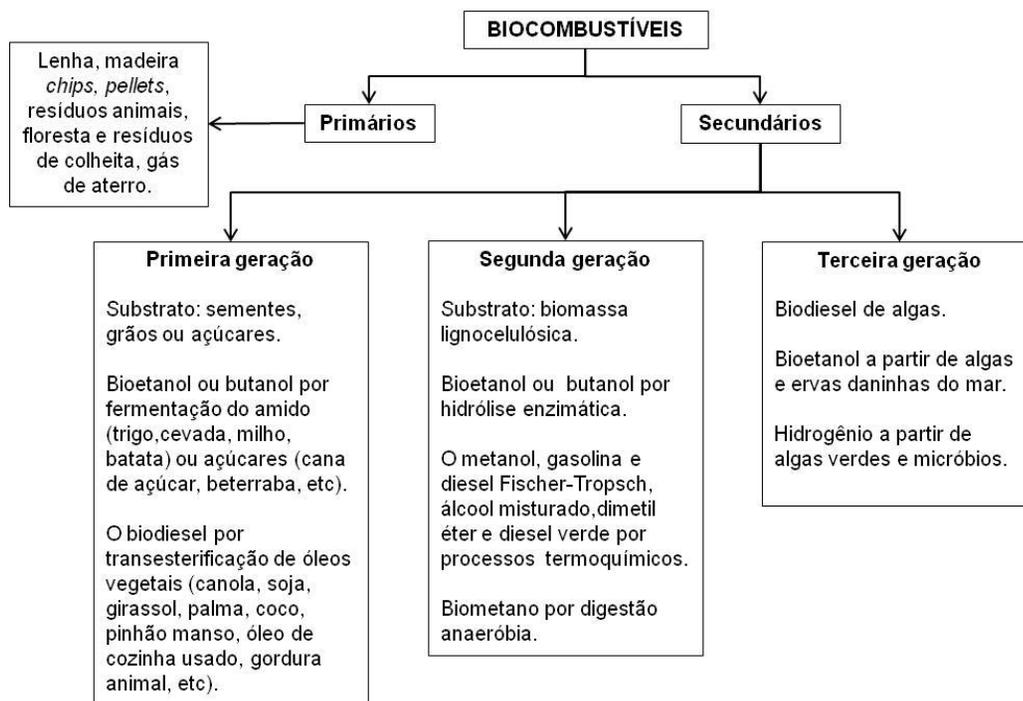


Figura 1 - Classificação dos biocombustíveis (Nigam e Singh, 2011)

O etanol é um composto orgânico oxigenado de fórmula química C_2H_5OH e no Brasil é utilizado como combustível automotivo em duas versões:

- Álcool etílico hidratado carburante (AEHC), o qual possui teor entre 92,6 e 93,8% em massa de etanol (ANP, 2005) e pode ser utilizado diretamente em motores movidos a álcool ou gasolina (*flex fuel*)

- Álcool etílico anidro carburante (AEAC), é praticamente puro, com teor alcoólico entre 99,3 e 99,8% em massa de etanol. É utilizado como aditivo, aumentando o teor de oxigenados na gasolina. A partir da publicação da Portaria nº 143 de 2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil deve conter 25% de AEAC.

A produção (Figura 2a) e o consumo (Figura 2b) brasileiro do AEHC e do AEAC são apresentados na Figura 2, onde se pode observar a variação nos últimos anos,

sendo encontrado comportamento crescente desde 2006, o que também é esperado para os próximos anos (MAPA, 2011).

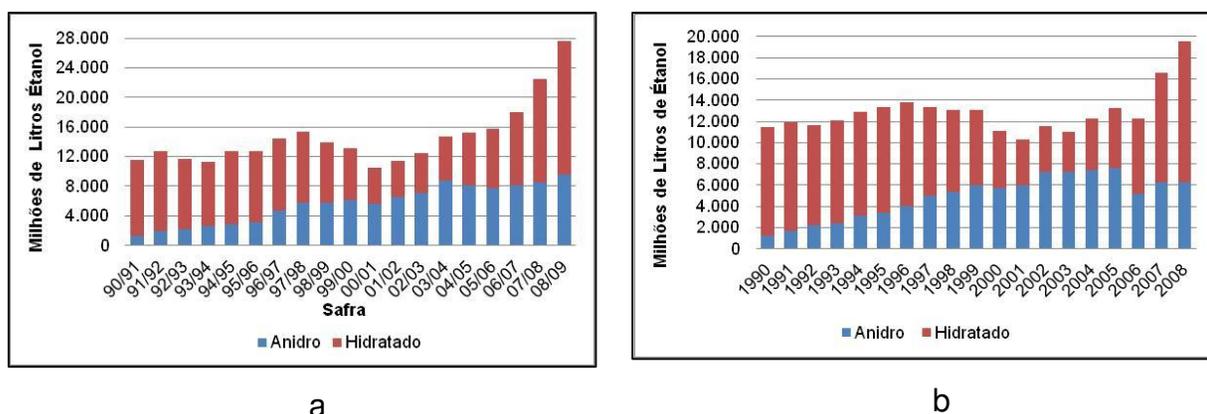


Figura 2 - Produção (a) e consumo (b) brasileiro de etanol combustível entre 1990-2008 (MAPA, 2011)

Este crescimento é devido, em grande parte, ao aumento da produção e comercialização de carros biocombustíveis (*Flex-Fuel*), ou seja, possuem motores movidos com etanol, gasolina ou qualquer tipo de misturas entre eles. Na Figura 3 é possível observar como os automóveis movidos a biocombustíveis predominam na frota atual de carros no Brasil (ANFAVEA, 2011).

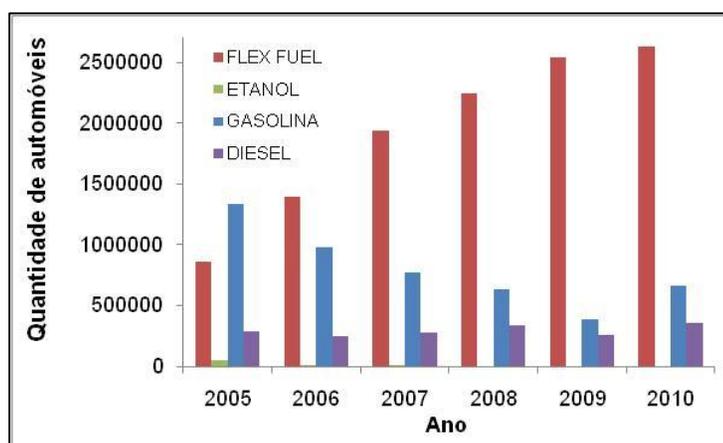


Figura 3 – Produção de automóveis por tipo de combustível no Brasil (ANFAVEA, 2011)

“O licenciamento de veículos leves, em novembro de 2010, totalizou 311,4 mil unidades, dos quais os carros *flex-fuel* representaram 86%. Em novembro, o setor automotivo alcançou a marca de 12,2 milhões de veículos *flex-fuel* licenciados desde 2003 e a participação estimada destes veículos na frota total de veículos leves é de 38%” (ANFAVEA, 2011).

O bioetanol é produzido principalmente através da fermentação do caldo de cana, via ação de leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Em outros países, são utilizados como matéria prima milho (EUA e China), beterraba (União Européia), mandioca, trigo e uva (Goldemberg, 2008).

Todavia, estas outras matérias-primas possuem desvantagens quando comparadas à beterraba e cana-de-açúcar. Na produção de etanol a partir destas biomassas, é necessária a transformação do amido em açúcar para posteriormente, fermentá-las a etanol. Esta etapa adicional diminui o rendimento do processo e aumenta os custos de produção. Segundo Macedo (2007), o Brasil, com o etanol a partir da cana-de-açúcar, é o que emprega na sua produção a maior relação de energia renovável/energia fóssil, atingindo um valor de 8,9, onde em comparação com outros países, como os Estados Unidos que possuem uma relação de 1,3, é cerca de 85% superior. Isso significa que, enquanto no Brasil, com uma unidade de energia fóssil são produzidas 8,9 unidades de energia renovável, nos Estados Unidos é produzido apenas 1,3 unidade de energia renovável (Tabela 1).

Tabela 1 - Balanço de energia na produção de etanol, com diversas matérias-primas (Macedo, 2007)

Matérias-primas	Energia Renovável / Energia Fóssil Usada
Cana-de-açúcar (Brasil)	8,9
Sorgo sacarino (África)	4,0
Beterraba (Alemanha)	2,0
Trigo (Europa)	2,0
Milho (Estados Unidos)	1,3
Mandioca	1,0

Devido ao consumo de energia, é mais caro produzir etanol do que gasolina em quase todas as regiões consideradas. Somente o etanol produzido no Brasil está mais próximo de concorrer com a gasolina. O etanol produzido a partir do milho nos EUA, de cereais e de açúcar de beterraba na Europa, é consideravelmente mais caro que o proveniente da cana-de-açúcar. Demirbas (2011) estudando os custos de produção no Brasil, utilizando a cana como matéria-prima, concluiu que os custos foram a metade dos registrados para a produção de etanol na Europa.

Juntamente ao exposto anteriormente, pode-se somar o aumento da demanda mundial por energia ocorrido nas últimas décadas, fazendo com que os países industrializados iniciassem uma série de pesquisas sobre novas fontes energéticas renováveis. Neste âmbito, o etanol brasileiro obtido a partir de cana-de-açúcar é muito favorável, pois possui matéria prima de baixo custo e tecnologia de primeira geração mundialmente reconhecida e bem estabelecida (CTBE, 2011).

O etanol brasileiro, além de ser considerado uma excelente alternativa de combustível limpo para a gasolina, também pode ser usado em diversas áreas, atuando como reativo químico, solvente orgânico, matéria prima para uma grande quantidade de químicos, assim como intermediários de drogas, plásticos, lacas, plastificantes, polidores e cosméticos. Também é fundamental nas formulações farmacêuticas, produção de biodiesel, eletrônica e indústrias militares (Kumar *et al.*, 2010).

2.2 Processo de produção

O Bioetanol pode ser produzido a partir de qualquer matéria prima que contenha açúcares. Estas matérias podem ser classificadas em três categorias: (1) açúcares, (2) amidos e (3) celulose. Os açúcares (cana-de-açúcar, melão, beterraba e frutas) podem ser diretamente fermentados usando levedura para produção de etanol. Tanto os amidos (milho outros grãos, batata e algumas raízes) como a celulose (madeira, resíduos agrícolas e gramíneas) devem primeiro ser convertidas a açúcares, por meio de pré-tratamentos/hidrólises, para depois serem fermentados (Demirbas, 2011).

Neste tópico, será abordado apenas o processo de obtenção do etanol a partir da cana-de-açúcar (ver Figura 4), visto que este trabalho foi desenvolvido no Brasil, onde a disponibilidade de cana-de-açúcar é elevada.

O processo de obtenção do vinho glicólico na produção de bioetanol de primeira geração, é composto, principalmente, pelas seguintes etapas: recepção da cana-de-açúcar, limpeza, tratamento de caldo, clarificação, concentração e esterilização (Dias *et al.*, 2009a).

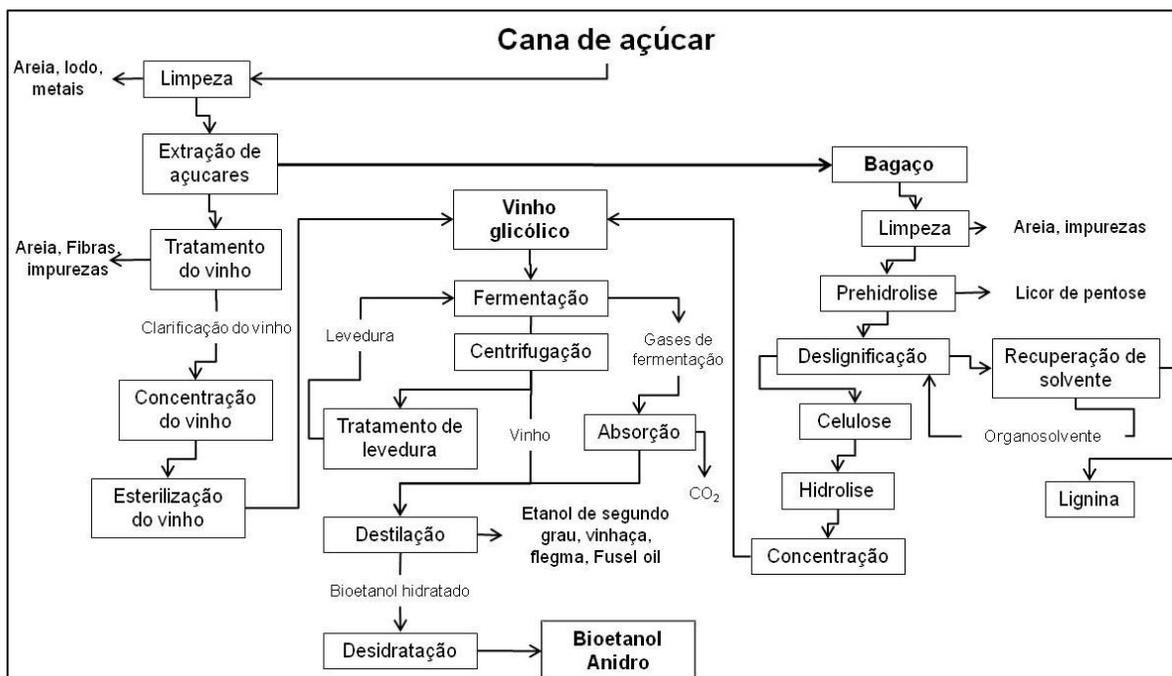


Figura 4 - Fluxograma do processo convencional de produção de bioetanol a partir de cana-de-açúcar (adaptado de Dias *et al.*, 2009a e Rossell *et al.*, 2005)

Na produção de etanol de segunda geração (Processo organosolv com hidrólise com ácido diluído em três passos diferentes), a matéria prima inicial é o bagaço da cana-de-açúcar. Este bagaço é submetido sequencialmente à: limpeza, pré-tratamento da hemicelulose, designificação, hidrólise da celulose (e recuperação do solvente) e por último um processo de concentração, onde será obtido o vinho glicólico (Rossell *et al.*, 2005).

O vinho glicólico (obtido na produção de etanol de primeira e/ou segunda geração) é transferido ao fermentador para converter a glicose em etanol. Uma vez produzido o etanol, este é centrifugado para separar a levedura da fermentação. O etanol, nesta etapa do processo, encontra-se diluído, pelo que se faz necessário o processo de destilação. Após a destilação o etanol é concentrado até composições perto do ponto azeotrópico, neste ponto já é considerado como álcool etílico hidratado carburante (AEHC).

Este etanol dependendo das especificações requeridas é encaminhado ao sistema de desidratação, para obter o etanol anidro (álcool etílico anidro carburante - AEAC).

2.3. Processo de desidratação

A mistura da água com o etanol forma um azeótropo com ponto de ebulição mínimo. Este fenômeno pode ser representado em um gráfico de equilíbrio de fases do sistema etanol/água como mostrado na Figura 5, onde é possível perceber que a curva de equilíbrio (curva azul) corta a linha de 45° (linha preta), ou seja ambas as frações molares da fase líquida e da fase vapor do componente mais volátil (e se sistema binário do menos volátil também) são iguais; isto é denominado azeótropo (ponto onde as duas retas vermelhas se cortam), de composição molar de 89,4 % de etanol e 10,6% de água a 78,2°C e 101,325 kPa de pressão atmosférica (Treyball, 1980).

Este comportamento faz com que a separação do azeótropo etanol/água não seja possível usando o método de destilação convencional. Portanto, são necessários métodos alternativos de desidratação.

Existem vários processos para a produção de etanol anidro, que vem sendo otimizados devido à crescente demanda de quantidade e qualidade do produto. Entre os mais conhecidos e comumente utilizados estão: desidratação química, desidratação por destilação a vácuo, destilação com variação de pressão, destilação azeotrópica, destilação extrativa, pervaporação, adsorção entre outros. Cada um destes processos será abordado a seguir:

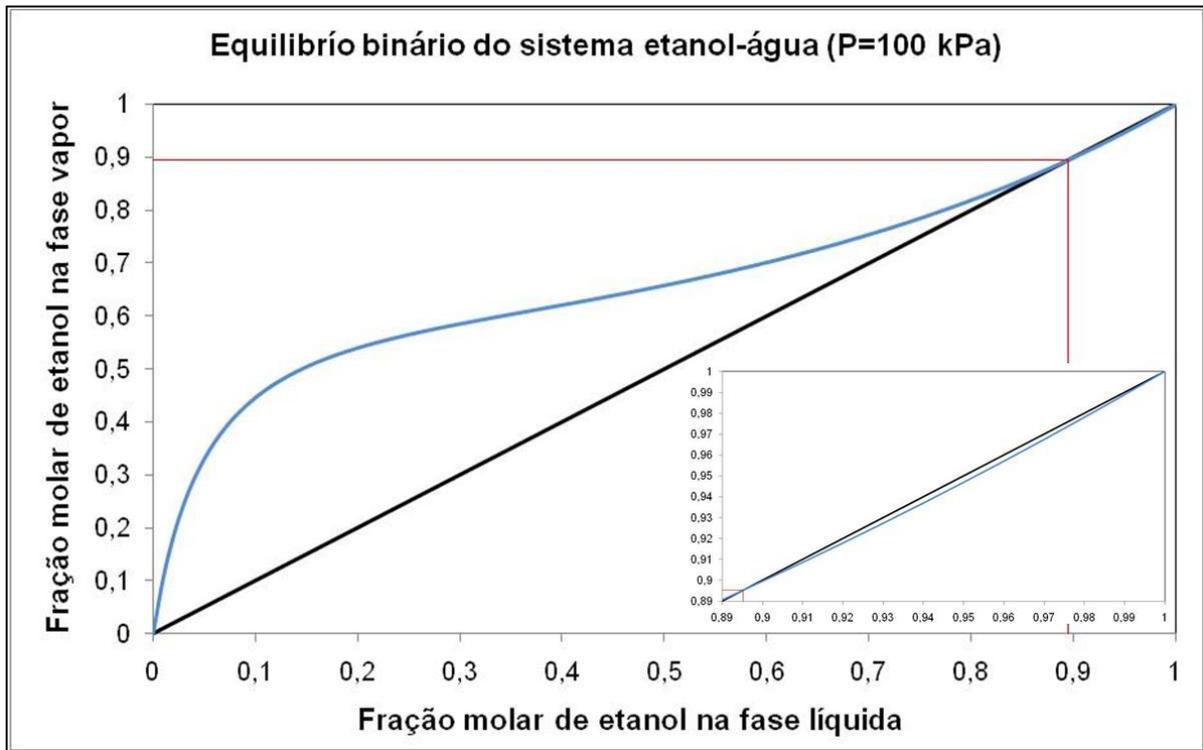


Figura 5 - Diagrama de equilíbrio binário do sistema etanol + água, P=100kPa

2.3.1 Química

Existem processos de desidratação onde, sem considerar a fase do sistema, líquida ou vapor, as ações das substâncias altamente higroscópicas formam fortes hidratos com a água. As principais substâncias empregadas para este fim são a cal, cloreto de cálcio, carbonato de potássio, entre outras. O método mais antigo é a produção de etanol anidro utilizando a cal. Neste, a água é retirada por reação química, onde a cal (óxido de cálcio) reage com a água da mistura azeotrópica, formando hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio é insolúvel em etanol, fazendo com que o etanol relativamente puro (99,5% em massa) precipite na superfície. Posteriormente, o método normalmente empregado para separar a cal e o hidróxido de cálcio é a destilação. Um método alternativo, mas não recomendado, é uma decantação cuidadosa seguida de uma filtração, para separar as partículas suspensas. Isto confere um aspecto leitoso ao etanol (Kumar *et al.*, 2010).

O hidróxido de cálcio pode ser convertido a óxido de cálcio podendo ser utilizado novamente. No entanto, altas temperaturas ou o emprego de um forno de secagem a vácuo são necessários. Apesar da cal ser relativamente barata e se produzir etanol de alta pureza, o processo é realizado em batelada, o que encarece o processo devido à grande quantidade de energia necessária. Com essa desvantagem, aos poucos, o processo foi sendo substituído (Kumar *et al.*, 2010).

2.3.2 Destilação a vácuo

A concentração do etanol no azeótropo etanol/água varia com relação à pressão, sendo que em pressões abaixo de 11,5 kPa, o etanol e a água não apresentam azeótropo (Black e Ditsler, 1972). Neste caso, a desidratação com a destilação convencional a vácuo, pode ser utilizada. A separação por este método envolve um arranjo de duas colunas: a primeira que trabalha a pressões moderadas, levando a mistura até a concentração próxima ao azeótropo. E a segunda que trabalha à vácuo, onde ocorre a quebra do azeótropo, separando assim, o etanol da água. Este processo é que requer temperatura de condensação de 24,5°C à 9 kPa(Black e Ditsler, 1972).

A operação sob alta pressão também quebra o azeótropo, mas pode levar à decomposição térmica. O trabalho de Black (1980) mostrou que quando o processo ocorre em baixas pressões, por exemplo, em uma determinada condição, a coluna de destilação precisa de sessenta estágios. O autor conclui ainda que a produção de etanol anidro não é prática, porque requer além de alto número de estágios, grandes relações de refluxo, coluna com diâmetro grande e requerimentos excessivos de vapor.

2.3.3 Destilação com variação de pressão

Como já foi dito anteriormente, a composição do etanol no azeótropo etanol/água varia com as mudanças de pressão. Então, usando arranjos de colunas que operem em diferentes pressões, é possível quebrar o azeótropo. Este método é usado atualmente para obter o etanol anidro a partir de caldos de fermentação. O processo possui duas colunas em série, trabalhando a baixa pressão, porém a pressão da segunda é maior

que a da primeira. Um diagrama de fluxo do processo é apresentado na Figura 6 (Arifeen, 2007).

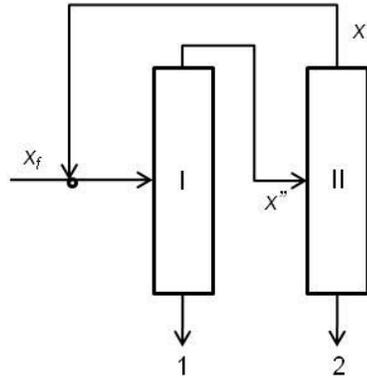


Figura 6 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação com variação de pressão: (I) coluna operando a P_1 , (II) Coluna operando a P_2 , (1) água, (2) etanol, X_f :composição da alimentação, X' : azeótropo a P_1 e X'' : azeótropo a P_2 .

2.3.4 Destilação azeotrópica

A destilação azeotrópica é um processo amplamente utilizado na separação de misturas binárias azeotrópicas. O exemplo clássico de destilação azeotrópica é, justamente, a produção de etanol anidro. Para produzir o etanol anidro por destilação azeotrópica, o equilíbrio de fases líquido-vapor deve ser alterado pela adição de um terceiro componente químico. O componente adicional, chamado de agente de arraste possibilita a separação de um dos componentes da mistura em direção a um dos produtos e, além disso, forma uma mistura heterogênea que depois pode ser separada por decantação.

Neste processo, a volatilidade do componente adicionado é próximo ao dos outros componentes formando um azeótropo com um ou mais deles (Gomis *et al.*, 2005). No processo, a espécie química selecionada é denominada agente de separação mássico (ASM). O ASM adicionado deve ser recuperado por destilação, decantação, ou outro método de separação e é retornado para a posição adequada na coluna.

A Figura 7 apresenta um diagrama de fluxo do processo de destilação azeotrópica para a desidratação do etanol. O sistema de destilação azeotrópica normalmente consiste em duas colunas (partindo de uma solução de etanol/água próxima ao ponto azeotrópico): a coluna de desidratação (coluna azeotrópica), usada para aumentar a concentração de etanol em presença do ASM e uma segunda coluna para recuperação de ASM e principalmente da água.

Na coluna azeotrópica, o etanol é retirado pelo fundo (composição maior que 99% em peso), enquanto o vapor de água, solvente e pequenas quantidades de etanol, saem pelo topo. A corrente de topo da primeira coluna entra em um decantador, onde ocorre a formação de duas fases: a orgânica (etanol e ASM) e aquosa (ASM e água). A fase orgânica serve como refluxo à coluna azeotrópica, enquanto que a fase aquosa é enviada à coluna de recuperação de ASM (Luyben, 2006).

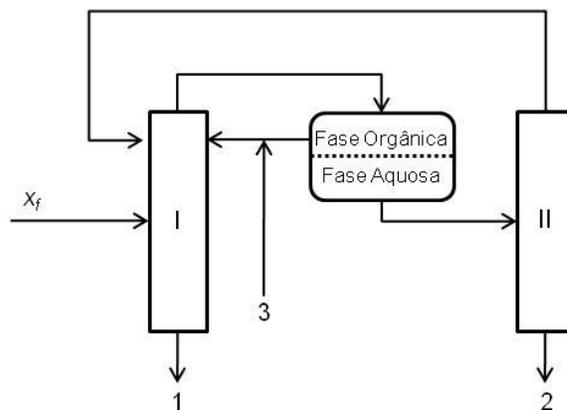


Figura 7 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação azeotrópica: (I) coluna azeotrópica, (II) coluna de recuperação do solvente e água, (1) etanol, (2) água e (3) reposição de ASM. X_f : composição da alimentação

Os ASM comumente empregados para separar o azeótropo binário etanol/água por destilação azeotrópica estão relacionados na Tabela 2.

Por muitos anos, o benzeno foi o ASM tradicional na destilação azeotrópica para a desidratação de etanol. No entanto, devido ao efeito cancerígeno, o benzeno tem sido substituído por outros solventes. Atualmente, o ciclohexano é um dos ASM mais utilizados para essa separação, porém também possui algumas desvantagens como

sua alta inflamabilidade, além de ser um produto de origem petroquímica. Por estas razões, a procura por novos ASM vem aumentando.

Tabela 2 - Agentes de separação mássica usados na desidratação do azeótropo etanol/água, pelo processo de destilação azeotrópica

Agente de separação mássica	Pesquisado em
n pentano	Treybal, 1980
Dietil Éter	Black, 1980
Benzeno – n octano	Chiniase e Zinnamosca, 1990
Benzeno	Vanconcelos e Wolf-Maciel, 2000
Polimeros	Al-Amer, 2000
Benzeno	Wasykiewicz <i>et al.</i> , 2003
Tolueno	Feng <i>et al.</i> , 2000
Ciclohexano	Gomis <i>et al.</i> , 2005
Hexano	
Heptano	Gomis <i>et al.</i> , 2006
Isooctano	Gomis <i>et al.</i> , 2007

2.3.5 Destilação extrativa

Destilação extrativa é um processo de separação líquido-vapor, que emprega um terceiro componente para aumentar a volatilidade relativa dos componentes a serem separados. É escolhido um componente com alta temperatura de ebulição para alterar os coeficientes de atividade e, conseqüentemente, aumentar o fator de separação. Este método é comumente empregado na indústria química para separar misturas com componentes de temperaturas de ebulição próximas ou para separar misturas azeotrópicas, como é o caso do etanol/água.

O terceiro componente adicionado como ASM, pode ser um solvente líquido, sais dissolvidos, uma mistura de sal dissolvida em solvente líquido, líquidos iônico ou polímeros ramificados. Estes processos serão apresentados a seguir:

2.3.5.1 Com solvente líquido:

Este método usa um solvente líquido não volátil, o qual é alimentado à coluna de destilação, em algum estágio acima do estágio de alimentação da coluna. A presença

A destilação extrativa com sais dissolvidos é basicamente similar à destilação extrativa com solventes líquidos. O sal, um componente não-volátil, é introduzido no topo da coluna de destilação, flui para baixo ao longo da coluna, saindo completamente na corrente de fundos juntamente com a água. Pelo topo desta coluna é obtido o etanol desidratado. A corrente de sal e água é enviada a um sistema de purificação, recuperando o sal e reciclando-o à primeira coluna. Na Figura 9 é apresentado o processo simplificado de destilação extrativa com sais dissolvidos.

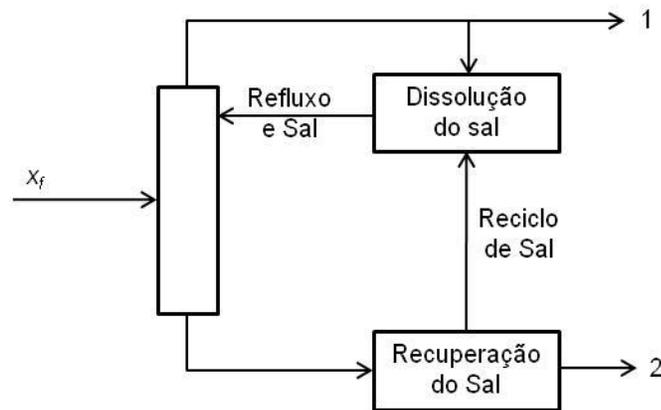


Figura 9 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação extrativa com sal dissolvido: (1) etanol, (2) água. X_f : composição da alimentação

Em comparação com a destilação extrativa com solvente líquido, este processo possui mais aspectos favoráveis, tais como: (1) produção de um destilado completamente livre de sal, (2) economia de energia devido à ausência do ciclo de condensação-vaporização do sal dentro da coluna, (3) baixo nível de toxicidade de certos sais, em comparação com líquidos citados anteriormente e utilizados na produção de etanol anidro (Ligero e Ravagnani, 2003). Existem muitas substâncias que foram sugeridas como sais para a separação do azeótropo etanol/água, estas estão relacionadas na Tabela 3.

Este método foi estudado fortemente no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (Pinto *et al.*, 2000) e tem sido a técnica que até a atualidade emprega a menor relação de energia/massa de etanol purificado, porém quando analisado o processo composto de três colunas, uma primeira que eleva a

concentração do etanol de 11% em massa aprox. até composições próximas ao azeótropo, uma segunda coluna onde ingressa o sal e uma terceira para recuperação do mesmo.

Tabela 3 - Agentes de separação mássicos usados na desidratação do azeótropo etanol/água, pelo processo de destilação extrativa empregando sais dissolvidos

Agente de separação mássica	Pesquisado em
Cloreto de Sódio	Pinto <i>et al.</i> , 2000
Cloreto de Potássio	
Cloreto de Cálcio	
Iodeto de Potássio	
Cloreto de Cobalto	Peña <i>et al.</i> , 1994
Cloreto de Cúprico	Galan <i>et al.</i> , 1976
Cloreto de Níquel	
Cloreto de Mercúrio + Cloreto Níquel	Tan e Ng, 1993
Cloreto de Mercúrio + Cloreto Cobre	
Acetato de Potássio	Fu, 2004
Acetato de Sódio	Furter, 1992
Brometo de Estrôncio	Galan <i>et al.</i> , 1980
Nitrato de Cálcio	Meranda e Furter, 1972
Iodeto de Potássio	

2.3.5.3 Com sais dissolvidos em solvente líquido

Este método combina a destilação convencional extrativa com o efeito do sal. Trabalhos têm demonstrado que é possível elevar a volatilidade relativa da mistura etanol/água, quando é agregada nela, uma mistura de solvente (etilenoglicol) e sal (NaCl, CaCl₂, SrCl₂, AlCl₃, KNO₃, Cu(NO₃)₂, Al(CO₃)₃, KCO₂CH₃ e K₂CO₃). Na Tabela 4 é apresentada a volatilidade relativa das misturas formadas (Duan *et al.*, 1980, Lei *et al.*, 1982 e Zhang *et al.*, 1984).

Lei *et al.* (2002) mediram o equilíbrio líquido-vapor de três sistemas; etanol/água, etilenoglicol/etanol/água e etilenoglicol/etanol/água/ CaCl₂. Os resultados mostraram que a destilação extrativa com etilenoglicol combinado com o cloreto de cálcio foi mais eficiente na separação de etanol/água do que com apenas etilenoglicol. Esta conclusão

foi também comprovada com os resultados da simulação (Aspen Plus®) de Gil *et al.* (2008).

Tabela 4 - Efeito do sal - etilenoglicol sobre a volatilidade relativa da mistura etanol/água

Sal	Volatilidade relativa (α_{ij})
AlCl ₃	4,15
Al(CO ₃) ₃	2,87
K ₂ CO ₃	2,6
SrCl ₂	2,6
CaCl ₂	2,56
KCO ₂ CH ₃	2,4
Cu(NO ₃) ₂	2,35
NaCl	2,31
KNO ₃	1,9

Em comparação com a destilação extrativa convencional, a destilação extrativa com sal dissolvido em solvente diminui a quantidade de solvente reciclado, faz uma redução do número de estágios teóricos, levando a uma redução do consumo de energia, bem como a redução do custo de equipamento.

2.3.5.4 Com líquidos iônicos

A destilação extrativa com LI como agente de separação mássica é um método inovador utilizado na separação do azeótropo etanol/água. As vantagens deste processo são: possui alta capacidade de separação, fácil operabilidade e não há problema de arraste de solvente no produto de topo da coluna (etanol), fato que acontece na destilação extrativa com sais dissolvidos em solvente líquido. Outro ponto importante e que deve ser ressaltado é que os LI podem modificar a volatilidade relativa do azeótropo etanol/água, tanto quanto os sais sólidos (Lei *et al.*, 2005). Na atualidade existem dois trabalhos que empregam LI na desidratação do etanol, um feito por Alvarez *et al.*, 2004 e outro por Seiler *et al.*, 2004

Os líquidos iônicos e o processo de desidratação empregando-os serão discutidos posteriormente no item 2.4, devido este ser o principal objeto de estudo desta dissertação de mestrado.

2.3.5.5 Com polímeros altamente ramificados

Assim como os líquidos iônicos, os polímeros altamente ramificados (PAR) são uma nova classe de solventes para a desidratação do azeótropo etanol/água. Os PAR são macromoléculas altamente ramificadas, com elevado número de grupos funcionais, o que representa grande aplicabilidade industrial (Seiler *et al.*, 2004). Ao contrário de polímeros lineares, os PAR têm características de seletividade, baixa viscosidade e alta estabilidade térmica. Devido a isto, foram recentemente sugeridos como ASM na destilação extrativa.

Alguns autores têm demonstrado que a separação do azeótropo etanol/água utilizando polímeros, é possível, como, por exemplo, Al Amer, (2000) empregou os polímeros poli-(etilenoglicol) e poli-(ácido acrílico) para esta aplicação. Seiler *et al.* (2002) estudaram o equilíbrio de fases do sistema ternário etanol/água/polímeros, incluindo os equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido-líquido, e verificaram que os poliésteres e poliesteramidas altamente ramificados podem quebrar o azeótropo etanol/água. Os autores ainda aplicaram o poliglicerol altamente ramificado como ASM, que resultou na separação do azeótropo utilizando 19% a menos de energia quando comparado ao processo com etilenoglicol (Seiler *et al.*, 2004).

As vantagens e desvantagens de cada um dos agentes de separação empregados em destilação extrativa do azeótropo etanol/água, estão resumidas na Tabela 5 (Huang *et al.*, 2008).

2.3.6 Pervaporação

A pervaporação é uma operação unitária que utiliza membranas para a separação de líquidos e gases. A membrana é uma barreira ultra-fina, semipermeável, que separa dois fluidos e permite o transporte de determinadas espécies através da barreira de um fluido para o outro. Essa característica de permeabilidade seletiva é

justamente o que permite a pervaporação poder ser utilizada em processos de separação (Torres-Alvarez, 2005).

A separação de misturas etanol/água por pervaporação tem sido estudada por diversos autores, conforme pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de ASM empregados na destilação extrativa do azeótropo etanol/água

Tipo de agente de separação mássica	Vantagens	Desvantagens
Solvente líquido	Menor consumo de energia que a destilação azeotrópica por causa do alto ponto de ebulição do solvente adicionado; flexibilidade na seleção dos possíveis solventes.	Alta razão mássica solvente/alimentação o que promove o aumento do consumo de energia.
Sal dissolvido	Alta capacidade de produção e baixo consumo de energia, devido à baixa quantidade de sal empregado. Não contamina o produto destilado, porque sua baixa volatilidade. Riscos mínimos para a saúde e meio ambiente.	Problemas potenciais na dissolução, transporte, reciclagem do sal e possível corrosão do equipamento.
Sal dissolvido em solvente líquido	Integra as vantagens dos dois anteriores. Solvente líquido: fácil operação; sal líquido: alta capacidade de separação.	Menor disponibilidade de sais adequados; potencial de corrosão dos sais no equipamento; possíveis contaminações do produto destilado.
Líquidos iônicos	Os líquidos iônicos não contaminam o produto destilado (etanol). Apresentam uma redução considerável no consumo de energia por ser não voláteis. Alta seletividade e grande variedade de possibilidades de regeneração.	Líquidos iônicos com ânions contendo halogênio são de elevado custo e têm baixa estabilidade à hidrólise, o que impossibilita o uso por longo prazo. Além de se produzir pequenas quantidades de substâncias corrosivas e tóxicas durante a hidrólise.
Polímeros altamente ramificados	Excelente eficiência e seletividade na separação. Não contamina o produto destilado (etanol).	Nenhuma comprovada.

Tabela 6 - Membranas utilizadas na pervaporação da mistura etanol/água

Autor (es)	Membrana
Nguyen <i>et al.</i> , 1985	Membrana de misturas de poliácridonitrila e polivinil pirrolidona
Wenzlaff <i>et al.</i> , 1985	Membranas reticuladas de estireno-butadieno e celolose triacetato
Wang <i>et al.</i> , 1996	Membrana de quitosana
Lee <i>et al.</i> , 1999	Membrana de poliamida aromática
Shih-Hsiung <i>et al.</i> , 2001	Membrana polisulfonada
Chen <i>et al.</i> , 2001	Membrana de polisulfona sulfonada
Doguparthy, 2001	Membrana composta fotopolimerizada
Alvarez <i>et al.</i> , 2008	Membrana hidrofílica de polieteramida

2.3.7 Adsorção

O etanol pode ser desidratado através da combinação de destilação e adsorção. O diagrama de fluxo do processo de adsorção com variação da pressão é apresentado na Figura 10.

A mistura inicial é alimentada no vaporizador e enviada à seção padrão de adsorção, que consiste em um adsorvedor (I) e um desorvedor (II). A coluna de adsorção opera a uma pressão superior à coluna de dessorção. A partir da coluna de adsorção sai etanol puro pelo fundo.

No entanto, parte dessa corrente é enviada à outra coluna e funciona como agente de dessorção. Após um período de tempo pré-determinado e estabelecido, a pressão nas colunas é alterada para que a coluna de adsorção possa atuar como a de dessorção e vice-versa.

A coluna de dessorção produz a alimentação da coluna de destilação, da qual é retirada água pelo fundo e a mistura etanol/água pelo topo, sendo esta última corrente enviada de volta ao evaporador para reiniciar o ciclo (Frolkova e Raeva, 2010). Na desidratação do etanol com adsorção, as zeólitas de potássio, sódio, entre outras são empregadas em escala industrial (Guan e Hu, 2003).

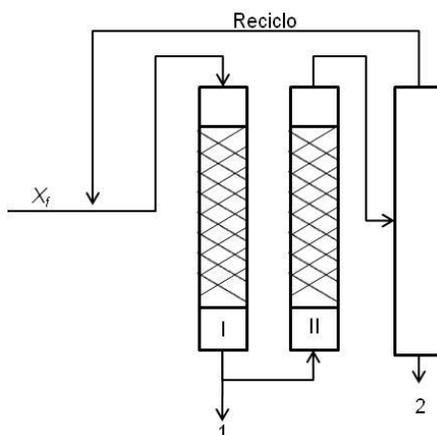


Figura 10 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por adsorção: (I) Coluna de adsorção, (II) Coluna de dessorção. (1) etanol, (2) água. X_f : composição da alimentação

2.4. Líquidos Iônicos (LI)

Como já foi discutido no Capítulo 1 desta dissertação de mestrado, o processo de destilação extrativa empregando líquidos iônicos foi escolhido como método de desidratação de etanol. No item 2.3.5 foi explicado o processo como tal, e agora, neste item, os líquidos iônicos serão estudados mais detalhadamente.

Nos últimos anos, vem crescendo as pesquisas relativas aos líquidos iônicos. O primeiro processo com LI foi descrito em 2004 (O processo BASIL – *Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*, desenvolvido pela *BASF corporation*), e desde então o potencial destes solventes vem sendo reconhecido. Isto pode ser observado segundo pesquisas realizadas no portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, onde existe uma grande quantidade de publicações tendo os líquidos iônicos como foco principal, visto que o total de publicações nesta área desde 1997 é de 135, das quais 61 são do ano de 2011 (CAPES, 2011).

Um líquido iônico é um sal, no qual os íons que o compõem estão fracamente coordenados. Na estrutura do LI existe um cátion orgânico com pelo menos uma carga deslocada, e um ânion inorgânico. Esta estrutura evita que se forme uma rede

cristalina estável, resultando em solventes líquidos altamente iônicos com temperaturas de fusão inferiores a 100°C (Organic chemistry portal, 2011).

Devido à sua composição estrutural, os LI possuem baixa pressão de vapor, baixa viscosidade e elevada estabilidade térmica (Seiler *et al.*, 2004). Os LI são principalmente usados em substituição aos solventes convencionais, podendo ser uma alternativa para diminuir a poluição ambiental, evitando a emissão de componentes orgânicos voláteis ao meio ambiente. Os LI não são intrinsecamente “verdes” (alguns são extremamente tóxicos), porém podem ser designados como benignos ambientalmente e com potenciais para uma química sustentável (Rogers e Seddon, 2003). Em geral, o que torna um dissolvente “verde” é sua utilização dentro de uma aplicação específica. No caso dos LI, nenhuma de suas principais propriedades pode garantir processos mais limpos ou menos contaminantes. Isto apenas se consegue com um incremento da eficiência, diminuição dos resíduos e minimização das perdas de material. Se um LI é capaz de reunir estas condições, pode-se classificar como dissolvente “verde” e incorporá-lo dentro das diversas aplicações da Química Verde (Zhao *et al.*, 2007).

Os LI incluem um grande número de estruturas moleculares que consistem de um cátion e um ânion. Seu estado físico e suas propriedades químicas podem ser ajustados, alterando os íons que os compõem. Existe já um grande número de combinações realizadas e estudadas. Dentro das várias classes de cátions, pode-se encontrar metilimidazólio (mim), piridínio (Py), pirrolidínio (Pyr), piperidínio (Pip), morfolínio (Morp), amônio quaternário (Qamm), fosfônio quaternário (QPhosp) e guanidínio. Estes cátions podem ser encontrados em combinação com ânions como: halogênios, bis(trifluoro metil sulfonil) imida, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, metilsulfato, dicianamida, acetato, acesulfame-K e sacarina, entre outros (Frade e Afonso, 2010).

Quanto à gama de aplicações de líquidos iônicos, a toxicidade deve ser investigada para prever seu impacto sobre a saúde humana e o meio ambiente. Com esse objetivo, Frade e Afonso (2010), fizeram diferentes ensaios em diversos modelos

de ambientes aquáticos e terrestres, além de estudos em células animais. Dentre as classes estudadas, o metilimidazólio tem sido o mais estudado até o momento.

2.4.1 Toxicidade aquática

Os estudos em ambientes aquáticos têm sido baseados na avaliação do crescimento e sobrevivência dos organismos aquáticos, concluindo que a toxicidade dos líquidos iônicos com o cátion metilimidazolium é maior quando aumenta-se o comprimento da cadeia alquílica (Latala *et al.*, 2010).

Um estudo recente demonstrou que a toxicidade de líquidos iônicos depende da salinidade do meio analisado. A maior concentração de ions cloreto, evita a interação da parede celular com o líquido iônico. Também foi encontrado que a sensibilidade dos microrganismos marinhos varia com a composição e tamanho da parede celular e diminui na seguinte ordem: cianobactérias > diatomáceas > algas verdes. Assim, a toxicidade depende do modelo aquático estudado, sendo necessário o uso de diferentes modelos e condições ambientais para avaliar a toxicidade e chegar a uma análise mais conclusiva (Latala *et al.*, 2010).

2.4.2 Toxicidade terrestre

Os líquidos iônicos foram reportados como pouco ou não biodegradáveis e, portanto, podem ser facilmente acumulados nos solos. Porém, isso depende da concentração de LI, do tipo e quantidade de argila que o solo possui, podendo assim, a toxicidade pode ser elevada ou até mesmo mínima (Matzke *et al.*, (2009).

2.4.3 Toxicidade em humanos

Alguns ensaios enzimáticos foram utilizados para prever o impacto de líquidos iônicos em humanos. As enzimas estudadas neste análise foram: a acetilcolinesterase (Arning *et al.*, 2008), A adenosina monofosfato deaminase (Skaladanowsky *et al.*, 2005) e as enzimas do sistema antioxidantes (Yu *et al.*, 2008). As alterações na sua atividade é um sinal de alterações no microrganismo. Várias classes de cátions foram avaliadas *in vitro* e encontrou-se que todos foram capazes de reduzir a atividade enzimática em

cerca de 50%. Com estes resultados, verificou-se que os líquidos iônicos possuem toxicidade em humanos.

2.5. Fundamento Termodinâmico do Sistema Etanol – Água – Líquido Iônico

Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos termodinâmicos do equilíbrio líquido – vapor, e sobre os modelos termodinâmicos que o representam.

2.5.1 Critérios de equilíbrio

Reconhece-se o equilíbrio como uma condição estática, onde nenhuma mudança nas propriedades macroscópicas de um sistema com respeito ao tempo ocorre. Isto significa que existe um balanço entre todos os potenciais que podem ocasionar esta mudança.

Um sistema isolado que consta das fases líquida e vapor que se encontram em contacto íntimo, alcança com o decorrer do tempo um estado final, onde não existe tendência para que aconteça nenhuma mudança dentro do mesmo. Neste estado, as propriedades como temperatura, pressão e potencial químico (de cada componente) permanecem constantes e, pode-se dizer que o sistema está em equilíbrio.

Os principais critérios utilizados para considerar um sistema em equilíbrio, em termos de quantidades intensivas são: temperatura (T), pressão (P) e potencial químico (μ_i). Para que exista equilíbrio térmico, mecânico e químico, T, P e μ_i devem permanecer uniformes em todas as fases, isto significa:

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

$$P^\alpha = P^\beta = \dots P^n \quad (2.1b)$$

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

Onde i representa os componentes e $\alpha, \beta, \dots, \pi$ representam as fases em equilíbrio.

Por definição, o potencial químico pode-se relacionar com a grandeza G (energia livre de Gibbs), segundo a equação 2.2. A grandeza \bar{G}_i é definida como a energia livre de Gibbs parcial molar do componente i.

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \equiv \bar{G}_i \quad (2.2)$$

Como o potencial químico é uma grandeza abstrata, pode ser relacionado com outras grandezas fisicamente mensuráveis, tais como a temperatura, pressão e uma nova variável, com validade universal e de grande aplicação: a *fugacidade*.

$$\mu_i = f(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.3)$$

Onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i em solução.

A fugacidade toma o papel de μ_i pero sem exhibir suas características menos convenientes. E uma das principais vantagens é que para um gás ideal, ou no limite $V \rightarrow \infty$, a fugacidade do componente i é igual à pressão do mesmo na mistura (Smith *et al.*, 2001).

Igualando a equação 2.1c à equação 2.3, o critério de equilíbrio de fases se reduz a:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots \hat{f}_i^n \quad (2.4)$$

No caso específico de equilíbrio líquido – vapor a equação 2.4 se reduz a:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2.5)$$

Onde, as fugacidades do componente i na fase vapor e líquida são definidas como: $\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$, $\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^*$, igualando estas duas definições com a equação 2.5, encontra-se:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i^* \quad (2.6)$$

Neste caso, os superíndices v e l não são usados devido à suposição de que $\hat{\phi}_i$ (coeficiente de fugacidade) refere-se à fase vapor e que γ_i e f_i são propriedades da fase líquida. Ao substituir f_i pela sua definição, e desprezando-se o fator de Poynting e o coeficiente de fugacidade do componente i na saturação, a equação 2.6 transforma-se em:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.7)$$

A equação anterior é conhecida como a formulação gamma/phi do equilíbrio líquido – vapor. Nos casos de sistemas a pressões baixas ou moderadas, a fase vapor pode ser considerada como gás ideal, fazendo com que a variável Φ_i seja igual à unidade, reduzindo a equação do equilíbrio em:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.8)$$

Com a equação 2.8 é possível fazer o cálculo do equilíbrio líquido – vapor de qualquer sistema, a partir de variáveis mensuráveis:

$$P_i^{sat} = f(T)$$

$$\gamma_i = f(T, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

A pressão de vapor de uma espécie pura se calcula de maneira geral empregando a equação de Antoine ou outras similares. Já os coeficientes de atividade podem ser obtidos das expressões para o cálculo da energia livre de Gibbs em excesso. Existem vários tipos de equações que permitem o cálculo do coeficiente de atividade, como a equação de Margules e as equações de van Laar, estas são os casos especiais de um tratamento geral fundamentalmente em funções racionais, é dizer que as equações de fugacidade estão dadas por relações de polinômios. Estas proporcionam grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio para os sistemas binários. Porém, não possuem fundamento teórico, pelo que não admitem uma base racional para sua extensão a sistemas multicomponentes.

Como resposta aos problemas anteriormente apresentados, foram feitas pesquisas que levaram ao desenvolvimentos teóricos da termodinâmica molecular do comportamento de uma solução líquida com base no conceito de composição local.

Dentre uma solução líquida as composições locais, diferentes da composição geral das misturas, supõem que existe um arranjo de curto alcance e orientações moleculares não aleatórias que resultam dos diferentes tamanhos moleculares e das forças intermoleculares. Os modelos mais recentes, como Wilson, NRTL e UNIQUAC utilizam o conceito de composição local e envolvem os parâmetros de interação binária baseados em ajustes a partir de dados experimentais (Smith *et al.*, 2001).

2.5.2 Modelos termodinâmicos

Os modelos termodinâmicos são os que vão permitir o cálculo dos coeficientes de atividade e, assim, o cálculo do equilíbrio. As expressões são geralmente obtidas a partir de um modelo de energia livre de Gibbs. Nesses modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, dos quais depende a exatidão da predição do equilíbrio e, portanto, a confiabilidade dos processos simulados nesta dissertação.

A seguir, será realizada uma descrição detalhada dos modelos que serão empregados nesta dissertação, os quais são: NRTL (*Non Random Two Liquid*) proposto por Renon e Prausnitz (1968) e o modelo UNIQUAC (*UNiversal QUase Chemical*) proposto por Abrams e Prausnitz (1975).

2.5.2.1 Modelo NRTL

O modelo para os coeficientes de atividade em uma mistura multicomponentes é descrito a seguir.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{ki} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{ki} x_k} \right] \quad (2.9)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (2.10) \quad \frac{\Delta g_{ij}}{T} = A_{ij} T + B_{ij} \quad (2.11)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (2.12) \quad G_{ij} = \exp(-\alpha^*_{ij}\tau_{ij}) \quad \alpha^*_{ij} = \alpha^*_{ji} \quad (2.13)$$

Os parâmetros A_{ij}, B_{ij} , estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas i e j , e podem ser determinados por uma regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor. O parâmetro α^*_{ij} é o parâmetro não randômico e foi fixado, para todos os pares binários, em 0,3, (Alvarez *et al.*, 2009 e Zhang *et al.*, 2009).

2.5.2.2 Modelo UNIQUAC

Este modelo além de se basear no conceito de composição local, também tem como fundamento a mecânica estatística. O modelo UNIQUAC é matematicamente mais complexo do que o NRTL, porém possui outras vantagens: possui apenas dois parâmetros ajustáveis; a base teórica é mais fundamentada e os parâmetros possuem menor dependência com relação à temperatura.

A equação UNIQUAC para G^E consiste em duas partes: uma parte combinatória, que descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes e depende da composição, do tamanho e da forma da molécula, precisando apenas de dados do componente puro. E a outra parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura, sendo dependente das forças intermoleculares, que requer dois parâmetros ajustáveis.

O modelo UNIQUAC encontra-se a seguir:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{combinatorial} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{residual} \quad (2.14)$$

Para um sistema multicomponente, a equação UNIQUAC é a soma das duas partes:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{combinatorial} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i^*}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i^*} \right) \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{residual} = \sum_i q'_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.16)$$

Onde as frações de segmento ϕ_i^* , e as frações de área, θ_i , estão dadas por:

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.17)$$

$$\theta_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (2.18)$$

As constantes, r , q e q' são parâmetros da estrutura molecular do componente puro, representando o volume (r), a área da superfície externa (q) e a área da superfície modificada (q'), respectivamente. O parâmetro z é o número de coordenação e é fixado em $z = 10$.

Do modelo anterior se obtém o coeficiente de atividade para qualquer componente:

$$\ln(\gamma_i) = \ln\left(\frac{\phi_i^*}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i^*}\right) + I_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j I_i - q'_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta_j}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}} \quad (2.19)$$

Onde,

$$I_i = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.20)$$

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis, τ_{ij} e τ_{ji} , que por sua vez são dados por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad (2.21) \quad \frac{\Delta u_{ij}}{R} = A_{ij} T + B_{ij} \quad (2.22)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}\right) \quad (2.23)$$

Nesta dissertação foram testados os dois modelos (NRTL e UNIQUAC), e escolhido aquele que predissesse o comportamento mais parecido ao experimental.

2.5.3 Equilíbrio Líquido – vapor

Neste item será apresentada a revisão da literatura sobre o equilíbrio líquido-vapor, que envolve etanol – água - líquidos iônicos. Isto com o intuito de demonstrar que existe uma base experimental no desenvolvimento desta dissertação.

Até o presente momento, diversos autores trabalharam com o equilíbrio mencionado. A Tabela 7 referencia alguns trabalhos desenvolvidos usando líquidos iônicos. Em cada um desses artigos, encontram-se dados do equilíbrio etanol/água/LI.

Tabela 7 - Líquidos iônicos utilizados como agentes de separação mássica na desidratação do etanol e que possuem dados experimentais de equilíbrio líquido vapor

Líquidos iônicos		Abreviação	Referência
Cátions	Ânions		
1-Butil-3-Metilimidazólio	Tetrafluoroborato	[bmim][BF ₄]	Jork <i>et al.</i> , 2003
1-Etil-3-Metilimidazólio		[emim][BF ₄]	
1-Butil-3-Metilimidazólio	Cloreto	[bmim][Cl]	Calvar <i>et al.</i> , 2006
1-Butil-3-Metilimidazólio		[bmim][Cl]	
1-Metil-3-Metilimidazólio	Dimetilfosfato	[mmim][DMP]	Zhao <i>et al.</i> , 2006
1-Etil-3-Metilimidazólio	Dietilfosfato	[emim][DEP]	
1-Butil-3-Metilimidazólio	Brometo	[bmim][Br]	
	Cloreto	[bmim][Cl]	
	Hexafluorofosfato	[bmim][PF ₆]	
1-Etil-3-Etilimidazólio	Dietilfosfato	[eeim][DEP]	Jiang <i>et al.</i> , 2007
1-Etil-3-Metilimidazólio	Dimetilfosfato	[emim][DMP]	Wang <i>et al.</i> , 2007a
	Etilsulfato	[emim][ES]	Wang <i>et al.</i> , 2007b
1-Hexil-3-Metilimidazólio	Cloreto	[hmim][Cl]	Calvar <i>et al.</i> , 2007
2-Hidroxietil amônia	Formiato	2-HEAF	Alvarez <i>et al.</i> , 2008
1-Butil-3-Metilimidazólio	Tetrafluoroborato	[bmim][BF ₄]	Ge <i>et al.</i> , 2008
1-Etil-3-Metilimidazólio		[emim][BF ₄]	
1-Butil-3-Metilimidazólio	Dicianamida	[bmim][N(CN) ₂]	
1-Etil-3-Metilimidazólio		[emim][N(CN) ₂]	
1-Butil-3-Metilimidazólio	Acetato	[bmim][OAc]	
1-Etil-3-Metilimidazólio		[emim][OAc]	
1-Butil-3-Metilimidazólio	Cloreto	[bmim][Cl]	
1-Etil-3-Metilimidazólio		[emim][Cl]	
1-Hexil-3-Metilimidazólio		[hmim][Cl]	
1-Butil-3-Metilimidazólio	Metilsulfato	[bmim][mSO ₄]	Calvar <i>et al.</i> , 2009

2.6. Simulação e delineamento fatorial

Neste item será apresentado o fundamento das simulações empregadas, assim como dos delineamentos fatoriais, técnica utilizada em conjunto para realizar a análise de resultados desta dissertação.

2.6.1 Simulação

As simulações podem ser realizadas com um simulador de processos comercial, como por exemplo, utilizando o simulador ASPEN PLUS[®]. Este é um simulador desenvolvido pela AspenTech e oferece uma grande quantidade de opções que possibilitam uma simulação mais realista, com pequenos erros e em pequenos tempos computacionais. A Tabela 8 apresenta, de forma resumida, os modelos utilizados pelo simulador comercial ASPEN PLUS.

Tabela 8 - Modelos disponibilizados pelo ASPEN PLUS[®], para simulação de colunas de destilação

Modelo	Descrição	Propósito	Finalidade
DSTWU	Projeto <i>shortcut</i> de colunas usando o método Winn-Underwood-Gilliland.	Determinação de relação mínima de refluxo e/ou número mínimo de estágios. E possui o diferencial que leva em consideração a variação da volatilidade relativa (Winn)	Colunas com uma alimentação e duas correntes de produto.
Distl	Projeto <i>shortcut</i> de colunas usando o método Edmister	Determina a separação, baseando-se na relação de refluxo, o número de estágios e a razão destilado/alimentação.	
SCFrac	Projeto <i>shortcut</i> de unidades complexas de fracionamento do petróleo.	Determina a vazão e composição do produto, o número de estágios por seção e o calor do refeedor; isso usando os índices de fracionamento.	Colunas complexas, como unidade de crudos e colunas a vácuo.
RADFrac	Fracionamento rigoroso.	Realiza uma avaliação rigorosa e faz os cálculos de projeto para uma coluna.	Destilação simples, adsorvedores, <i>strippers</i> , destilação extrativa e azeotrópica, destilação trifásica e destilação reativa.
MultiFrac	Torres rigorosas de fracionamento.	Realiza avaliação rigorosa e faz os cálculos de projeto para múltiplas colunas de qualquer complexidade.	Colunas com integração energética, colunas de separação de ar, adsorvedores, <i>strippers</i> e colunas da indústria do petróleo.
PetroFrac	Torres de fracionamento de petróleo.	Realiza avaliação rigorosa e faz os cálculos de projeto para colunas complexas em aplicações de fracionamento de petróleo.	Unidade atmosférica de processamento de cruído, unidade de vácuo, unidade de fracionamento catalítico, fracionador de lubrificante.

Segundo os interesses, deve-se escolher o modelo da coluna de destilação apropriado, sendo que esta escolha vai depender da confiabilidade dos resultados da simulação obtida.

- Os modelos *shortcuts*: empregados para cálculos rápidos, de pouco detalhe. Geralmente são cálculos feitos com várias simplificações nos balanços, também podem ser cálculos empregando algumas correlações.

- Os modelos rigorosos: são modelos mais detalhados, empregando na resolução da coluna o sistema de equações MESH (*mass balances, equilibrium relationships, sum of compositions and enthalpy equations*), que são os balanços de massa e energia, as relações de equilíbrio de fases e o somatório de frações igual à unidade.

Segundo as aplicações, deve-se escolher o modelo da coluna de destilação apropriado e, desta escolha, vai depender a confiabilidade dos resultados da simulação.

2.6.2 Delineamento fatorial

Alguns processos, como o trabalhado nesta dissertação, possuem uma grande quantidade de variáveis que precisam ser estudadas. Assim, devido a essa necessidade, além da simulação, será empregada a análise baseada no delineamento fatorial de experimentos.

A metodologia do delineamento fatorial é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, diminuindo o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro. Porém, para que esta metodologia tenha êxito, deve existir uma integração entre o processo, a estatística e o bom senso (Rodrigues e lemma, 2009).

Algumas das vantagens que possuem a técnica de delineamentos fatoriais são:

- Reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados.

- Os fatores são analisados simultaneamente.
- É possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo.
- Permite calcular e avaliar o erro experimental.

2.6.2.1 Estratégias de delineamentos fatoriais

A escolha da melhor estratégia depende do número de variáveis independentes ou fatores que se deseja estudar. Quando o número de fatores é muito grande, é melhor escolher um delineamento fatorial fracionado ou de Plackett & Burman (PB), isto com o objetivo de reduzir o número de ensaios a realizar, que no caso de processos de simulação são referentes às simulações. Esta técnica permite reduzir o número de fatores até se tornar possível a realização de um delineamento fatorial completo. Na Tabela 9 é apresentada uma estratégia seqüencial para se chegar aos valores que podem otimizar as variáveis resposta.

Tabela 9 - Estratégia seqüencial para atingir as condições otimizadas (Rodrigues e lemma, 2009)

ETAPAS	OBJETIVOS	SITUAÇÃO
Seleção de variáveis (fatorial fracionado ou Plackett & Burman – PB)	Identificar as variáveis mais importantes	Muitos fatores. Pouco conhecimento do processo, encontra-se longe das condições desejadas ou otimizadas.
Otimização (Fatorial completo)	Construir os modelos preditivos	Poucos fatores. Dentro da região ótima.
Validação das condições otimizadas	Confirmar os resultados obtidos pela análise de superfície de resposta	Condições otimizadas definidas.

2.7. Conclusões

Neste capítulo foi discutido todo o fundamento teórico para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado. Foi apresentado o processo de desidratação do etanol, observando que a partir de trabalhos realizados nos últimos anos, verificou-se que é possível realizar uma destilação extrativa utilizando líquidos iônicos. Diversos

trabalhos reportaram os dados de equilíbrio líquido – vapor do sistema etanol/água/LI, possibilitando assim, uma base experimental para a parte termodinâmica desta dissertação, proporcionando confiabilidade nos dados obtidos pelas simulações.

A partir da descrição das várias rotas de simulação de colunas de destilação que possui o simulador Aspen Plus, será demonstrado que é possível simular o processo de destilação extrativa com líquidos iônicos.

A metodologia de delineamento fatorial de experimentos foi apresentada como uma ferramenta que oferece uma estratégia para encontrar os valores ótimos da simulação. Baseada nesta técnica, é possível chegar a um valor ótimo sem aumentar o número de simulações a serem realizadas. Além disso, fornece uma base estatística à análise dos resultados.

METODOLOGIA

Capítulo 3. METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para a otimização do processo de destilação extrativa, empregando líquidos iônicos como agentes de separação mássica (ASM). Este capítulo foi dividido em 4 partes: 1) Escolha do modelo termodinâmico que melhor representasse o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol/água/LI. 2) Simulação do processo de destilação extrativa. 3) Uso da técnica de delineamentos fatorial para otimização do processo. 4) Validação dos modelos de predição obtidos.

3.1. Determinação do modelo termodinâmico

A confiabilidade na simulação de um processo que envolve equilíbrio de fases em grande parte se deve à escolha do modelo termodinâmico, juntamente com o ajuste dos parâmetros do modelo. A metodologia realizada é apresentada a seguir.

1. Foram determinados, com base em dados da literatura, os líquidos iônicos que possivelmente pudessem atuar como agentes de separação mássica na desidratação do etanol e, além disso, que possuíssem dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema etanol/água/LI, bem como valores de suas propriedades físico-químicas.

2. Os líquidos iônicos foram definidos no simulador. Nesta etapa, foram ingressados no programa os valores das propriedades físico-químicas encontradas na literatura, tais como densidade, massa molar, temperatura de ebulição, pressão de vapor e capacidade calorífica. A maioria destas propriedades foram encontradas na literatura; porém as que não, foi necessário estimá-las. A temperatura de ebulição foi estimada usando o método Lydersen-Joback-Reid modificado proposto por Alvarez e Valderrama (2004); a pressão de vapor foi estimada empregando a metodologia de Valderrama e Sanga (2008); e a capacidade calorífica foi estimada usando o modelo de Kesler-Lee (Kesler e Lee, 1976).

3. Com a definição dos LI no simulador e os dados de ELV, foi realizada a regressão dos parâmetros termodinâmicos dos modelos NRTL e UNIQUAC.

3.1. Cálculo dos parâmetros estruturais r e q , necessários no modelo UNIQUAC; para este fim foi usada a metodologia proposta por Alvarez (2007) e o programa ChemOffice 2006.

3.2. Estimativa dos parâmetros termodinâmicos. Para isto, usou-se a ferramenta *Properties User Interface* do Aspen Plus. Este simulador foi escolhido por ser capaz de ajustar os modelos termodinâmicos aos dados de ELV obtidos experimentalmente, tornando possível a obtenção de parâmetros de interação binária que possam representar os sistemas.

4. Uma seleção entre os dois modelos termodinâmicos testados foi realizada, objetivando determinar aquele que melhor representasse o ELV. A seleção foi baseada em comparações entre as composições em cada uma das fases calculadas pelo modelo e os dados experimentais obtidos da literatura. Esta comparação foi medida através do desvio RMS (*Root Mean Square*) e do erro relativo obtido com as volatilidades relativas.

3.2. Simulação do processo de destilação extrativa

Após a definição dos LI e a seleção do modelo termodinâmico que representasse com confiabilidade o sistema ternário, foi possível realizar a simulação do processo, realizando os seguintes passos:

1. Definiu-se o diagrama de fluxo da simulação. A quantidade de colunas de destilação, o tipo de refeedor de cada coluna e a quantidade de trocadores de calor foram estabelecidos. Além disso, foi determinado como seria realizada a recuperação do LI ao processo: misturado com o LI de reposição ou ingressado diretamente à coluna. Estas decisões foram tomadas baseadas em trabalhos desenvolvidos anteriormente, tais como Pinto *et al.* (2000), Alvarez *et al.* (2004), Seiler *et al.* (2004) e Dias *et al.* (2009a).

2. Uma revisão de literatura foi realizada para encontrar as condições mais usuais das correntes de ingresso ao sistema, conhecendo que a alimentação é proveniente de um sistema de destilação que concentra o etanol obtido por processos fermentativos dos açúcares da cana.

3. A primeira simulação foi desenvolvida com o intuito de obter etanol anidro, usando o valor das variáveis encontradas na literatura em processos similares, como por exemplo, processos de desidratação de etanol com destilação extrativa, porém utilizando outro tipo de solvente.

4. Os valores das variáveis foram modificados até conseguir o etanol nas condições requeridas, ou seja, uma composição de etanol no destilado maior que 99,5% em base mássica. Esta etapa teve por objetivo demonstrar que era possível obter o etanol anidro.

3.3. Otimização empregando a técnica de delineamento fatorial

Ao aplicar a metodologia anterior para obtenção de etanol anidro, não foi possível afirmar se as condições estabelecidas eram ótimas. Assim, procurou-se novas metodologias e/ou ferramentas que auxiliassem na otimização das variáveis, sendo escolhida a técnica de delineamento fatorial.

3.3.1 Modelos de predição

A metodologia desenvolvida para determinar os modelos de predição foi baseada em trabalhos desenvolvidos por Rodrigues e Lemma (2009), seguindo as etapas abaixo:

Primeira etapa: Seleção das variáveis do processo, conforme Figura 11.

Baseado nos resultados destes oito primeiros delineamentos PB, foram avaliados os efeitos ($p \leq 0,1$) de cada uma das variáveis independentes. Definida as variáveis significativas referentes à cada líquido iônico procedeu-se à segunda etapa, conforme Figura 12.

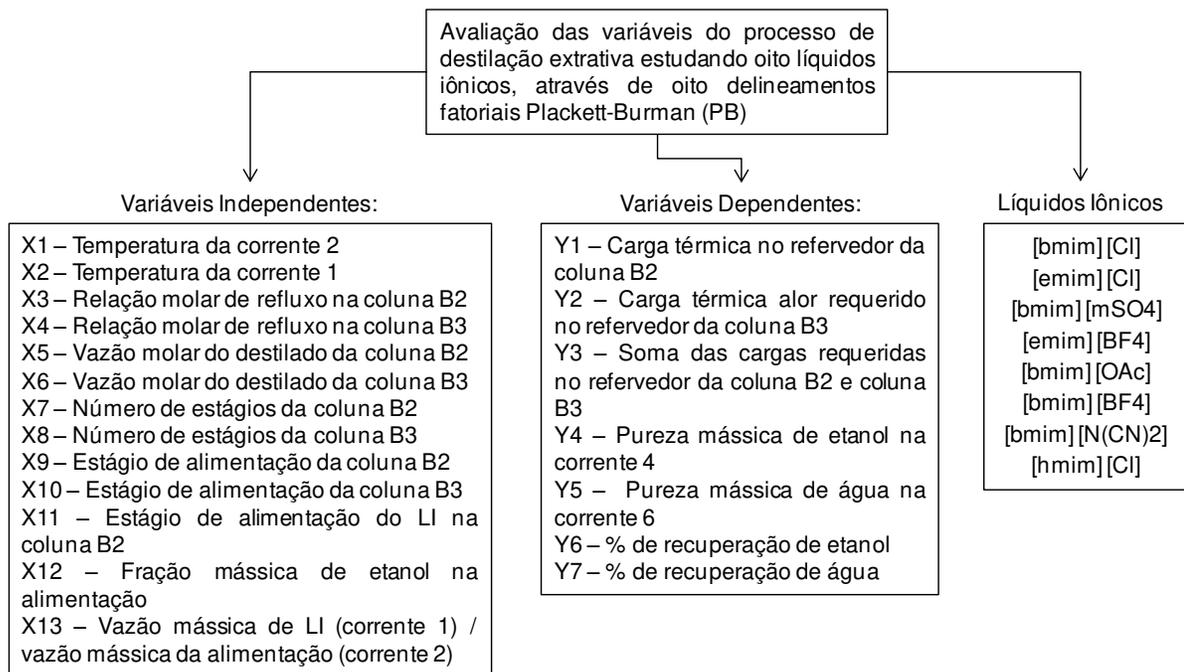


Figura 11. Seleção das variáveis (dependentes e independentes) do processo e líquidos iônicos a serem estudados

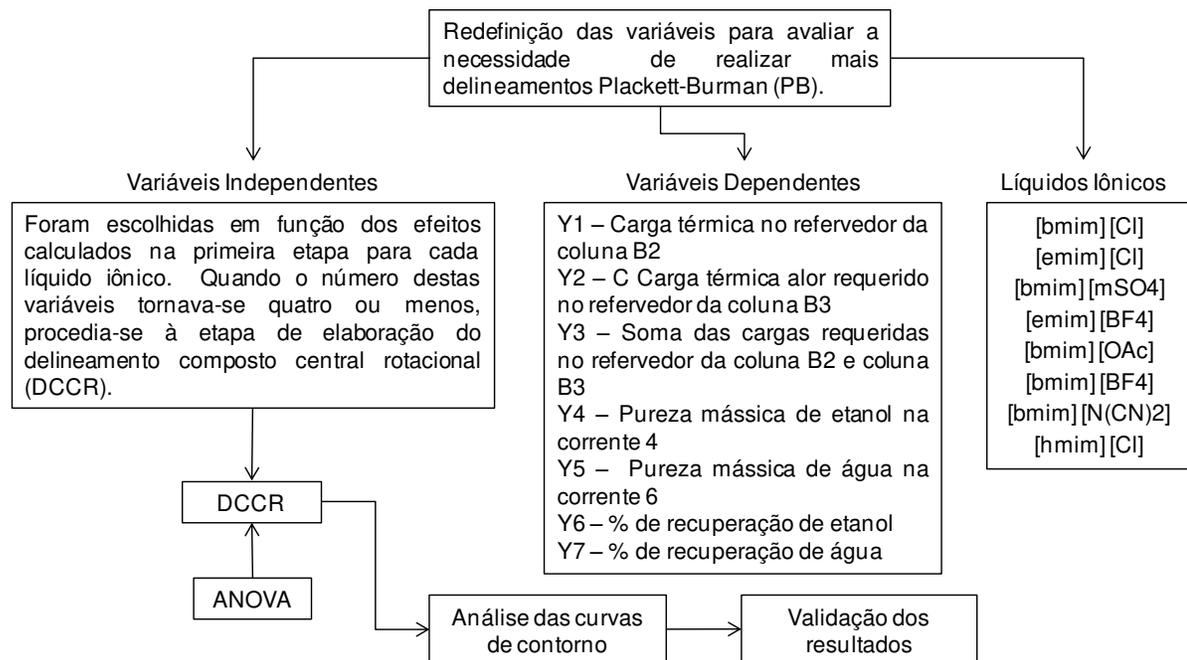


Figura 12. Redefinição das variáveis para avaliar a necessidade de realizar outro delineamento Plackett-Burman

Os procedimentos descritos na primeira e segunda etapas foram empregados afim de reduzir o número de variáveis independentes para quatro ou menos. Essa redução é importante para tornar possível a realização do delineamento, visto que para um delineamento com sete variáveis ou mais, seria necessário realizar pelo menos 128 ensaios, podendo inviabilizar o estudo de todas as variáveis.

A análise de variância (ANOVA) foi determinada para avaliar os modelos de predição, bem como verificar a possibilidade de obtenção das curvas de contorno em função das variáveis independentes, definindo assim, as faixas ótimas de operação de cada variável do processo. Os modelos obtidos foram validados com as simulações feitas nos valores ótimos encontrados.

3.3.2 Determinação de valores ótimos

Para encontrar as variáveis que otimizassem o processo foi necessário o emprego dos modelos obtidos na etapa anterior e do uso da ferramenta de otimização da Microsoft Office Excel 2007 Solver, para cumprir com esse objetivo definiu-se o seguinte:

Objetivo: minimizar a energia consumida nos refeedores/ quantidade de etanol anidro produzido (Ψ).

Restrições: a pureza do etanol anidro produzido maior que 0,995.

Valores iniciais: como as variáveis independentes do processo estarão codificadas, optou-se que todos os valores iniciais fossem iguais a zero.

3.4. Conclusão

Aplicando esta metodologia conseguiu-se que dados experimentais de propriedades e equilíbrio de fases, pudessem ser interpretados pelo simulador Aspen Plus, podendo simular o processo, encontrando a dependência (modelo matemático) das variáveis de processo e desenho com as variáveis de interesse do processo, para posterior otimização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, seguindo o roteiro descrito na metodologia (Cap. 3).

4.1. Determinação do modelo termodinâmico

Conforme referenciado no Capítulo II, diversos autores trabalharam com líquidos iônicos como agentes de separação da mistura etanol/água (Tabela 7). Porém, para a realização desta dissertação, foi necessário selecionar os líquidos iônicos mais comumente pesquisados. Em termos de simulação, foram escolhidos os líquidos iônicos que tivessem a maior quantidade de propriedades já determinadas, com a finalidade de evitar suposições, aumentando assim, a confiança nos resultados das simulações.

O simulador Aspen Plus não possui os valores das propriedades dos líquidos iônicos em sua base de dados, fazendo-se necessário o ingresso destas no simulador como parte fundamental na determinação do modelo termodinâmico.

4.1.1 Implementação dos líquidos iônicos no simulador

Primeiramente, foi realizada a seleção dos LI. Na Tabela 7, são apresentados os líquidos iônicos que possuem dados experimentais de equilíbrio ternário líquido – vapor (etanol/água/LI). A partir destes, foram escolhidos oito líquidos iônicos para ser estudados nesta dissertação (Tabela 10), porque tinham uma quantidade considerável de dados experimentais de equilíbrio ternário e propriedades físico-químicas referenciadas na literatura, aumentando assim, a confiabilidade nos resultados obtidos nas simulações. E além disso eram os LI mais citados nas referências recentes.

Para introduzir os LI como componentes de trabalho no simulador, foi necessário definir: massa molar, densidade do líquido (ρ), temperatura normal de ebulição (T_b), pressão de vapor (P^V) e capacidade calorífica à pressão constante (C_P^L). Varias destas propriedades foram encontradas na literatura e são reportadas na Tabela 10. Os

valores reportados foram: densidade (P=1 atm) media dos dados encontrados na literatura e a capacidade calorífica a P=1atm media a T=298 K.

De acordo com a Tabela 10, pode-se verificar que praticamente todas as propriedades requeridas pelo simulador foram encontradas na literatura, menos:

- Temperatura de ebulição
- A capacidade calorífica do [emim][Cl] e [hmim][Cl]
- Pressão de vapor dos líquidos iônicos (com exceção do [bmim][N(CN)₂] para o qual a pressão de vapor foi medida por Emel'yanenko *et al.* 2007).

As propriedades não encontradas na literatura foram estimadas da seguinte forma:

4.1.1.1 Estimativa da temperatura de ebulição, pressão de vapor e capacidade calorífica para os LI estudados

A temperatura de ebulição foi estimada usando o método de contribuição de grupos proposto por Alvarez e Valderrama (2004); o método Lydersen-Joback-Reid modificado. A equação para este calculo foi:

$$T_b [K] = 198,2 + \sum n^* \Delta T_{bM} \quad (4.1)$$

Onde,

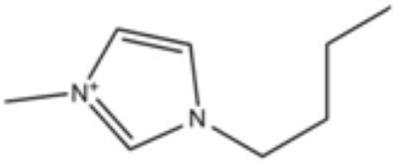
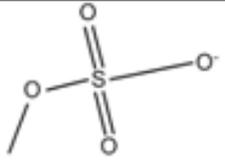
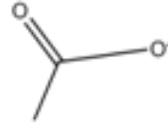
T_b: temperatura normal de ebulição

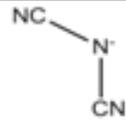
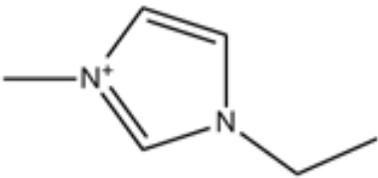
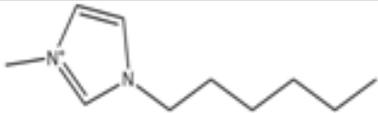
n*: quantidade de vezes que se repete determinado grupo

ΔT_{bM}: contribuição respectiva à T_b de determinado grupo (valores reportados em Valderrama e Robles, 2007)

Os valores de temperatura normal de ebulição calculados por este método são reportados na Tabela 11.

Tabela 10 - Líquidos iônicos escolhidos como agentes de separação mássica

LIQUIDO IONICO		ABREVIATURA	FORMULA MOLECULAR	MASSA MOLAR	DENSIDADE* [kg/m ³]	CAPACIDADE CALORIFICA* [J/mol K (P=constante)]
CÂTION	ÂNION					
 <p>1-Butil-3-Metilimidazólio [bmim]</p>	Cl ⁻ Cloreto [Cl]	[bmim][Cl]	C ₈ H ₁₅ ClN ₂	174,67	1080,0 (Huddleston <i>et al.</i> , 2001)	327,4 (Holbrey <i>et al.</i> , 2003)
	 <p>Metilsulfato [mSO₄]</p>	[bmim][mSO ₄]	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	250,32	1196,3 (Soriano <i>et al.</i> , 2009)	375,0 (Yu <i>et al.</i> , 2009)
	 <p>Acetato [OAc]</p>	[bmim][OAc]	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	198,26	1053 (Shiflett <i>et al.</i> , 2008)	383,2 (Strechan <i>et al.</i> , 2008)
	 <p>Tetrafluoroborato [BF₄]</p>	[bmim][BF ₄]	C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂	226,02	1194,8 (Stoppa <i>et al.</i> , 2010)	368,5 (Sanmamed <i>et al.</i> , 2010)

	 <p>Dicianamida [N(CN)₂]</p>	[bmim][N(CN) ₂]	C ₁₀ H ₁₅ N ₅	205,26	1099,4 Fredlake <i>et al.</i> , 2004	364,6 (Fredlake <i>et al.</i> , 2004)
 <p>1-Etil-3-Metilimidazólio [emim]</p>	<p>Cl⁻</p> <p>Cloreto [Cl]</p>	[emim][Cl]	C ₆ H ₁₁ ClN ₂	146,62	1186 (Bolkan e Yoke, 1986)	Modelo Kesler – Lee (Kesler e Lee, 1976).
	 <p>Tetrafluoroborato [BF₄]</p>	[emim][BF ₄]	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂	197,97	1222,3 (Seddon <i>et al.</i> , 2002)	306,8 (Sanmamed <i>et al.</i> , 2010)
 <p>1-Hexil-3-Metilimidazólio [hmim]</p>	<p>Cl⁻</p> <p>Cloreto [Cl]</p>	[hmim][Cl]	C ₁₀ H ₁₉ ClN ₂	202,72	1040,4 (Gomez <i>et al.</i> , 2006)	Modelo Kesler – Lee (Kesler e Lee, 1976).

* T=298 K e P=101,325 kPa

Para a estimativa de pressão de vapor dos líquidos iônicos emprega-se a metodologia proposta por Valderrama e Sanga (2008), na qual a pressão de vapor dos LI possui a forma da equação de Antoine, assim:

$$\text{Log } P^v[\text{bar}] = A - \frac{B}{T[\text{K}] - 43} \quad (4.2)$$

Onde as constante A e B estão em função das pressão e temperatura crítica como descrito em Valderrama e Sanga (2008), como se apresenta a continuação:

$$A = \text{Log}(P_C) * \frac{T_C - 43}{T_C - T_b} \quad (4.3)$$

$$B = \text{Log}(P_C) * \frac{(T_C - 43) * (T_b - 43)}{T_C - T_b} \quad (4.4)$$

Nas equações anteriores a P_c e T_c são definidas segundo Alvarez e Valderrama (2004).

Com as equações anteriores foram feitos os cálculos das constante A e B e são reportadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Temperatura normal de ebulição e constante de Antoine para os LI estudados

Composto	Temperatura normal de ebulição [K]	A	B
[bmim][Cl]	547,5	4,025	2030,5
[emim][Cl]	501,7	4,041	1853,5
[bmim][mSO ₄]	725,3	3,977	2713,6
[emim][BF ₄]	438,9	5,086	2013,4
[bmim][OAc]	650,3	7,889	4790,9
[bmim][BF ₄]	484,6	5,225	2307,5
[bmim][N(CN) ₂]	722,6	3,987	2709,7
[hmim][Cl]	593,2	4,080	2244,8

Na estimativa da capacidade calorífica à pressão constante (C_p), foi usado o modelo Kesler – Lee (Kesler e Lee, 1976). Com este modelo o C_p esta definido a seguir, com a restrição de $145 < T \leq 0,8 * T_c$ (T e T_c em Kelvin e ρ em kg/m^3)

$$C_p^L [kJ/kg K] = a * (b + c * T) \quad (4.5)$$

Onde,

$$a = 1,4651 + 0,2302 * K_w \quad (4.6)$$

$$b = 0,306469 - 1,6734 * 10^{-4} * \rho \quad (4.7)$$

$$c = 0,001467 - 5,51 * 10^{-7} * \rho \quad (4.8)$$

$$K_w = \frac{(1,8 * 10^9 * T b)^{1/3}}{\rho} \quad (4.9)$$

Os valores das constantes a, b e c estão reportadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Constante da equação preditiva de C_p^L para os LI estudados

Composto	a	b	c
[bmim][Cl]	3,5862	0,1257	8,730E-04
[emim][Cl]	3,3412	0,1080	8,147E-04
[bmim][mSO ₄]	3,5682	0,1063	8,090E-04
[emim][BF ₄]	3,2061	0,1019	7,947E-04
[bmim][OAc]	3,7690	0,1303	8,879E-04
[bmim][BF ₄]	3,3060	0,1065	8,099E-04
[bmim][N(CN) ₂]	3,7507	0,1225	8,623E-04
[hmim][Cl]	3,7266	0,1324	8,948E-04

4.1.2 Seleção do modelo termodinâmico

Após selecionar e implementar os líquidos iônicos no simulador, foi necessária a escolha de um modelo termodinâmico para determinar o coeficiente de atividade. Conforme apresentado no item 2.5 da revisão bibliográfica, este coeficiente é fundamental na predição do equilíbrio de fases. Os dois modelos termodinâmicos

avaliados foram o modelo NRTL (Non-Random Two Liquid) e UNIQUAC (*Universal Quase Chemical*), os quais possuem parâmetros que devem ser determinados/ajustados (parâmetros de interação binária) a partir de dados experimentais do equilíbrio de fases.

4.1.2.1 Cálculo dos parâmetros estruturais r e q

No caso do modelo UNIQUAC, para realizar a estimativa dos parâmetros de interação binária, é necessário possuir também os valores de r e q . Estes parâmetros são calculados como o método de Abrams e Prausnitz (1975). Usou-se a metodologia proposta por Alvarez, 2007 (Ver Apêndice A), o qual empregou o programa CheOffice 2006. Os valores de r e q , para todos os LI estudados, assim como para a água e etanol são apresentados na Tabela 13

Tabela 13 – Parâmetros r e q

Composto	Parâmetros estruturais	
	r	q
Água	1.38	1.26
Etanol	6.49	4.02
[bmim][Cl]	22.50	10.67
[emim][Cl]	17.74	8.64
[bmim][mSO ₄]	28.69	14.05
[emim][BF ₄]	18.99	9.33
[bmim][OAc]	25.45	12.92
[bmim][BF ₄]	23.96	11.28
[bmim][N(CN) ₂]	19.01	9.56
[hmim][Cl]	27.12	12.67

4.1.2.2 Estimativa dos parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC

Para isto, foram obtidos da literatura os dados de equilíbrio ternário do sistema etanol/água/LI. Ge *et al.* (2008), Calvar *et al.* (2009) e Zhang *et al.*, (2009) realizaram experimentos medindo a temperatura e as composições de cada um dos componentes, obtendo-se os dados de equilíbrio do sistema.

Para o ajuste dos parâmetros de interação binária foi utilizado o simulador Aspen Plus V7.1[®], mais especificamente a ferramenta *Properties user interface*. Este ajuste foi de grande importância, por transformar os dados de equilíbrio de fases ternário (etanol/água/LI) em parâmetros de um modelo termodinâmico.

Para realizar qualquer ajuste de dados é necessário utilizar um método de regressão. Neste caso, o método de ajuste foi a minimização da função objetivo *Maximum - Likelihood (Q)*, conforme *Equação 4.10*.

O algoritmo Brillt - Luecke foi usado para obtenção dos parâmetros do modelo com o método de iniciação de Deming, conforme procedimento descrito por Machado (2007) e Ardila (2009).

$$Q = \sum_{n=1}^{NDG} W_n \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{P_{e,i} - P_{m,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{x_{e,i,j} - x_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad (4.10)$$

Onde

- “Q” é a função objetivo a ser minimizada pela regressão dos dados.

- “NGD” são os grupos de números de dados experimentais medidos no equilíbrio.

- “NP” é o número de pontos no grupo de dados n e “NC” são os números de compostos presentes.

- “Wn” é o peso do grupo de dados n.

- “T, P, x, y” são temperatura, pressão, frações molares na fase líquida e vapor, respectivamente.

- “σ” é o desvio padrão do dado indicado. Note-se que se σ=0, o ponto não será incluído na função objetivo, e seu valor medido será o mesmo que o estimado.

- Subíndice “e” é o dado estimado e o Subíndice “m” é o dado medido experimentalmente.

Após selecionado o modelo para ajustar os parâmetros, foi realizado o ajuste utilizando-se os valores experimentais de equilíbrio de fases.

Os dados de equilíbrio líquido – vapor do sistema ternário etanol/água/LI (neste caso com o [bmim][Cl] a modo de exemplo) à 100 kPa estão apresentados na Tabela 14. É necessário ressaltar que a maioria dos dados experimentais encontrados na literatura foram realizados com x'_1 (fração molar de etanol livre de LI) constante e igual a 0,95, isto porque o azeótropo do sistema binário etanol/água encontra-se próximo deste valor. Este procedimento foi realizado com a finalidade de comparação, visto que, quando na mistura ternária etanol/água/LI não existe LI, os valores das composições são exatamente iguais aos valores da mistura binária etanol/água.

Tabela 14 - Dados de equilíbrio líquido – vapor para o sistema (etanol (1) + água (2) + [bmim][Cl] (3) a P=100 kPa), conforme dados de Ge *et al.* (2008)

Fração molar de etanol livre de LI [x'_1]	Fração mássica de LI [w_3]	Fração molar de etanol [y_1]	Temperatura [K]	Coefficiente de atividade da água [γ_2]	Coefficiente de atividade do etanol [γ_1]
0,9500	0,5881	0,9769	371,16	0,67	0,67
0,9500	0,4999	0,9728	364,43	0,93	0,77
0,9500	0,3999	0,9683	358,9	1,25	0,88
0,9500	0,3009	0,9640	355,37	1,55	0,95
0,9500	0,2000	0,9595	353,21	1,82	0,99
0,9500	0,1000	0,9538	351,89	2,12	1,00

Com os dados da Tabela 14, foram aplicados balanços de massa para determinar as composições molares da água, etanol e LI, na fase líquida e vapor. Ainda com base nos valores da Tabela 14 e nas massas molares (mm) do etanol (46,06 g/mol), da água (18,015 g/mol) e dos LI referenciadas na Tabela 10, e tendo a nomenclatura de que os subíndices 1, 2 e 3 referem-se à água, etanol e LI, respectivamente. Com esta informação foi definido o seguinte:

$$x'_1 = 1 - x'_2 \quad (4.11)$$

$$w'_1 = \frac{x'_1 mm_1}{x'_1 mm_1 + x'_2 mm_2} \quad (4.12)$$

$$w'_1 = 1 - w'_2 \quad (4.13)$$

$$w_1 = w'_1 (1 - w_3) \quad (4.14)$$

$$w_2 = 1 - w_1 - w_3 \quad (4.15)$$

$$x_1 = \frac{\frac{w_1}{mm_1}}{\frac{w_1}{mm_1} + \frac{w_2}{mm_2} + \frac{w_3}{mm_3}} \quad (4.16)$$

$$x_2 = \frac{\frac{w_2}{mm_2}}{\frac{w_1}{mm_1} + \frac{w_2}{mm_2} + \frac{w_3}{mm_3}} \quad (4.17)$$

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (4.18)$$

Os valores obtidos são apresentados na Tabela 15. É importante ressaltar que os líquidos iônicos não são voláteis, podendo ser a fase vapor considerada apenas como etanol e água. Assim, a fração molar de água na fase vapor pode ser calculada como $y_2 = 1 - y_1$.

Os parâmetros do modelo NRTL e UNIQUAC foram ajustados a partir dos dados da Tabela 15 e, são apresentados nas Tabelas 16 (interações etanol/água) e 17 (interações [bmim][Cl]/etanol, [bmim][Cl]/água e vice-versa).

O procedimento usado para o ingresso do líquido iônico [bmim][Cl] ao simulador, também foi empregado para os outros sete líquidos iônicos.

Os resultados dos dados de equilíbrio encontrados a partir das equações de 4.11 a 4.18, são apresentados na Tabela B.1 (Apêndice B) e os parâmetros ajustados pelos dois modelos são apresentados na Tabela 15. Os parâmetros de interação binária etanol/água são os mesmos apresentados na Tabela 18, sem importar o LI estudado.

Uma vez estimados todos os coeficientes binários, foram calculadas as composições dos três componentes (etanol/água/LI), tanto pelo método NRTL como UNIQUAC. Com estes valores, foi possível fazer uma comparação entre as composições reais e as previstas pelos modelos de atividade.

Tabela 15 - Dados de equilíbrio líquido – vapor para o sistema (etanol (1) + água (2) + [bmim][Cl] (3) à P=100 kPa)

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
0,6960	0,0366	0,2674	0,9769	0,0231
0,7566	0,0398	0,2035	0,9728	0,0272
0,8117	0,0427	0,1456	0,9683	0,0317
0,8558	0,0450	0,0991	0,9640	0,0360
0,8929	0,0470	0,0601	0,9595	0,0405
0,9238	0,0486	0,0276	0,9538	0,0462

Tabela 16 - Parâmetros ajustados dos modelos NRTL e UNIQUAC para a interação etanol/água

	NRTL	UNIQUAC
Componente i	Etanol	Etanol
Componente j	Água	Água
Aij	-0,8009	2,0046
Aji	3,4578	-2,4936
Bij	246,1800	-728,9705
Bji	-586,0809	756,9477

Tabela 17 - Parâmetros ajustados dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema etanol/água/[bmim][Cl] (sem incluir a interação etanol/água)

	NRTL		UNIQUAC	
Componente i	[bmim][Cl]	[bmim][Cl]	[bmim][Cl]	[bmim][Cl]
Componente j	Etanol	Água	Etanol	Água
Aij	-26,4007	-395,9282	0,4493	1,4034
Aji	-74,3922	-76,5920	17,5044	16,6052
Bij	8905,1788	1,44E+05	-973,7548	-2593,1574
Bji	23847,7273	23803,7047	-5459,4766	-4924,7861

Como na literatura não foram encontrados dados de equilíbrio suficientes (valores desde $x_2=0$ até $x_2=1$ ou próximos destes), que permitissem a construção do gráfico típico de equilíbrio (y_2 versus x_2 à diferentes valores de w_3), optou-se pelo gráfico da volatilidade relativa pseudo-binária (α_{12} - livre de LI) versus a fração mássica de LI.

Onde a volatilidade relativa para pseudobinário (1-etanol e 2-água) foi definida como :

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x'_1}{y_2/x'_2} \quad (4.19)$$

Os gráficos de volatilidade relativa podem ser visualizados nas Figuras 13 a 18, onde são apresentados seis, dos oito líquidos iônicos estudados. Com os LI, [bmim][mSO₄] e [hmim][Cl], foi possível fazer outro tipo de gráfico de fases, isto porque a quantidade de pontos e a forma como os autores realizaram os experimentos permitiram construir um diagrama de fases 'y' versus 'x' empregando diferentes quantidades de LI (Figuras 19 e 20).

Tabela 18 - Parâmetros ajustados dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema etanol/água/LI (sem incluir a interação etanol/água)

		NRTL		UNIQUAC	
i		LI	LI	LI	LI
j		Etanol	Água	Etanol	Água
[bmim][mSO ₄]					
Aij		0,1793	0,0781	-8,9689	4,7214
Aji		-1,4847	-5,1869	-4,0938	1,7129
Bij		104,4016	244,2716	2818,8348	-2003,2221
Bji		-323,9198	-1753,9329	-1222,7194	-43,3678
[bmim][OAc]					
Aij		-17,3876	-7,9650	-11,1844	43,8252
Aji		-84,9315	-3,2109	44,7716	-48,3415
Bij		5546,8148	1714,5292	4434,6722	-15939,7488
Bji		27752,1186	-478,5038	-15846,8825	-20315,5562
[bmim][BF ₄]					
Aij		-1,1500	1,5815	-9,1763	10,5632
Aji		-68,9864	-39,4656	22,1482	21,1373
Bij		1380,4898	362,6193	-4226,7562	-4739,5603
Bji		19999,4124	8840,5441	-6971,3376	-6444,2857
[bmim][N(CN) ₂]					
Aij		5,1512	48,0754	3,3599	16,0668
Aji		17,6145	13,8831	17,7737	15,4081
Bij		-2745,3784	-18500,7456	-2007,1814	-6554,8361
Bji		-5591,4030	-4028,0703	-5658,1348	-4612,2233

		NRTL		UNIQUAC	
i	LI	LI	LI	LI	LI
j	Etanol	Água	Etanol	Água	Água
[emim][Cl]					
Aij	-15,5339	-13,4735	-18,0377	49,7891	
Aji	40,4094	22,5017	36,5918	-57,3650	
Bij	6401,5920	3982,7413	6702,6075	-18193,8839	
Bji	-18523,2355	1347,1678	-12582,8403	-22136,2789	
[emim][BF4]					
Aij	-2,8880	23,9230	0,4356	-7,3451	
Aji	-66,5647	10,7709	20,4095	20,3206	
Bij	1960,6764	-9196,4246	-1230,3726	-3322,2852	
Bji	18507,2596	4064,5192	-6335,6564	-6186,0418	
[hmim][Cl]					
Aij	-8,5294	-41,7040	-5,4225	-5,4981	
Aji	-69,8523	-63,0015	15,2040	18,6130	
Bij	2655,1965	15219,6987	1019,7113	-4240,4899	
Bji	22794,0823	19952,9901	-4726,4222	-5881,5029	

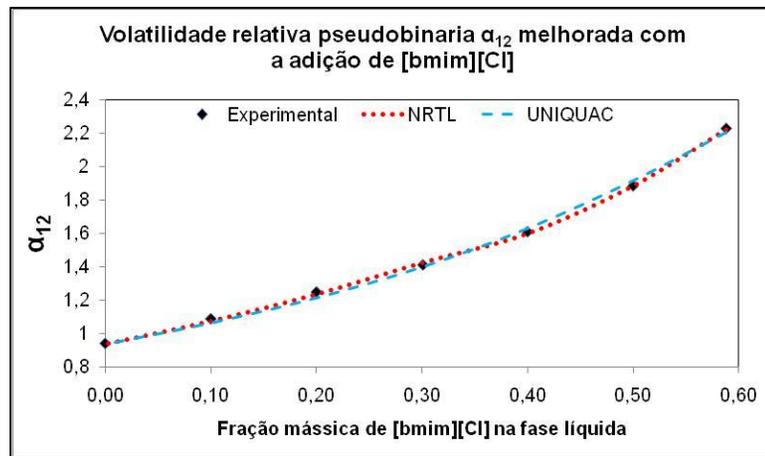


Figura 13 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][Cl]

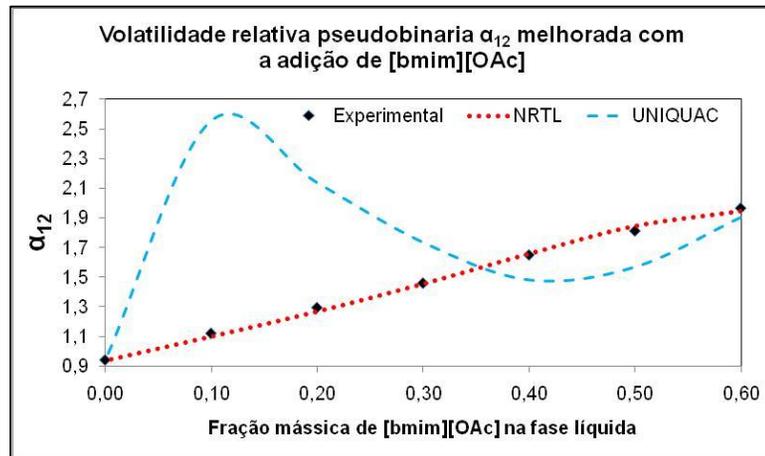


Figura 14 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][OAc]

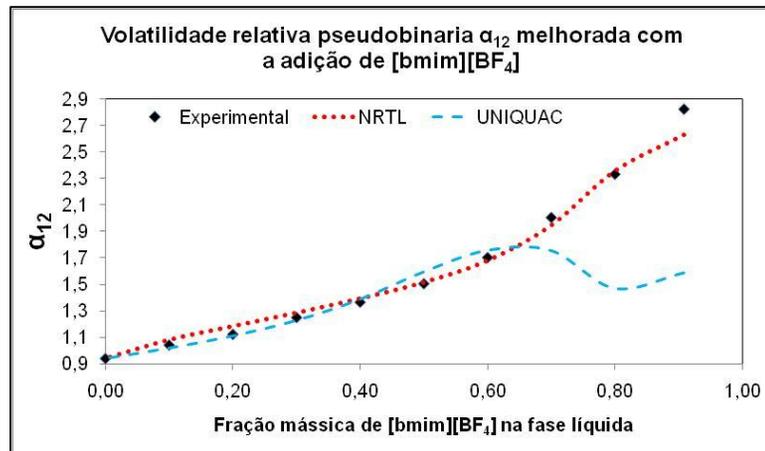


Figura 15 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][BF₄]

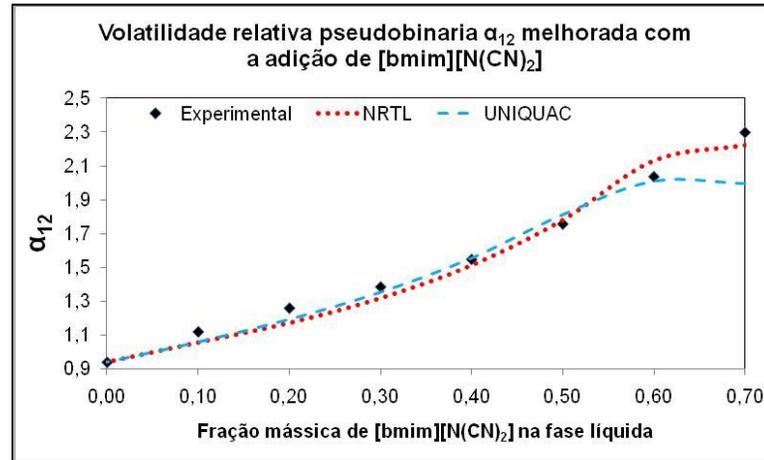


Figura 16 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][N(CN)₂]

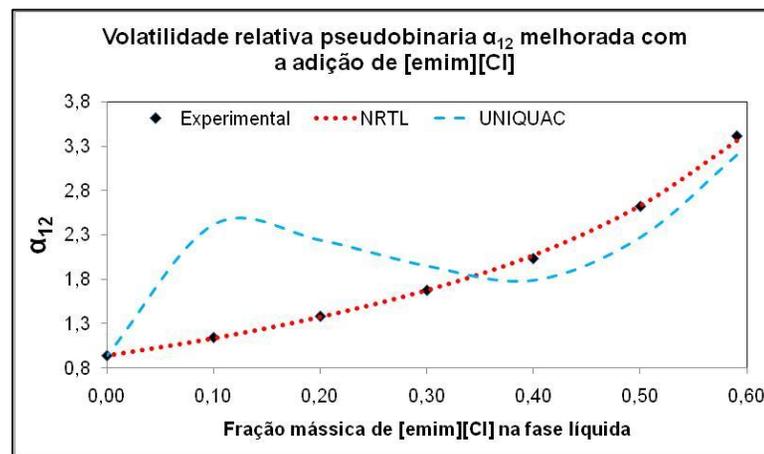


Figura 17 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [emim][Cl]

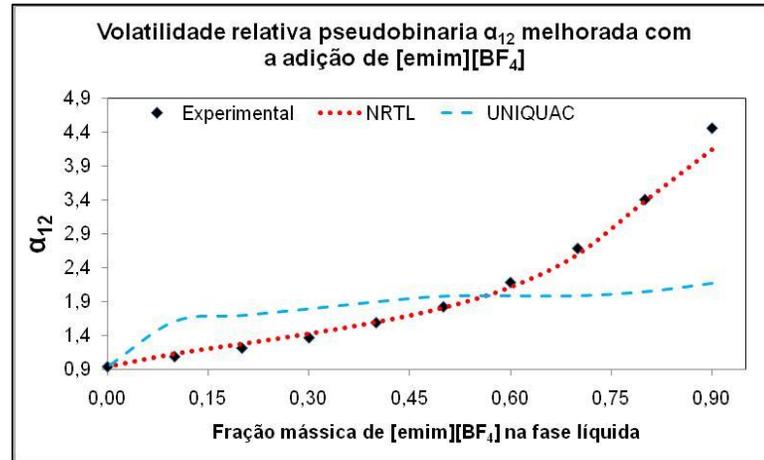
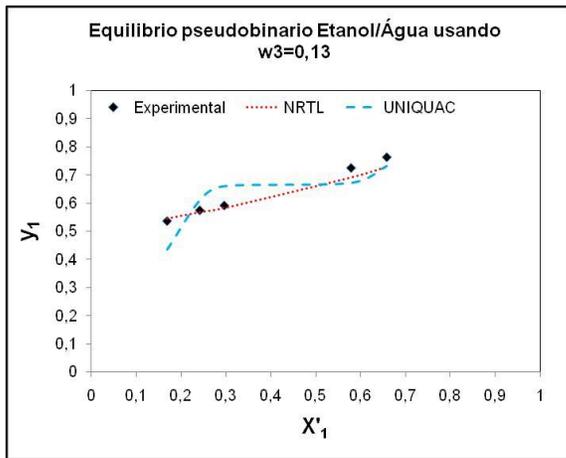


Figura 18 - Dados experimentais e calculados do ELV para o sistema etanol + água + [emim][BF₄]

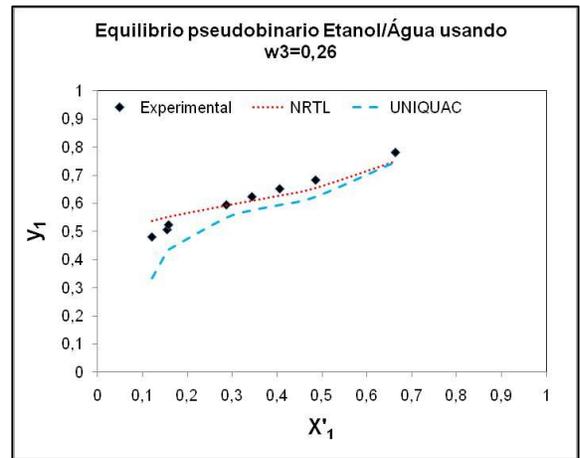
Analisando as figuras acima, pode-se perceber que, geralmente, o modelo NRTL representa melhor o comportamento do sistema ternário etanol/água/LI. Além disso, também foi possível fazer uma comparação entre os LI [bmim][Cl] e [emim][Cl], os quais embora sejam muito semelhantes em relação à estrutura química, o comportamento predito pelo modelo UNIQUAC foi diferente, tanto do experimental como do predito pelo modelo NRTL.

Os gráficos de volatilidade relativa mostram que, à medida em que a quantidade de LI na mistura aumenta, a volatilidade relativa também aumenta, facilitando assim a separação da mistura, que ocorre a partir do princípio da destilação.

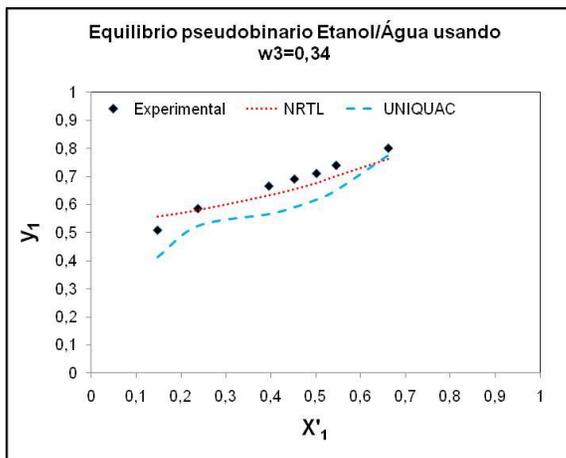
Segundo Douglas (1988), é possível realizar a separação de componentes usando a destilação, quando a volatilidade relativa dos compostos é maior que 1,05. Nas Figuras 13 a 18 pode ser observado que a volatilidade relativa sem LI foi menor que 1, enquanto que, com a adição de LI, este valor aumenta consideravelmente. Esta é a principal razão que torna possível a desidratação do etanol empregando LI.



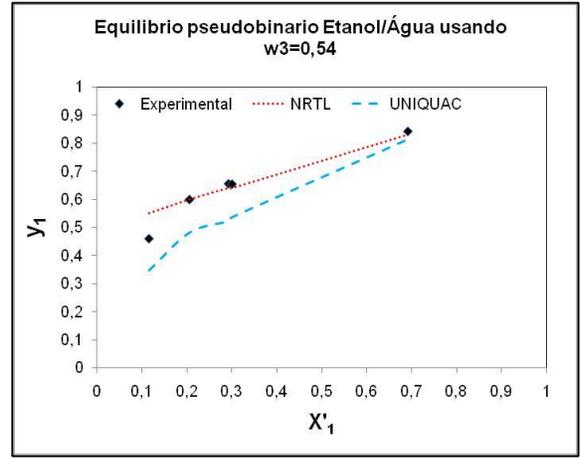
(a)



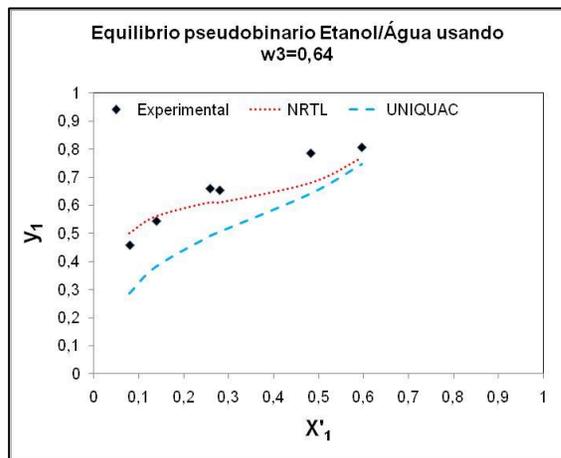
(b)



(c)

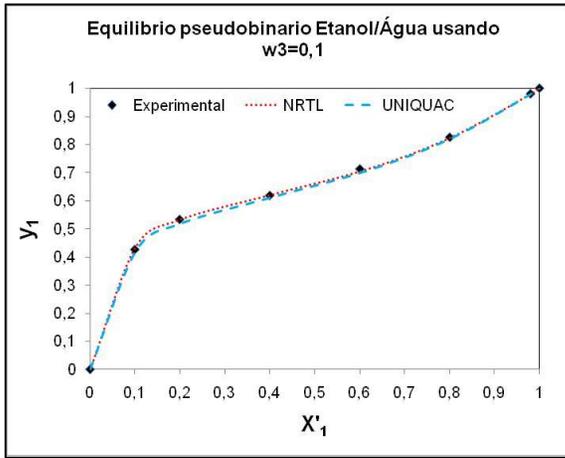


(d)

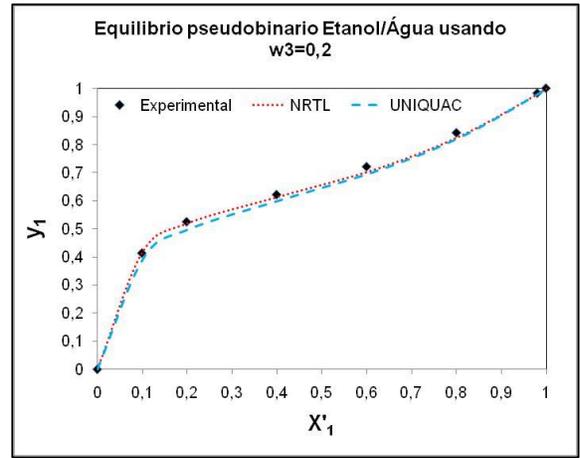


(e)

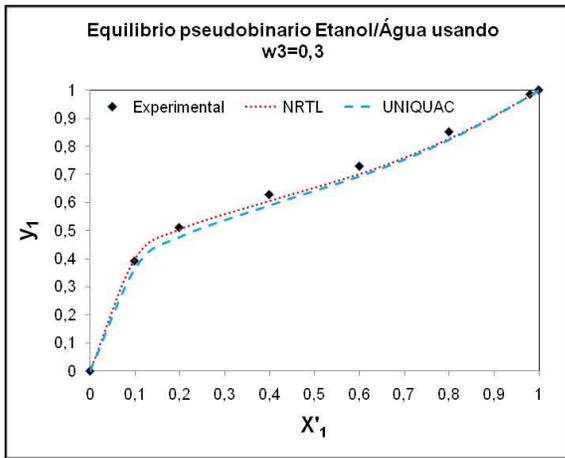
Figura 19 - Diagrama de fases pseudo-binária do ELV para o sistema etanol + água + [bmim][mSO₄] à P=100 kPa, empregando diferentes frações mássicas de LI (w_3). a ($w_3=0,13$), b ($w_3=0,26$), c ($w_3=0,34$), d ($w_3=0,54$), e ($w_3=0,64$)



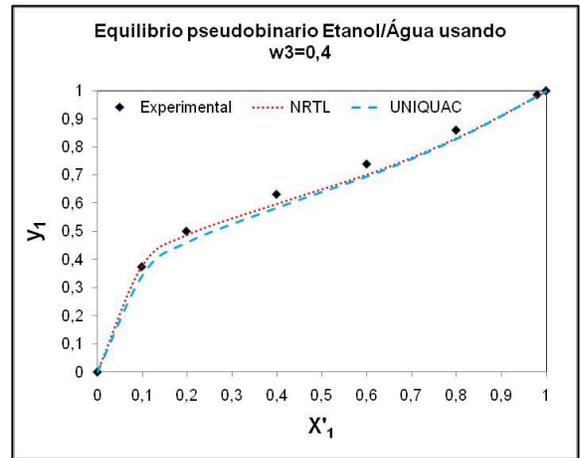
(a)



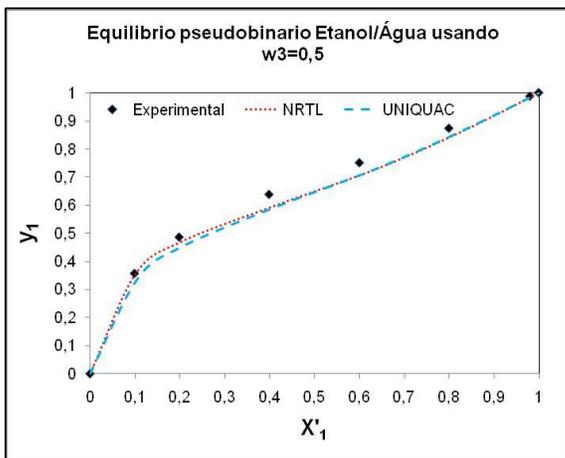
(b)



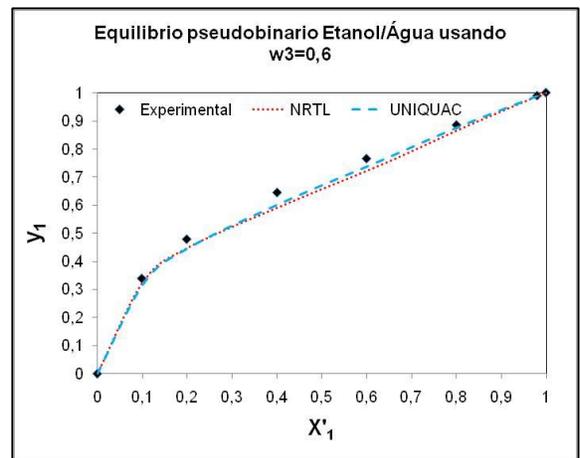
(c)



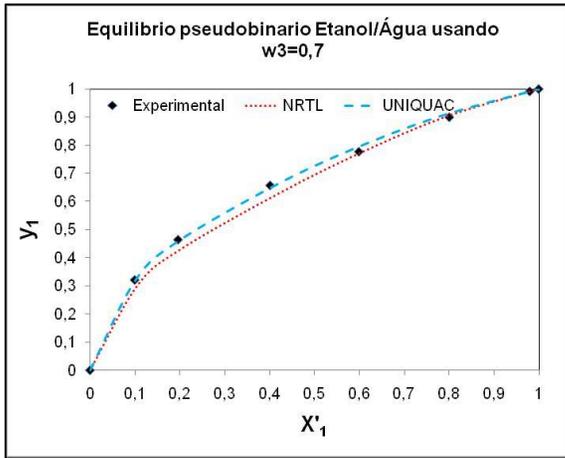
(d)



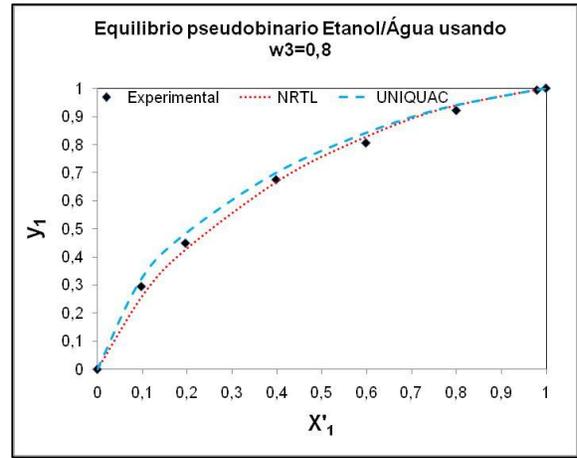
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 20 - Diagrama de fases pseudo-binária do ELV para o sistema etanol + água + [hmim][Cl] a P=100 kPa, empregando diferentes frações mássicas de LI (w_3). a ($w_3=0,1$), b ($w_3=0,2$), c ($w_3=0,3$), d ($w_3=0,4$), e ($w_3=0,5$), f ($w_3=0,6$), g ($w_3=0,7$) e h ($w_3=0,8$)

Analisando em conjunto as Figuras 13 a 20, observou-se que o modelo NRTL ajustou-se melhor aos pontos experimentais, permitindo, assim, predições mais corretas. No entanto, foram realizadas apenas análises qualitativas mas, para se ter certeza da escolha foi necessário empregar uma análise quantitativa. Esta comparação foi realizada através de dois métodos:

1) desvio RMS (*Root Mean Square*), que pode ser calculado com base nas composições $\Delta(x - y)$;

2) erro relativo calculado com base na volatilidade relativa $\Delta\alpha_{12}$:

$$\Delta(x - y) = 100 * \left[\frac{\sum_i^M \sum_j^N (w_{ij}^{\alpha exp} - w_{ij}^{\alpha cal})^2 + (w_{ij}^{\beta exp} - w_{ij}^{\beta cal})^2}{2 M N} \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

$$\Delta\alpha_{12} = \frac{100}{N} * \sum_i^N \frac{abs(\alpha_{12i}^{exp} - \alpha_{12i}^{cal})}{\alpha_{12i}^{exp}} \quad (4.13)$$

Onde, M e N representam o número de componentes e a quantidade de dados de equilíbrio, respectivamente. Os superíndices α e β referem-se às duas fases em equilíbrio, líquido e vapor, respectivamente.

O modelo onde foi obtido o menor valor de $\Delta(x - y)$ e $\Delta\alpha_{12}$ pode ser denominado como o modelo que apresenta o menor erro na predição dos seus dados de equilíbrio e, conseqüentemente, o mais recomendado no processo de simulação. Os valores de cada um dos métodos de comparação são apresentados na Tabela 19.

De acordo com as Figuras 13 - 20 e os valores da Tabela 19, o modelo NRTL apresentou os menores desvios e os menores erros relativos para todos os LI estudados. Porém, percebeu-se que a diferença entre os modelos NRTL e UNIQUAC foi maior quando analisada a variável $\Delta\alpha_{12}$. Neste caso, é recomendável tomar uma decisão com base no valor de $\Delta\alpha_{12}$, o qual concorda mais com os resultados apresentados nas Figuras 13 - 18. Com isto, foi possível concluir que o modelo NRTL representou melhor os sistemas ternários, sendo portanto, o modelo escolhido para realizar as simulações.

Tabela 19 - Desvios ($\Delta(x - y)$) e erro relativo ($\Delta\alpha_{12}$) dos modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema ternário etanol/água/LI

Sistema Etanol + Água + LI	$\Delta(x - y)$		$\Delta\alpha_{12}$	
	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC
[bmim][Cl]	0,0113	0,0282	0,615	1,517
[bmim][OAc]	0,1370	1,5023	1,193	39,887
[bmim][BF ₄]	0,6110	6,8254	3,002	12,140
[bmim][N(CN) ₂]	0,3462	2,063	4,136	4,438
[emim][Cl]	0,0307	1,9472	0,885	36,900
[emim][BF ₄]	0,5620	9,2674	3,142	30,290
[bmim][mSO ₄]	4,5396	10,4705	18,398	31,001
[hmim][Cl]	1,1939	2,0309	12,765	15,340

A Figura 21 foi elaborada para facilitar o entendimento de como o sistema ternário etanol/água/LI predito pelo modelo NRTL e, empregando diferentes quantidades de LI, se comportaria, utilizando como exemplo, LI [hmim][Cl]. Esta figura

foi obtida a partir dos dados utilizados para elaborar as Figuras 20a a 20h, porém retirando os dados experimentais e deixando apenas os valores que foram preditos pelo modelo NRTL.

Na Figura 21 é possível perceber que efetivamente o equilíbrio etanol/água (representado pela curva $w_3 = 0,0$) foi modificado ao ingressar LI. Nota-se que a curva de equilíbrio se desloca para cima à medida que a quantidade de LI aumenta.

Comportamento este, já referenciado na literatura por diversos autores (Autores apresentados na Tabela 7). Porém, neste trabalho foi demonstrado que este comportamento pode ser representado por um modelo de atividade como o NRTL, permitindo, assim, grande suporte termodinâmico às simulações, indicando confiabilidade nos resultados obtidos.

Com o aumento da região onde aparece o azeótropo, foi possível constatar que não houve a formação do azeótropo (indicado pelo encontro das linhas vermelhas no corte da curva de equilíbrio com a linha de 45° linha preta), confirmando a possibilidade de realizar a desidratação do etanol através do emprego de líquidos iônicos.

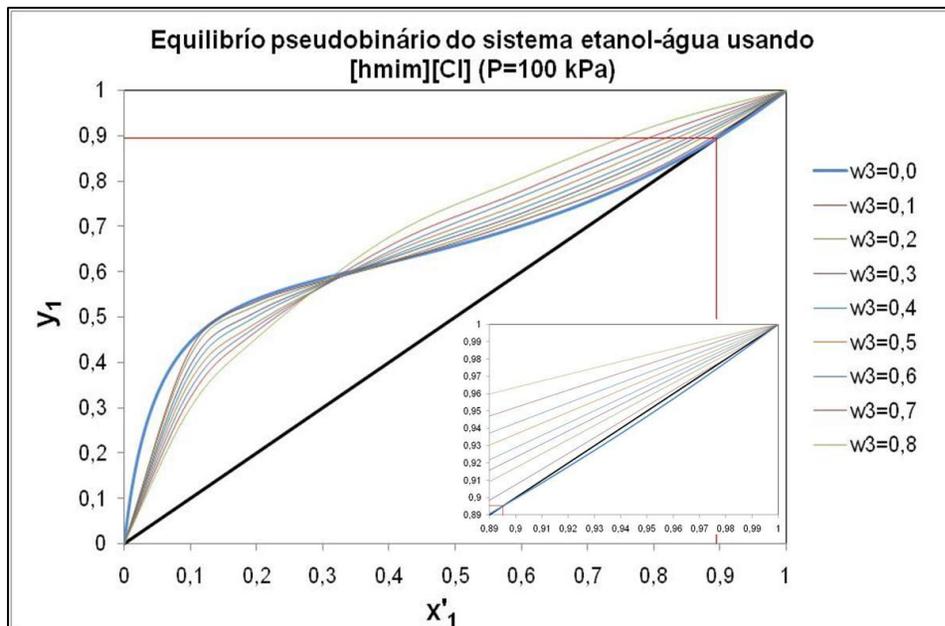


Figura 21 - Equilíbrio pseudobinário do ELV para o sistema etanol + água usando diferentes quantidades de [hmim][Cl]

4.2. Simulação do processo de destilação extrativa

Seguindo as etapas propostas na metodologia, foi definido o diagrama de fluxo do processo de destilação extrativa a ser simulado, conforme apresentado na Figura 22.

B2 é a coluna de purificação de etanol, na qual ingressa a corrente de alimentação (2) e em estágio superior a corrente de líquido iônico (3) composta pelo LI de reposição (1) mais LI de reciclo resfriado (10). Estas duas correntes entram em contato para serem separadas por destilação em duas novas correntes: a corrente de topo (4), na qual sai o etanol purificado e a corrente de fundo (5), a qual transporta o líquido iônico juntamente com a água retirada do etanol ingressante, sendo esta última enviada à coluna B3.

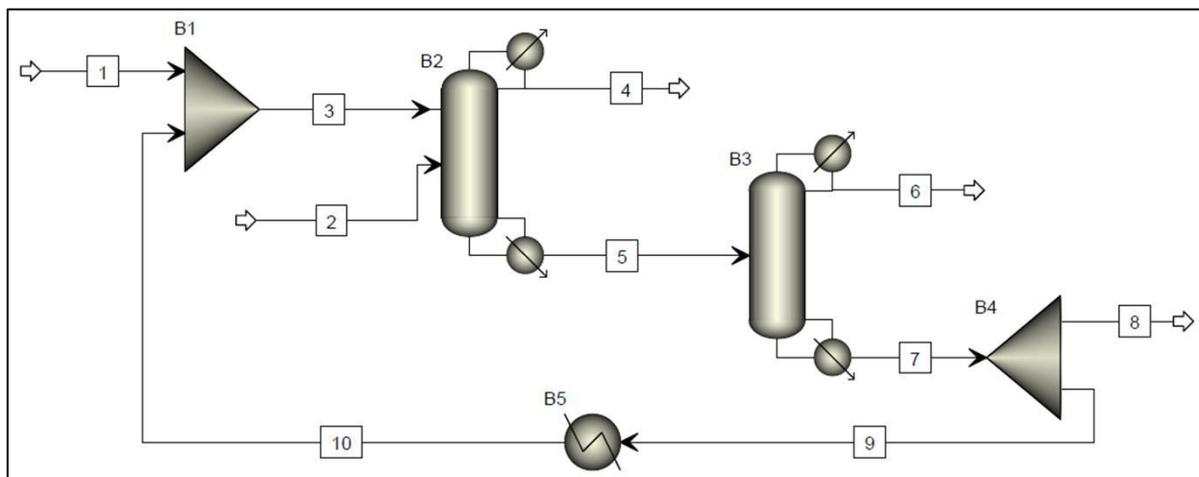


Figura 22 - Diagrama de fluxo do processo de destilação extrativa para desidratação do etanol empregando LI (ASPEN PLUS V7.1)

Na coluna de recuperação de solvente (B3) ocorre a separação da água pelo topo (6) e líquido iônico com pequena quantidade de água pelo fundo (7). Segundo Hardacre (2007), a água pode solvatar a grande molécula de líquido iônico, sugerindo que existe uma quantidade de moléculas de água fortemente ligadas ao LI. A molécula de água é altamente polar e ao se encontrar com o LI, sua parte polarizada negativamente (íon de oxigênio), se ordena ao redor do cátion do LI (Cát+). Mecanismo semelhante ocorre com a parte da água polarizada positivamente (íons de hidrogênio), os quais se ordenam ao redor do ânion do LI (Âni-), conforme fenômeno representado

na Figura 23. Esta pode ser uma das explicações ao fenômeno que acontece com os LI aqui estudados.

A corrente 7 é enviada ao *splitter* (B5) que produz uma corrente de purga (8) e uma corrente de reciclo de LI (9). A purga é necessária porque é a única corrente do processo pela qual sai LI, evitando seu acúmulo.

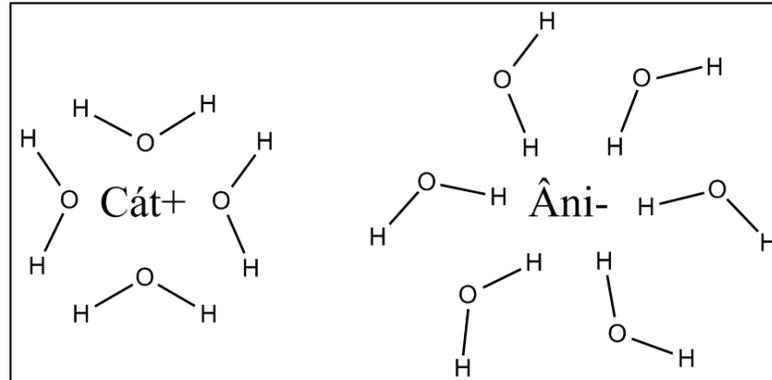


Figura 23 - Solvatação da molécula de líquido iônico

A corrente de reciclo (9) é enviada ao trocador de calor para diminuir sua temperatura até igualar-se à temperatura do estágio onde ingressará, sendo chamada de corrente de reciclo resfriada (10). Isto foi realizado com a finalidade de evitar o choque térmico e a diminuição da eficiência da coluna B2.

Após diminuir a temperatura do reciclo, este é ingressado ao misturador (B1), no qual se junta à corrente de LI de reposição (1), para então, entrarem na coluna de purificação de etanol (B2).

4.2.1 Simulação base

A simulação base foi realizada para identificar as condições de processo que obtivessem pureza mássica de etanol maior que 99%, verificando se o simulador representaria a desidratação do etanol empregando os LI.

Após a definição do diagrama de fluxo do processo, foram definidas:

- As variáveis dependentes: aquelas que são de grande importância para o processo, tais como a pureza, energia para os refeedores das colunas de destilação e recuperação, de etanol e água. As variáveis escolhidas estão relacionadas na Tabela 20, onde a porcentagem de recuperação foi definida como:

$$\% \text{ Recuperação}_i = \frac{\text{Massa do componente } i \text{ na corrente } j}{\text{Massa da corrente } j} * 100 \quad (4.20)$$

- As variáveis independentes: aquelas que possivelmente influenciariam as dependentes, sendo relacionadas na Tabela 20.

As considerações para realizar a simulação base foram: processamento de 500 m^3/dia de alimentação, composta por uma mistura de etanol e água, com origem nas colunas de retificação das usinas produtoras de etanol a partir da cana-de-açúcar. Todo o sistema foi operado à pressão atmosférica. A alimentação foi introduzida ao sistema de purificação com uma composição próxima à do ponto azeotrópico (fração de etanol na alimentação entre 0,89-0,93 fração mássica). Nas colunas foram considerados estágios ideais e condensadores totais. A partir destas considerações e dos valores das variáveis independentes, foi realizada a simulação base para cada um dos líquidos iônicos estudados.

Os valores inicialmente usados para as variáveis independentes, nessa simulação base, foram obtidos a partir das condições de processos de desidratação do etanol empregando a destilação extrativa, conforme estudos relatados na literatura: 1) Seiler *et al.* (2004) estudaram polímeros altamente ramificados e o [emim][BF₄]; 2) Dias *et al.* (2009) avaliaram a utilização de glicerol para promover a destilação extrativa; 3) Alvarez *et al.* (2009) usaram o LI [mmim][DMP]; e 4) Ravagnani *et al.* (2010) utilizaram etilenoglicol e tetraetilenoglicol.

Os valores iniciais foram sendo modificados até cumprir com o critério de parada; definido como: pureza mássica de etanol na saída da coluna de purificação (corrente 4) era maior do que 0,99.

Realizando o procedimento anterior obtiveram-se os seguintes valores para as variáveis independentes (Tabela 21).

Tabela 20 - Variáveis dependentes e independentes analisadas no processo

Variável dependente		Abreviação
Carga térmica no refeedor da coluna [cal/s]	B2	Y1
	B3	Y2
Soma do carga térmica no refeedor da coluna B2 e coluna B3 [cal/s]		Y3
Pureza mássica de	etanol na corrente 4	Y4
	água na corrente 6	Y5
% de recuperação de	etanol	Y6
	água	Y7
Variável independente		Abreviação
Temperatura da corrente [K]	2	X1
	1	X2
Relação molar de refluxo na coluna	B2	X3
	B3	X4
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5
	B3	X6
Número de estágios na coluna	B2	X7
	B3	X8
Estágio de alimentação da coluna	B2	X9
	B3	X10
Estágio de alimentação do LI na coluna B2		X11
Fração mássica de etanol na alimentação		X12
Vazão mássica de LI (corrente 1) / vazão mássica da alimentação (corrente 2)		X13

Como pode ser observado na Tabela 21, os valores das variáveis independentes usadas foram quase os mesmos para todos os LI estudados. No entanto, para as variáveis X5, X9, X10, X11 e X13 não foi possível utilizar valores semelhantes para todos os LI, devido a que os valores de pureza mássica de etanol obtidos seriam inferiores a 0,995.

Após serem realizadas as simulações base, foi possível desidratar o etanol (pureza superior à 0,99 massa de etanol), empregando os diferentes LI. Além disso, pode ser observado que as quantidades necessárias de LI para a desidratação foram

diferentes (Figura 24), sendo utilizadas elevadas quantidades dos LI [bmim][Cl] e [emim][Cl] em comparação aos outros.

Tabela 21 - Variáveis independentes usadas na simulação base

	[bmim] [Cl]	[emim] [Cl]	[bmim] [mSO4]	[emim] [BF4]	[bmim] [OAc]	[bmim] [BF4]	[bmim] [N(CN)2]	[hmim] [Cl]
X1	350	295	295	295	350	330	350	350
X2	350	295	350	350	350	350	350	350
X3	2,0	1,8	2,0	2,0	2	2,0	2	2
X4	1,8	2,0	2,0	2,0	2	2,0	2	2
X5	332	330	330	340	340	338	340	340
X6	70	60	70	70	70	65	70	70
X7	27	33	33	33	33	30	33	33
X8	10	12	12	18	18	15	18	15
X9	19	26	20	28	26	29	26	28
X10	10	6	11	10	6	12	2	11
X11	2	6	6	19	6	4	2	11
X12	0,90	0,89	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
X13	2,500	0,970	0,500	0,500	0,500	0,095	0,350	0,100

Todos os LI conseguiram obter etanol com pureza mássica superior de 0,99 empregando uma razão mássica LI/alimentação no intervalo de 0,095 até 2,5, valores estes, aceitáveis e de grande potencial neste tipo de separação. O LI [bmim][N(CN)2] foi o que obteve a maior pureza de etanol (0,997) dentre os LI estudados neste trabalho, utilizando uma razão mássica LI/alimentação de 0,35, considerada relativamente baixa.

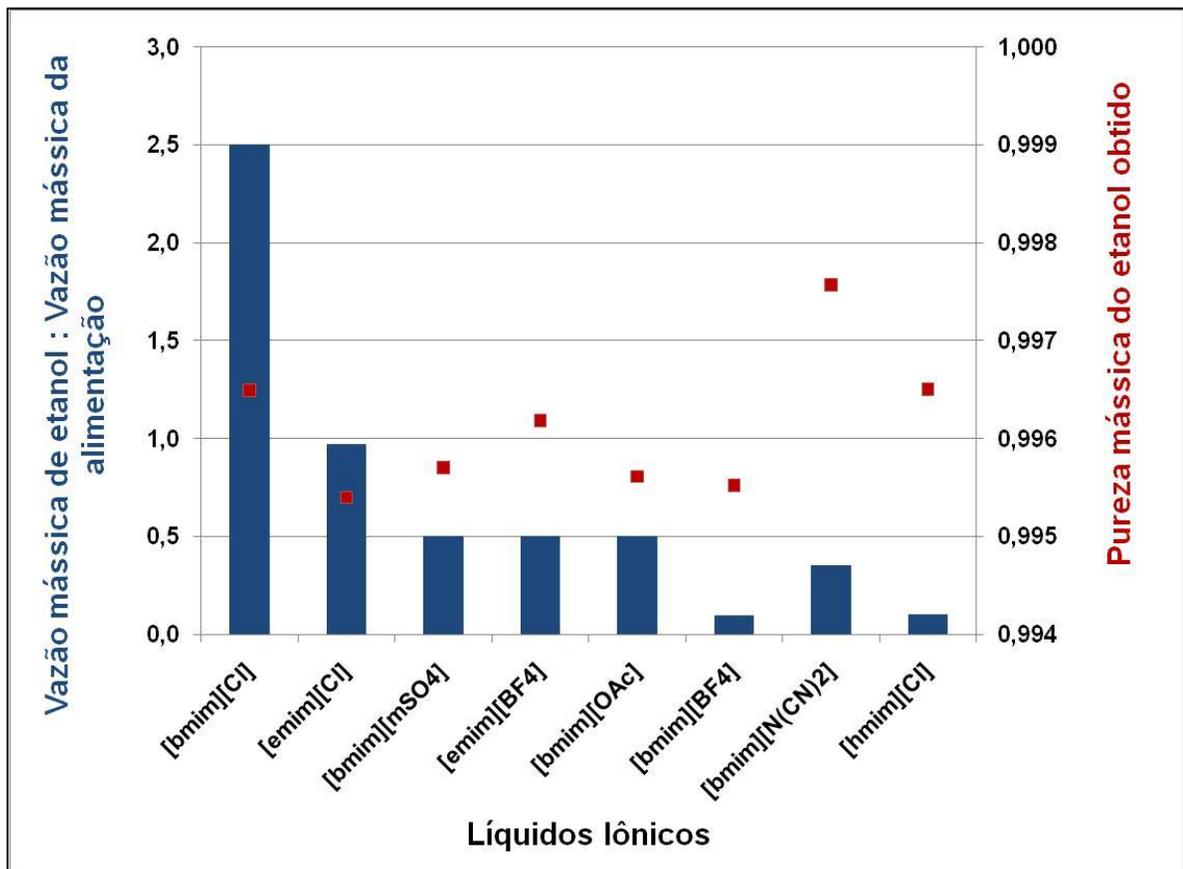


Figura 24 - Pureza de etanol obtido (Y4) usando os diferentes LI e suas respectivas relações de Vazão mássica de etanol:Vazão mássica de alimentação (X13), nas simulações base

Na Figura 25, pode-se observar que a maioria dos LI empregados conseguiram recuperar o etanol em praticamente 100%, resultados que são significativos neste tipo de processo, o qual requer elevadas purezas e recuperações do produto. Além disso, o alto grau de purificação e recuperação de etanol, adicionado à baixa volatilidade dos LI, promoveram elevada purificação da água.

Para o LI [bmim][mSO₄], mesmo sendo empregadas quantidades significativas, foi observado a menor recuperação de etanol (96,6%) entre os LI estudados.

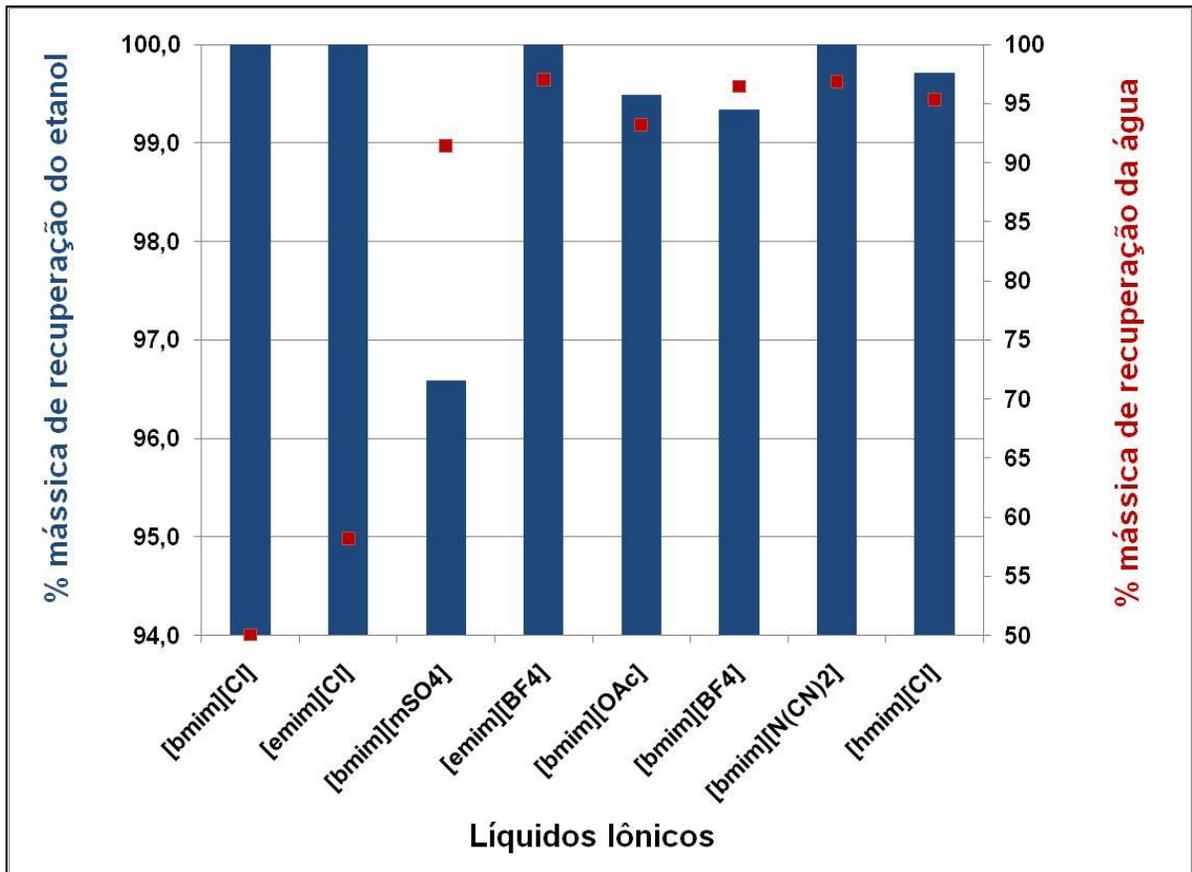


Figura 25 - Porcentagem mássica de recuperação do etanol e água, nas simulações base

O requerimento energético do processo para cada um dos LI utilizados é apresentado na Figura 26. É possível observar que os valores independem do LI usado, visto que, foram semelhantes para todos, com exceção do [emim][BF₄] e [bmim][BF₄], que apresentaram valores elevados. Isto pode estar relacionado às correntes de alimentação que entraram na parte inferior da coluna, por ser a forma mais recomendável para cumprir o critério de parada (pureza de etanol superior à 0,99).

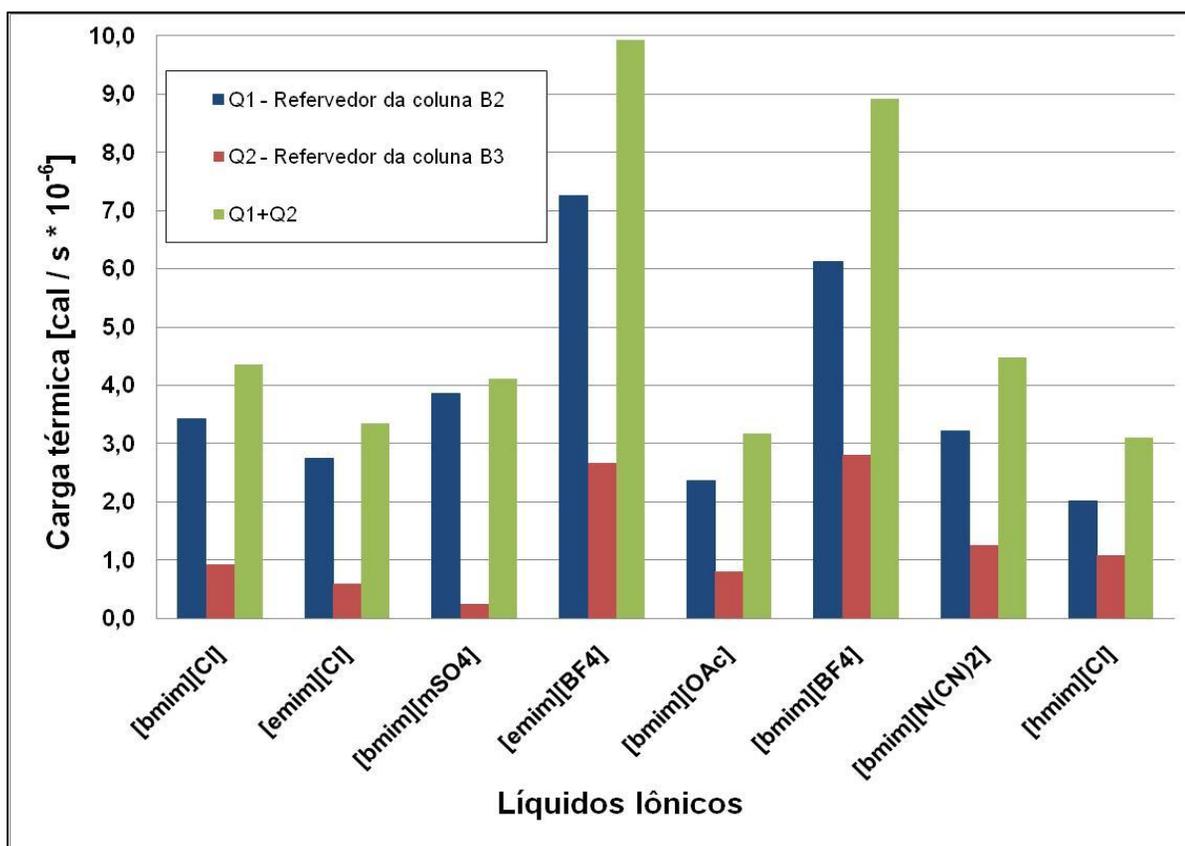


Figura 26 - Cargas térmicas requeridas no refeedores das colunas nas simulações base

4.3. Otimização do processo de destilação extrativa

Com os resultados obtidos nas simulações base, foi possível comprovar a desidratação do etanol utilizando os LI escolhidos. Porém, como as condições das variáveis foram obtidas da literatura e posteriormente usadas nas simulações, não foi possível afirmar se estas eram as melhores condições e se existia a possibilidade de empregar outra combinação entre elas a fim de atingir maior pureza e recuperação e, menor requerimento energético. Por estas razões, foi necessário realizar um processo de otimização, baseado inicialmente, na ferramenta de delineamento fatorial, a qual:

- Realiza uma triagem das variáveis independentes, identificando suas influências sobre as respostas;

- Facilita a análise do comportamento de uma variável dependente, em relação às variações das variáveis independentes.

- Torna possível obter um modelo que relacione cada uma das variáveis dependentes com as variáveis independentes.

Existem vários tipos de delineamentos fatoriais, onde um deles, chamado de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é muito recomendado. Porém, no caso deste estudo, devido à existência de 13 variáveis independentes (fatores) não é viável o uso de um DCCR, pois seriam necessárias 8193 simulações ($2^{13} + \text{ponto central}$) para cada LI. Assim, nesta primeira parte da otimização, foi realizada uma triagem, para selecionar apenas as variáveis mais significativas do processo.

Para a realização da triagem foi utilizado o delineamento fatorial Plackett & Burman (PB). Como haviam 13 fatores a serem avaliados, foi usado o delineamento PB20, sendo necessário realizar 21 simulações (vinte propostas pelo delineamento e mais uma no ponto central) para cada LI, cumprindo com a regra que afirma: “é fundamental que se escolha um delineamento PB com um mínimo de 4 ensaios a mais do que o número de variáveis a serem estudadas no processo” (Rodrigues e lemma, 2009).

4.3.1 Delineamentos Plackett & Burman

4.3.1.1 Primeira etapa - Delineamento PB20

Faixas de operação das variáveis independentes: para todo delineamento de dois fatores foi necessário estabelecer um limite dentro do qual foi realizada a otimização e os resultados dos delineamentos tiveram validade. Partindo dos valores das variáveis independentes obtidos nas simulações base (Tabela 21), foram definidos os limites de análise. O limite inferior é representado por “-1”, o superior por “+1” e o ponto central por “0”. A Tabela 22 apresenta os níveis e valores originais correspondentes utilizados no delineamento PB20 para cada um dos LI estudados.

Tabela 22 – Faixa estudada na primeira etapa - Delineamento PB20

	Nivel	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13
[bmim][Cl]	-1	295	295	1,8	1,8	326	55	25	10	19	4	2	0,89	1,00
	0	322	322	1,9	1,9	338	65	30	15	22	7	4	0,91	2,00
	+1	350	350	2,0	2,0	350	75	35	20	25	10	6	0,93	3,00
[emim][Cl]	-1	295	295	1,8	1,8	330	60	29	12	20	2	2	0,89	0,100
	0	322	322	1,9	1,9	335	65	31	15	23	4	4	0,91	0,535
	+1	350	350	2,0	2,0	340	70	33	18	26	6	6	0,93	0,970
[bmim][mSO4]	-1	295	295	1,8	1,8	330	60	29	12	20	7	2	0,89	0,164
	0	322	322	1,9	1,9	335	65	31	15	24	9	4	0,91	0,332
	+1	350	350	2,0	2,0	340	70	33	18	28	11	6	0,93	0,500
[emim][BF4]	-1	295	295	1,8	1,8	330	60	29	12	20	6	13	0,89	0,130
	0	322	322	1,9	1,9	335	65	31	15	24	8	17	0,91	0,345
	+1	350	350	2,0	2,0	340	70	33	18	28	10	21	0,93	0,500
[bmim][OAc]	-1	295	295	1,8	1,8	330	60	29	12	20	2	2	0,89	0,090
	0	322	322	1,9	1,9	335	65	31	15	23	4	4	0,91	0,295
	+1	350	350	2,0	2,0	340	70	33	18	26	6	6	0,93	0,500
[bmim][BF4]	-1	295	295	1,8	1,8	330	60	30	13	23	6	3	0,89	0,095
	0	322	322	1,9	1,9	335	65	33	15	26	9	6	0,91	0,348
	+1	350	350	2,0	2,0	340	70	36	17	29	12	9	0,93	0,600
[bmim][N(CN)2]	-1	295	295	1,8	1,8	330	60	29	12	20	2	2	0,89	0,074
	0	322	322	1,9	1,9	335	65	31	15	23	4	4	0,91	0,212
	+1	350	350	2,0	2,0	340	70	33	18	26	6	6	0,93	0,350
[hmim][Cl]	-1	295	295	1,8	1,8	330	60	29	12	20	5	3	0,89	0,024
	0	322	322	1,9	1,9	335	65	31	15	24	8	7	0,91	0,062
	+1	350	350	2,0	2,0	340	70	33	18	28	11	11	0,93	0,100

Após a escolha dos limites para cada LI, foi construída a matriz de delineamento (Rodrigues e lemma, 2009) e realizada as simulações utilizando o simulador comercial Aspen Plus. A análise estatística dos delineamentos foi realizada utilizando o software Statistica, considerando um nível de confiança de 90% (nível de significância $\alpha = 0,1$).

Triagem dos fatores: foram analisados os efeitos que cada uma das 13 variáveis independentes (X_i) exercia sobre as variáveis dependentes (Y_i). A triagem das variáveis foi realizada baseada no p -valor obtido da análise estatística, onde as variáveis que apresentavam p -valor $\leq 0,1$ seriam consideradas significativas.

Os valores dos efeitos obtidos são apresentados na Tabela 23, onde os valores em negrito representam que a variável dependente (Y_i) foi influenciada pela variável independente X_i . Aquelas que segundo o critério do p -valor não foram significativas a Tabela 23 apresenta também o valor no qual elas foram definidas.

Tabela 23 – Efeitos obtidos na primeira etapa - Delineamento PB20

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
	[bmim][CI]								
Media	3220036	821548,4	4041585	0,9823	0,2750	97,32	48,87	Não	--
X1	-481337	-30598,6	-511936	-0,0010	0,0384	-0,24	-2,03	Não	--
X2	-92479	34372,1	-58107	-0,0002	-0,0171	-0,05	-0,84	Sim	350
X3	286199	-29141,3	257057	0,0005	0,0429	0,11	0,92	Sim	2,0
X4	-110303	45959,2	-64344	-0,0032	-0,0312	-0,78	-5,25	Sim	1,8
X5	449831	18232,6	468064	-0,0156	-0,1869	3,07	-3,80	Não	--
X6	82501	249973,9	332475	-0,0023	-0,0656	-0,55	5,54	Não	--
X7	154410	2857,9	157268	0,0068	0,0347	1,66	8,02	Não	--
X8	323570	2662,2	326232	-0,0040	-0,0233	-0,95	1,09	Sim	10
X9	106770	-2514,8	104255	-0,0063	0,0203	-1,53	-4,41	Sim	19
X10	-270314	-36524,3	-306838	0,0047	0,0302	1,13	-2,42	Sim	10
X11	-191252	9628,1	-181624	-0,0008	-0,0693	-0,22	-2,18	Sim	2
X12	-406514	72309,8	-334205	0,0162	-0,2510	0,50	8,42	Não	--
X13	587987	9826,2	597813	0,0036	-0,1947	0,89	-13,29	Não	--

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
[emim][Cl]									
Media	2500081,1	634437,0	3134518,1	0,9785	0,5783	95,64	61,95	Não	--
X1	-670388,8	2543,3	-667845,5	0,0009	-0,1133	0,24	-0,97	Não	--
X2	22514,5	-27076,8	-4562,3	-0,0037	0,0443	-0,91	-0,25	Não	--
X3	318917,9	15706,6	334624,5	0,0044	0,0116	1,05	1,42	Não	--
X4	105343,4	45712,6	151056,0	0,0012	0,0299	0,29	-0,01	Não	--
X5	62670,3	43788,3	106458,6	0,0049	0,1791	3,93	9,72	Não	--
X6	-97971,6	93724,7	-4246,9	-0,0016	-0,1113	-0,37	7,97	Não	--
X7	134302,1	5619,0	139921,2	0,0028	0,1067	0,66	4,13	Sim	33
X8	125907,3	-11908,6	113998,6	-0,0020	-0,0300	-0,47	0,49	Sim	12
X9	62353,1	-18832,6	43520,5	-0,0020	-0,0271	-0,48	-1,59	Não	--
X10	-120406,7	-13598,7	-134005,4	-0,0042	-0,1083	-0,97	-4,92	Sim	6
X11	-97612,4	17400,3	-80212,1	0,0039	0,0518	0,92	2,79	Não	--
X12	-412036,5	104758,2	-307278,3	0,0238	-0,0939	2,19	32,37	Não	--
X13	-49104,6	71165,8	22061,2	0,0288	0,4177	6,87	22,63	Não	--
[bmim][mSO4]									
Media	2598172	629796	3227969	0,9719	0,4579	94,02	57,21	Não	--
X1	-703612	152544	-551068	0,0018	-0,0709	0,45	2,44	Não	--
X2	8928	-161988	-153060	-0,0060	-0,0010	-1,47	-6,79	Sim	350
X3	-118877	281613	162736	0,0017	-0,0872	0,41	-0,76	Não	--
X4	70408	32431	102838	0,0012	0,0146	0,28	1,68	Sim	2
X5	-68769	297067	228298	0,0082	0,1718	4,72	15,54	Não	--
X6	12842	165514	178356	0,0038	0,0237	0,95	16,11	Não	--
X7	156792	25748	182540	0,0035	0,0534	0,83	2,86	Sim	33
X8	207858	-88172	119687	-0,0005	0,0024	-0,09	0,99	Sim	12
X9	141157	-41426	99731	-0,0021	-0,0274	-0,51	-1,52	Sim	20
X10	57607	-36770	20837	-0,0005	0,0183	-0,07	0,60	Sim	11
X11	-76484	24860	-51623	0,0021	0,0255	0,49	1,70	Sim	6
X12	-36142	176142	140001	0,0283	0,0709	3,32	37,13	Não	--
X13	-44014	-95349	-139363	0,0146	0,1790	3,39	11,15	Não	--

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
[emim][BF4]									
Media	4426729	1741875,0	6168604,4	0,9614	0,3540	91,83	46,49	Não	--
X1	1476289	956288,4	2432577,7	0,0012	-0,0578	-0,03	-0,25	Sim	295
X2	-2044581	-828350,8	-2872931,7	-0,0009	-0,0002	-0,60	1,77	Sim	350
X3	-396533	53170,8	-343361,8	0,0066	0,0103	1,25	5,56	Não	--
X4	-2118419	-780535,4	-2898954,5	0,0076	0,0625	1,64	11,83	Não	--
X5	-673860	-8345,8	-682206,0	0,0011	0,1172	3,33	8,34	Não	--
X6	3136933	1560974,5	4697907,2	-0,0039	-0,0556	-1,09	8,87	Não	--
X7	-2547312	-536946,8	-3084259,0	0,0004	0,0569	0,42	-0,99	Sim	33
X8	1853417	924934,6	2778351,8	0,0011	0,0479	-0,03	0,24	Sim	18
X9	-2462135	-1203255,1	-3665390,3	0,0075	0,0966	2,22	8,39	Não	--
X10	1154757	-15390,7	1139366,4	-0,0052	-0,0330	-0,76	-4,37	Não	--
X11	2438759	1041782,7	3480541,4	-0,0161	-0,1711	-3,65	-17,61	Não	--
X12	2433991	1854819,1	4288810,3	0,0207	0,0122	2,00	24,99	Não	--
X13	2396484	703369,1	3099852,8	0,0148	0,1533	3,30	13,97	Não	--
[bmim][OAc]									
Media	2485765,7	624242,5	3110008,2	0,9661	0,3919	92,68	50,15	Não	--
X1	-647623,8	7120,8	-640503,0	0,0019	-0,0496	0,44	2,46	Não	--
X2	22060,2	-20169,3	1890,9	-0,0051	-0,0155	-1,22	-4,91	Não	--
X3	288182,1	20513,9	308696,0	0,0039	-0,0094	0,92	1,93	Não	--
X4	157722,4	43125,9	200848,3	0,0006	0,0015	0,16	0,69	Não	--
X5	-11014,9	37779,6	26764,8	0,0049	0,1450	3,90	10,65	Não	--
X6	8079,4	125599,1	133678,5	0,0043	0,0513	1,05	16,70	Não	--
X7	37218,9	12551,2	49770,1	0,0030	0,0561	0,69	1,94	Sim	33
X8	113542,0	3389,0	116930,9	0,0015	0,0324	0,34	3,16	Sim	18
X9	142661,6	-9585,7	133075,9	-0,0015	-0,0301	-0,33	-0,69	Sim	20
X10	-40697,5	-21392,2	-62089,8	-0,0015	-0,0155	-0,32	-0,67	Sim	6
X11	-160959,4	10204,7	-150754,6	0,0004	-0,0004	0,06	-0,56	Sim	6
X12	-321624,9	121372,2	-200252,8	0,0186	-0,0661	0,98	23,84	Não	--
X13	42910,2	66990,4	109900,6	0,0240	0,2828	5,58	20,96	Não	--

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
[bmim][OAc]									
Media	2485765,7	624242,5	3110008,2	0,9661	0,3919	92,68	50,15	Não	--
X1	-647623,8	7120,8	-640503,0	0,0019	-0,0496	0,44	2,46	Não	--
X2	22060,2	-20169,3	1890,9	-0,0051	-0,0155	-1,22	-4,91	Não	--
X3	288182,1	20513,9	308696,0	0,0039	-0,0094	0,92	1,93	Não	--
X4	157722,4	43125,9	200848,3	0,0006	0,0015	0,16	0,69	Não	--
X5	-11014,9	37779,6	26764,8	0,0049	0,1450	3,90	10,65	Não	--
X6	8079,4	125599,1	133678,5	0,0043	0,0513	1,05	16,70	Não	--
X7	37218,9	12551,2	49770,1	0,0030	0,0561	0,69	1,94	Sim	33
X8	113542,0	3389,0	116930,9	0,0015	0,0324	0,34	3,16	Sim	18
X9	142661,6	-9585,7	133075,9	-0,0015	-0,0301	-0,33	-0,69	Sim	20
X10	-40697,5	-21392,2	-62089,8	-0,0015	-0,0155	-0,32	-0,67	Sim	6
X11	-160959,4	10204,7	-150754,6	0,0004	-0,0004	0,06	-0,56	Sim	6
X12	-321624,9	121372,2	-200252,8	0,0186	-0,0661	0,98	23,84	Não	--
X13	42910,2	66990,4	109900,6	0,0240	0,2828	5,58	20,96	Não	--
[bmim][BF4]									
Media	2435406,8	576525,9	3011933	0,9594	0,3237	91,17	43,60	Não	--
X1	-674594,1	29608,6	-644986	0,0012	-0,0455	0,27	1,60	Não	--
X2	56153,6	-30715,5	25438	-0,0025	0,0072	-0,62	-2,24	Sim	295
X3	272304,6	-1946,7	270358	-0,0001	-0,0475	0,01	-2,47	Sim	1,8
X4	132016,2	56562,9	188579	0,0031	0,0204	0,82	4,35	Sim	2
X5	-27368,9	6747,1	-20622	0,0005	0,0869	2,86	5,73	Não	--
X6	-48608,4	145543,3	96935	0,0043	0,0738	1,10	16,96	Não	--
X7	59652,0	-29798,7	29853	-0,0005	0,0309	-0,12	-2,55	Sim	30
X8	110867,1	5403,4	116271	-0,0006	0,0238	-0,16	0,45	Sim	13
X9	130462,9	20044,0	150507	0,0020	-0,0064	0,49	3,94	Sim	29
X10	-64426,3	28487,6	-35939	0,0031	0,0177	0,79	4,87	Sim	6
X11	-123626,6	-17171,1	-140798	-0,0031	-0,0224	-0,83	-5,21	Sim	3
X12	-443161,9	102296,0	-340866	0,0151	-0,0683	0,25	17,89	Não	--
X13	-14589,0	94915,6	80327	0,0291	0,2882	6,75	27,83	Não	--

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
[bmim][N(CN)2]									
Media	2462413,9	632314,1	3094728,0	0,9584	0,3220	90,89	44,08	Não	--
X1	-682748,0	67242,1	-615505,9	0,0042	-0,0364	0,82	1,27	Não	--
X2	38485,9	-76809,8	-38323,9	0,0005	0,0043	0,07	-2,40	Sim	350
X3	253777,2	30797,1	284574,3	0,0032	-0,0409	0,61	-2,16	Sim	2
X4	141744,0	93828,0	235572,0	0,0080	0,0336	1,89	6,30	Não	--
X5	-40772,6	46711,6	5939,0	0,0040	0,0873	3,49	6,80	Não	--
X6	-35660,0	207583,3	171923,3	0,0075	0,0757	1,65	16,73	Não	--
X7	38698,7	-52753,5	-14054,9	0,0014	0,0116	0,14	-3,52	Sim	33
X8	99107,5	-14329,1	84778,4	0,0023	0,0203	0,35	-0,05	Sim	18
X9	128327,7	45423,1	173750,9	0,0067	0,0137	1,57	5,27	Não	--
X10	-59133,0	50452,1	-8680,9	0,0065	0,0198	1,54	5,05	Não	--
X11	-150833,3	-42711,4	-193544,7	-0,0002	-0,0218	-0,26	-5,05	Sim	2
X12	-392090,8	195723,7	-196367,1	0,0207	-0,0350	1,36	20,46	Não	--
X13	-9560,8	135270,9	125710,0	0,0282	0,2449	6,50	23,81	Não	--
[hmim][CI]									
Media	2428874,4	554183,8	2983058	0,9438	0,1869	87,62	29,29	Não	--
X1	-662946,8	51726,4	-611220	0,0040	0,0174	0,94	4,09	Não	--
X2	53388,9	-53425,1	-36	-0,0046	0,0018	-1,09	-5,49	Sim	350
X3	282997,4	9841,3	292839	0,0032	-0,0129	0,77	2,15	Sim	2
X4	138639,2	81835,6	220475	0,0041	0,0351	0,98	6,18	Sim	2
X5	-24455,8	14559,8	-9896	0,0011	0,0862	2,93	8,99	Não	--
X6	-28959,9	174242,6	145283	0,0073	0,0795	1,67	19,13	Não	--
X7	57112,4	-52357,8	4755	-0,0024	-0,0198	-0,61	-3,92	Sim	33
X8	102312,2	-10898,6	91414	-0,0021	-0,0197	-0,53	-2,40	Sim	15
X9	139938,6	47666,8	187605	0,0037	0,0032	0,89	4,99	Sim	28
X10	-58846,6	54869,8	-3977	0,0049	0,0402	1,14	5,95	Sim	11
X11	-138047,2	-49299,2	-187346	-0,0064	-0,0520	-1,47	-7,64	Não	--
X12	-455474,8	90442,2	-365033	0,0152	-0,0182	0,29	11,32	Não	--
X13	-33278,4	106718,9	73440	0,0139	0,0797	3,13	13,70	Não	--

*Valores em cinza claro considerados significativos. P-valor<0,1

Na Tabela 23, avaliando todos os LI, verificou-se que a variável X8 (número de estágios da coluna B3 – Coluna de recuperação de LI) foi a única que pôde ser eliminada de todos os delineamentos, indicando que dentro da faixa estudada, esta variável não influenciou significativamente nenhuma das variáveis Y_i escolhidas no processo.

Os valores das variáveis X_i eliminadas, foram mantidos constantes nos delineamentos posteriores. Com estes resultados, o número de variáveis X_i para cada um dos LI foi menor, permitindo realizar delineamentos com menor número de ensaios.

4.3.1.2 Segunda etapa - Delineamento PB16 e PB12

- As variáveis X_i que não foram significativas no delineamento PB20 tiveram seus valores mantidos constantes, sendo a escolha destes, baseada no aumento do grau de pureza do etanol obtido (Y_4). Para as demais variáveis, as faixas de operação continuaram sendo as mesmas estabelecidas no delineamento anterior.

Os valores das variáveis são apresentados na Tabela 24, nesta tabela também é apresentada a quantidade de variáveis que restaram do delineamento anterior e o tipo de delineamento que vai ser realizado nesta etapa.

Analisando a Tabela 24, ficou evidenciado que a quantidade de variáveis X_i (que não foram descartadas) foi diferente para cada LI analisado, por isso necessário na seguinte etapa realizar diferentes tipos de delineamento.

Definida a quantidade de variáveis, as faixas de operação e o tipo de delineamento, foi repetido o procedimento da primeira etapa. Foram elaboradas as matrizes de delineamento e as respectivas simulações. Os resultados das simulações foram analisados com um nível de confiança de 90%.

Triagem dos fatores: a triagem das variáveis foi realizada baseada no p -valor obtido na análise estatística, conforme procedimento já descrito na primeira etapa. Os efeitos obtidos são apresentados na Tabela 25, onde os valores de fundo cinza claro

representam a variável dependente (Yi) influenciada significativamente pela variável independente Xi.

Tabela 24 - Faixa estudada na segunda etapa - Delineamentos PB16 e PB12

Nivel	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	Var. Indep.	Delineamento
[bmim][Cl]															
-1	295				326	55	25					0,89	1,00	6	PB12
0	322	350	2,0	1,8	338	65	30	10	19	10	2	0,91	2,00		
+1	350				350	75	35					0,93	3,00		
[emim][Cl]															
-1	295	295	1,8	1,8	330	60			20		2	0,89	0,100	10	PB16
0	322	322	1,9	1,9	335	65	33	12	23	6	4	0,91	0,535		
+1	350	350	2,0	2,0	340	70			26		6	0,93	0,970		
[bmim][mSO4]															
-1	295		1,8		330	60						0,89	0,164	6	PB12
0	322	350	1,9	2,0	335	65	33	12	20	11	6	0,91	0,332		
+1	350		2,0		340	70						0,93	0,500		
[emim][BF4]															
-1			1,8	1,8	330	60			20	6	13	0,89	0,130	9	PB16
0	295	350	1,9	1,9	335	65	33	18	24	8	17	0,91	0,345		
+1			2,0	2,0	340	70			28	10	21	0,93	0,500		
[bmim][OAc]															
-1	295	295	1,8	1,8	330	60						0,89	0,090	8	PB12
0	322	322	1,9	1,9	335	65	33	18	20	6	6	0,91	0,295		
+1	350	350	2,0	2,0	340	70						0,93	0,500		
[bmim][BF4]															
-1	295				330	60						0,89	0,095	5	PB12
0	322	295	1,8	2,0	335	65	30	13	29	6	3	0,91	0,348		
+1	350				340	70						0,93	0,600		
[bmim][N(CN)2]															
-1	295			1,8	330	60			20	2		0,89	0,074	8	PB12
0	322	350	2,0	1,9	335	65	33	18	23	4	2	0,91	0,212		
+1	350			2,0	340	70			26	6		0,93	0,350		
[hmim][Cl]															
-1	295				330	60					3	0,89	0,024	6	PB12
0	322	350	2,0	2,0	335	65	33	15	28	11	7	0,91	0,062		
+1	350				340	70					11	0,93	0,100		

Nesta triagem, além das variáveis (Xi) que deveriam ser eliminadas pelo critério do *p*-valor, outras foram eliminadas, pois influenciavam apenas uma variável independente (Yi) o que possibilitou reduzir o número de ensaios. Assim, estas variáveis foram mantidas constantes (Tabela 25) no valor que cumprissem com as considerações iniciais dos delineamentos (conseguir a minimização de Y1, Y2 e Y3 e a maximização de Y4, Y5, Y6 e Y7).

Tabela 25 – Efeitos obtidos na segunda etapa - Delineamentos PB12 PB16

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
[bmim][Cl]									
Media	3335186,76	812967,2	4148154,0	0,9873	0,2104	98,57	44,79	Não	--
X1	-363918,51	-37683,8	-401602,3	0,0038	0,0091	0,96	-1,84	Sim	330
X5	515853,05	-18956,3	496896,7	-0,0154	-0,2204	3,16	-7,98	Não	--
X6	-175302,54	225877,7	50575,2	0,0009	0,0175	0,21	13,14	Não	--
X7	522772,00	83971,4	606743,4	-0,0001	-0,1629	0,02	0,09	Sim	30
X12	-825075,67	48877,5	-776198,2	0,0093	-0,2058	-1,19	5,40	Não	--
X13	368469,98	6234,2	374704,2	0,0026	-0,2412	0,66	-19,20	Não	--
[emim][Cl]									
Media	2498537,1	2498537,1	4997074,1	0,9788	0,5587	95,72	61,54	Não	--
X1	-703000,2	-703000,2	-1406000,3	0,0000	0,0000	0,00	-0,01	Não	--
X2	-35164,4	-35164,4	-70328,7	0,0000	0,0002	0,02	0,09	Sim	350
X3	707541,8	707541,8	1415083,6	0,0002	0,0023	0,05	0,18	Não	--
X4	20867,9	20867,9	41735,8	-0,0002	0,0003	-0,04	-0,11	Sim	1,8
X5	107988,5	107988,5	215977,0	-0,0031	0,0885	2,07	6,34	Não	--
X6	-24478,2	-24478,2	-48956,4	-0,0024	-0,0004	-0,63	7,90	Sim	60
X9	-7715,4	-7715,4	-15430,8	0,0030	0,0361	0,72	2,21	Sim	26
X11	-17673,0	-17673,0	-35346,0	-0,0002	-0,0047	-0,06	-0,39	Sim	6
X12	-414020,5	-414020,5	-828041,1	0,0202	-0,1839	1,37	28,26	Não	--
X13	75630,3	75630,3	151260,5	0,0312	0,3546	7,51	23,27	Não	--
[bmim][mSO4]									
Media	2724779,1	756733,1	3481512,2	0,9721	0,4756	94,08	58,09	Não	--
X1	-907385,8	-353055,5	-1260441,3	-0,0068	-0,0025	-1,62	-6,72	Não	--
X3	2612,8	-338296,6	-335683,8	0,0015	0,1088	0,31	1,47	Sim	2
X5	140245,7	501876,8	642122,4	0,0063	0,1786	4,30	14,35	Não	--
X6	625477,8	439221,6	1064699,4	0,0085	0,0841	2,04	18,24	Não	--
X12	274824,9	406797,1	681622,0	0,0309	0,1484	3,96	40,81	Não	--
X13	-514097,0	-445986,8	-960083,7	0,0124	0,2473	2,86	9,57	Não	--

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
[emim][BF4]									
Media	5818706,7	1491820,1	7310526,7	0,9684	0,4206	93,40	53,91	Não	--
X3	4172752,0	325511,0	4498263,0	0,0049	0,0087	1,03	4,92	Sim	2
X4	4486880,6	361740,9	4848621,4	0,0028	0,0802	0,76	3,05	Sim	2
X5	-3763282,7	-174016,5	-3937299,2	0,0055	0,1581	4,35	18,09	Não	--
X6	5377175,4	1011883,3	6389058,7	0,0102	0,0965	2,62	21,18	Não	--
X9	-5389156,1	-964663,4	-6353819,5	-0,0004	0,1056	-0,27	-4,08	Sim	28
X10	4035839,9	237258,6	4273098,4	-0,0050	-0,0905	-1,23	-5,34	Sim	10
X11	4858448,6	744495,7	5602944,2	-0,0040	0,0256	-1,25	-1,88	Sim	17
X12	6334404,7	1606284,1	7940688,7	0,0249	0,0564	2,86	32,96	Não	--
X13	4698501,7	679075,9	5377577,6	0,0187	0,2450	4,48	18,01	Não	--
[bmim][OAc]									
Media	2482757,3	619071,4	3101828,7	0,9661	0,4029	92,66	50,40	Não	--
X1	-816966,4	15226,3	-801740,1	0,0009	-0,0623	0,16	-3,20	Não	--
X2	140642,4	-11486,3	129156,1	-0,0012	-0,0011	-0,35	-2,17	Sim	295
X3	357759,5	-34072,4	323687,1	-0,0045	0,0141	-1,03	-3,48	Sim	2
X4	187319,3	13126,0	200445,3	-0,0011	0,0524	-0,25	-1,65	Sim	2
X5	-59717,9	44206,4	-15511,5	0,0056	0,1785	4,07	13,31	Não	--
X6	173849,7	135708,6	309558,3	0,0060	0,0889	1,42	14,85	Não	--
X12	-333658,7	108743,4	-224915,3	0,0197	0,0021	1,27	25,66	Não	--
X13	317707,2	45514,0	363221,3	0,0221	0,3199	5,12	20,09	Não	--
[bmim][BF4]									
Media	2368122,0	590000,7	2958122,7	0,9578	0,3334	90,86	42,38	Não	--
X1	-696473,0	-9430,9	-705903,9	0,0027	0,0700	0,65	2,98	Não	--
X5	-90162,8	10823,3	-79339,5	0,0001	0,1272	2,75	6,63	Não	--
X6	166992,4	98558,8	265551,2	0,0003	0,0502	0,10	8,05	Sim	70
X12	-444313,1	91110,4	-353202,7	0,0144	-0,0115	0,13	17,23	Não	--
X13	289466,3	84125,8	373592,1	0,0309	0,3580	7,15	30,57	Não	--
[bmim][N(CN)2]									
Media	2530006,1	623676,2	3153682,4	0,9584	0,3009	90,92	41,94	Não	--
X1	-709901,8	-87313,3	-797215,2	-0,0012	0,0876	-0,28	-1,12	Não	--
X4	71262,1	-62322,3	8939,8	-0,0071	-0,0673	-1,76	-10,60	Não	--
X5	356721,4	163719,4	520440,8	0,0077	0,1449	4,56	19,80	Não	--
X6	181024,2	187148,3	368172,5	0,0034	-0,0027	0,78	12,47	Não	--
X9	-166582,5	40299,0	-126283,5	0,0033	-0,0024	0,82	2,56	Sim	26
X10	51078,3	-128277,7	-77199,4	-0,0093	-0,0800	-2,23	-15,08	Não	--
X12	-392360,3	196491,1	-195869,2	0,0154	-0,0369	0,43	16,82	Não	--
X13	293684,5	151833,9	445518,4	0,0270	0,2507	6,23	27,66	Não	--

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em	
	[hmim][CI]									
Media	2494352,0	574856,9	3069208,9	0,946	0,187	88,15	30,41	Não	--	
X1	-638696,9	60855,4	-577841,5	0,007	0,031	1,62	9,29	Não	--	
X5	-25223,8	108074,6	82850,8	0,008	0,110	4,54	17,84	Não	--	
X6	245044,5	186375,8	431420,2	0,008	0,089	1,99	19,76	Não	--	
X11	103568,5	-102788,6	779,9	-0,009	-0,027	-2,03	-9,05	Sim	3	
X12	-459979,7	99442,4	-360537,3	0,015	-0,045	0,34	10,77	Não	--	
X13	-111594,1	76279,2	-35314,8	0,015	0,096	3,39	14,02	Não	--	

*Valores em cinza claro considerados significativos. P-valor<0,1

As variáveis mantidas como constantes, não utilizando o critério do p -valor, foram X6 ([bmim][BF4]), X7 ([bmim][CI]) e X9 ([emim][BF4]), as quais influenciavam unicamente as variáveis Y2, Y5 e Y2, respectivamente. O valor escolhido para essas três variáveis foi determinado pelo efeito que cada variável X_i exercia sobre a Y_i . Assim, para:

X6, o valor escolhido foi 60, porque o efeito que esta variável exerceu sobre Y2 foi de 98558,8, significando que se X6 mudar de 70 (+1) para 60 (-1), o valor de Y2 diminui. Como o processo requer a minimização da variável Y2 (carga térmica no refervedor da coluna B3), foi escolhido X6 como 60 kmol/h.

Seguindo raciocínio semelhante ao descrito acima, o valor escolhido para X7 foi 25 (coluna B2 com 25 estágios) e para X9 foi 20 (coluna B2 alimentada no estágio 20).

4.3.1.3 Terceira etapa - Delineamento PB12

Nesta etapa somente foram analisados os LI que ainda possuíam mais de 4 variáveis independentes significativas, realizando delineamentos PB para reduzir o número de variáveis e, assim, viabilizar a construção de um DCCR, o qual permitiria construir um modelo de predição e superfícies de resposta (estes delineamentos são apresentados no item 4.3.2).

As faixas de operação das variáveis independentes X_i são apresentadas na Tabela 26.

Foi possível eliminar uma grande quantidade de variáveis, mantendo-se apenas aquelas que por análise de processo poderiam ser significativas, conforme descritas a seguir:

- X5 (vazão molar de destilado da coluna B2): variável importante que afeta diretamente a pureza de etanol purificado, assim como as porcentagens de recuperação.

- X12 (fração mássica de etanol na alimentação): esta variável influencia praticamente todo o processo. A quantidade de carga térmica nos refeedores, a pureza de etanol obtido e a dificuldade atingir elevada porcentagem de recuperação são dependes de X12.

- X13 (vazão mássica de LI/vazão mássica da alimentação): esta variável é uma das mais importantes em um processo de destilação extrativa, influenciando, principalmente, a pureza e a recuperação do etanol, que por consequência, afeta às demais variáveis do processo.

Triagem dos fatores: tendo definido o tipo de delineamento, foram realizadas as simulações para posterior análise estatística, os efeitos das variáveis são apresentados na Tabela 27.

Repetindo o procedimento da primeira e da segunda etapa, foram eliminadas outras variáveis, conforme Tabela 27. A variável X1 apesar de estar influenciando as variáveis Y1 e Y2, foi descartada, já que estas foram maximizadas mantendo X1 constante em 350 K.

Tabela 26 - Faixa estudada na terceira etapa - Delineamentos PB16 e PB12

Nível	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	Var. Indep.	Delineamento
[emim][Cl]															
-1	295	350	1,8	1,8	330	60	33	12	26	6	6	0,89	0,100	5	PB12
0	322		1,9		335							0,91	0,535		
+1	350		2,0		340							0,93	0,970		
[bmim][mSO4]															
-1	295	350	2,0	2,0	330	60	33	12	20	11	6	0,89	0,164	5	PB12
0	322				335	65						0,91	0,332		
+1	350				340	70						0,93	0,500		
[bmim][OAc]															
-1	295	295	2,0	2,0	330	60	33	18	20	6	6	0,89	0,090	5	PB12
0	322				335	65						0,91	0,295		
+1	350				340	70						0,93	0,500		
[bmim][N(CN)2]															
-1	295	350	2,0	1,8	330	60	33	18	26	2	2	0,89	0,074	7	PB12
0	322			1,9	335	65				4		0,91	0,212		
+1	350			2,0	340	70				6		0,93	0,350		
[hmim][Cl]															
-1	295	350	2,0	2,0	330	60	33	15	28	11	3	0,89	0,024	5	PB12
0	322				335	65						0,91	0,062		
+1	350				340	70						0,93	0,100		

Tabela 27 – Efeitos obtidos na terceira etapa - Delineamentos PB12

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Eliminar variável?	Variável definida em
[emim][Cl]									
Media	2453419,1	2453419,1	4906838,2	0,9766	0,5706	95,20	54,38	Não	--
X1	-726384,2	-726384,2	-1452768,4	0,0003	0,0896	0,07	-2,50	Não	--
X3	-10906,1	-10906,1	-21812,2	-0,0030	0,0590	-0,69	-4,90	Sim	2,0
X5	319105,6	319105,6	638211,2	0,0045	0,1491	3,80	13,20	Não	--
X12	-462144,2	-462144,2	-924288,5	0,0171	-0,1086	0,66	24,77	Não	--
X13	245015,3	245015,3	490030,5	0,0350	0,5110	8,32	30,55	Não	--
[bmim][mSO4]									
Media	2734524	632994	3367518	0,9722	0,4760	94,10	58,14	Não	--
X1	-540534	-70244	-610778	0,0011	0,1063	0,24	1,24	Sim	330
X5	-371659	234310	-137349	0,0063	0,1788	4,31	14,39	Não	--
X6	461524	171128	632653	0,0081	0,0796	1,93	17,95	Não	--
X12	106263	138552	244815	0,0305	0,1457	3,88	40,53	Não	--
X13	-326	-178855	-179182	0,0119	0,2413	2,74	9,16	Não	--
[bmim][OAc]									
Media	2567747,0	642360,2	3210107,2	0,9687	0,4222	93,06	51,82	Não	--
X1	-660539,6	-32703,9	-693243,5	-0,0068	0,0100	-1,10	-4,83	Sim	330
X5	-95353,3	57095,7	-38257,6	0,0101	0,2037	4,64	15,18	Não	--
X6	213694,6	129522,6	343217,2	0,0014	0,0625	0,82	13,04	Não	--
X12	-291584,1	101735,0	-189849,1	0,0151	-0,0321	0,67	24,04	Não	--
X13	374107,0	35187,7	409294,7	0,0174	0,2898	4,50	18,03	Não	--
[bmim][N(CN)2]									
Media	2512103,2	613569,3	3125672,5	0,9576	0,2829	90,71	40,75	Não	--
X1	-771714,0	-82113,3	-853827,3	-0,0052	-0,0255	-1,29	-8,25	Sim	330
X4	236043,3	114679,5	350722,8	0,0052	0,0070	1,24	7,95	Sim	2,0
X5	-43861,8	129584,3	85722,5	0,0050	0,1071	3,92	13,50	Não	--
X6	221373,8	206504,8	427878,6	0,0053	0,0586	1,32	15,12	Não	--
X10	-215470,4	-113569,7	-329040,1	-0,0027	0,0291	-0,71	-3,51	Sim	4
X12	-434963,9	169935,5	-265028,4	0,0127	-0,1023	-0,27	13,42	Não	--
X13	235673,4	115181,0	350854,4	0,0227	0,1946	5,23	20,70	Não	--
[hmim][Cl]									
Media	2487584,6	566825,4	3054410,0	0,9454	0,1962	87,95	29,89	Não	--
X1	-703099,5	-21995,7	-725095,1	-0,0003	0,0155	-0,04	1,08	Sim	330
X5	-89202,6	26612,7	-62589,9	0,0001	0,0827	2,66	7,91	Não	--
X6	167223,9	105610,7	272834,6	0,0003	0,0537	0,06	9,67	Sim	65
X12	-473710,8	79897,4	-393813,4	0,0111	-0,0433	-0,66	7,96	Não	--
X13	223319,0	57815,3	281134,3	0,0117	0,1036	2,57	11,85	Não	--

*Valores em cinza claro considerados significativos. P-valor<0,1

4.3.2 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Baseado nos resultados anteriores, o número de variáveis independentes para cada líquido iônico foi reduzido significativamente de treze (delineamentos PB) para quatro (DCCR).

A redução de variáveis X_i permitiu gerar um modelo de predição que relacionasse Y_i com X_i por meio de uma expressão matemática, a qual foi avaliada com análises estatísticas. O procedimento empregado, bem como os resultados obtidos para cada LI serão apresentados a seguir:

4.3.2.1 [bmim][Cl]

O [bmim][Cl] foi um dos LI que ao final da segunda etapa (item 4.3.1), resultou que apenas 4 das 13 variáveis X_i eram significativas no processo, possibilitando a realização de um DCCR. Assim, foi realizado um fatorial completo 2^4 , incluindo 8 pontos axiais e um ponto central, totalizando 25 simulações. A Tabela 28 apresenta os valores utilizados no delineamento e a Tabela 29 as respostas (valores de Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Y_7) obtidas em cada uma das simulações.

Tabela 28 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][Cl]

Variáveis Independentes			-2	-1	0	1	2
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5	326	332	338	344	350
	B3	X6	55	60	65	70	75
Fração Mássica de Etanol na Alimentação		X12	0,89	0,9	0,91	0,92	0,93
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação		X13	1	1,5	2	2,5	3

Analisando os resultados das simulações e destacando duas das variáveis mais relevantes: Y_3 (soma dos requerimentos térmicos das colunas B2 e B3) e Y_4 (pureza do etanol obtido), observou-se que:

- O valor mínimo para Y_3 foi obtido no ensaio 22.
- Y_4 varia desde 0,979 (ensaio 18) até 0,999 (ensaio 13, 15, 17 e 22).

As condições empregadas no ensaio 22 (todas as variáveis no ponto central, exceto X12 que estava no ponto máximo da faixa analisada), demonstraram-se importantes para o processo, ao conseguir obter etanol com máxima pureza, empregando a mínima quantidade de calor nas colunas.

Além disso, verificou-se que muitos ensaios atingiram a máxima recuperação do etanol (valores de Y6 de 100%), permitindo afirmar a faixa de estudos escolhida foi capaz de satisfazer os requerimentos do processo: alta pureza e recuperação de etanol e baixa quantidade de energia.

Com os resultados das simulações (Tabela 29), foi realizada a análise estatística, obtiveram-se os coeficientes de regressão e o *p-valor* para cada uma das variáveis. Após a avaliação dos efeitos, foi avaliada a possibilidade de gerar o modelo de predição de cada uma das variáveis dependentes (Y_i) em função das variáveis independentes restantes, que no caso do [bmim][Cl] foram X5, X6, X12 e X13.

Os modelos obtidos com a análise estatística com um nível de significância de 90% são reportados na Tabela 30. Apresentando o modelo, e a análise ANOVA (R^2 e Teste F).

Com a análise da Tabela 30, foram definidos que modelos de predição eram ou não significativos (neste caso todos os modelos construídos puderam ser considerados significativos); seguindo o raciocínio de que um modelo era significativo se o valor de R^2 era um valor aceitável para o processo (aprox > 70% devido a que o sistema esta representando modelos altamente não lineares) e além disso, superar a prova do teste F; $F_{Calculado} > F_{Tabelado}$. As curvas de nível são apresentadas na Figura 27.

Tabela 29 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][Cl]

Ensaio	X5	X6	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	332	60	0,9	1,5	2930574,53	770853,822	3701428,35	0,996	0,570	99,88	59,27
2	344	60	0,9	1,5	3072734,38	794417,675	3867152,06	0,983	0,308	100,00	52,11
3	332	70	0,9	1,5	2930371,55	914716,942	3845088,49	0,996	0,368	99,88	63,34
4	344	70	0,9	1,5	2954400,08	917234,163	3871634,24	0,994	0,340	100,00	62,34
5	332	60	0,92	1,5	2851614,19	822001,063	3673615,25	0,997	0,261	98,31	58,43
6	344	60	0,92	1,5	3015842,57	800969,812	3816812,38	0,990	0,175	100,00	54,24
7	332	70	0,92	1,5	2851345,73	961619,529	3812965,26	0,997	0,195	98,31	62,33
8	344	70	0,92	1,5	3015483,94	930762,839	3946246,78	0,990	0,141	100,00	57,61
9	332	60	0,9	2,5	3432199,05	793576,815	4225775,87	0,996	0,214	100,00	46,56
10	344	60	0,9	2,5	3587195,13	781241,173	4368436,3	0,983	0,139	100,00	39,19
11	332	70	0,9	2,5	3431918,77	925823,994	4357742,76	0,996	0,172	100,00	50,07
12	344	70	0,9	2,5	3586858,8	905840,394	4492699,19	0,983	0,117	100,00	42,13
13	332	60	0,92	2,5	3375700,9	797191,553	4172892,45	0,999	0,125	99,00	45,13
14	344	60	0,92	2,5	3535531,7	746948,494	4282480,19	0,990	0,086	100,00	38,47
15	332	70	0,92	2,5	3375395,49	922708,755	4298104,25	0,999	0,106	99,01	48,64
16	344	70	0,92	2,5	3535150,65	858395,373	4393546,02	0,990	0,075	100,00	41,49
17	326	65	0,91	2	3101886,04	898164,719	4000050,76	0,999	0,240	97,96	54,41
18	350	65	0,91	2	3431108,12	843066,373	4274174,49	0,979	0,113	100,00	42,69
19	338	55	0,91	2	3276213,97	730876,164	4007090,13	0,993	0,223	100,00	48,20
20	338	75	0,91	2	3275580,49	993476,83	4269057,32	0,993	0,143	100,00	55,16
21	338	65	0,89	2	3222831,84	864846,134	4087677,97	0,986	0,283	100,00	49,99
22	338	65	0,93	2	2277802,47	846207,574	3124010,04	0,999	0,107	99,75	53,18
23	338	65	0,91	1	2798905,58	832369,209	3631274,79	0,988	0,391	98,80	63,87
24	338	65	0,91	3	3789454,67	814331,13	4603785,8	0,993	0,093	100,00	38,58
25	338	65	0,91	2	3276283	863877,828	4140160,83	0,993	0,174	100,00	51,93

Tabela 30 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [bmim][Cl]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R^2)	Teste F	
			$F_{\text{Calculado}}$	F_{Tabelado}
$Y_1 [cal/s]$	$= 3322304 + 74272 * X_5 - 94177 * X_{12} - 130218 * X_{12}^2 + 259112 * X_{13}$	89,3	41,58	$F_{4;20;0,01} = 2,25$
$Y_2 [cal/s]$	$= 862766,7 - 11786,6 * X_5 + 64796 * X_6 - 9038,6 * X_{13} - 9902 * X_{13}^2 - 10012,9 * X_5 * X_{12} - 7566,8 * X_5 * X_{13} - 12460,6 * X_{12} * X_{13}$	98,6	238,99	$F_{7;17;0,01} = 3,93$
$Y_3 [cal/s]$	$= 4175170 - 94193 * X_{12} - 129807 * X_{12}^2 + 250073 * X_{13}$	78,90	31,08	$F_{3;21;0,01} = 4,87$
Y_4	$= 0,9920 - 0,0048 * X_5 + 0,0020 * X_{12}$	78,58	45,04	$F_{2;22;0,01} = 5,72$
Y_5	$= 0,2063 - 0,0368 * X_5 - 0,0219 * X_6 - 0,0590 * X_{12} - 0,0799 * X_{13} + 0,0182 * X_5 * X_7 + 0,0351 * X_{12} * X_{13}$	88,59	32,06	$F_{6;18;0,01} = 2,13$
$Y_6 [\%]$	$= 99,829 + 0,403 * X_5 - 0,202 * X_5^2 - 0,233 * X_{12} + 0,167 * X_{13} + 0,320 * X_5 * X_{12}$	81,21	21,75	$F_{5;19;0,01} = 4,17$
$Y_7 [\%]$	$= 51,175 - 2,901 * X_5 + 2,019 * X_6 - 7,022 * X_{13}$	95,97	166,78	$F_{3;21;0,01} = 2,36$

Analisando os modelos obtidos para Y_1 , pode-se concluir que existe uma boa concordância entre os resultados da simulação e os previsto pelo modelo. Como o modelo foi significativo, as superfícies de resposta e curvas de nível puderam ser geradas (Figura 27), alguns espaços na figura não apresentam curvas de nível, devido a duas possibilidades: que as variáveis independentes relacionadas X_i - X_i não foram significativas sobre a variável dependente Y_i ou que o modelo de predição que

relaciona X_i - X_i com Y_i não foi significativo, nestes casos o espaço nas figuras de superfície de nível estará sinalizada com X_i 's NS (variáveis X_i não significativas sobre Y_i) ou MNS (Modelo não significativo).

Analisando as curva de nível, observou-se que, para minimizar o valor de Y_2 , as variáveis X_5 , X_{12} e X_{13} devem estar nos valores máximos e X_6 deve estar no valor mínimo. Porém, algumas variáveis, quando analisadas em conjunto, podem influenciar Y_2 , conforme pode ser observado na Figura 27. Nas Figuras 27, pode-se verificar, por exemplo, que valores mínimos simultâneos de X_5 (325) e X_{12} (0,89) também tendem à diminuição de Y_2 , fenômeno que se repete com as variáveis X_{12} (0,89) e X_{13} (1,0). Isto é consequência de que no modelo os valores das interações X_5 - X_{12} , X_5 - X_{13} e X_{12} - X_{13} foram significativos.

Embora muitas variáveis pudessem influenciar separadamente as respostas Y_1 e Y_2 , a variável Y_3 , que representa a (soma de Y_1 e Y_2), depende apenas de X_{12} e X_{13} , indicando que nem todas as variáveis que afetam significativamente Y_1 e Y_2 , irá afetar Y_3 .

E conclui-se que Y_3 consegue o valor mínimo quando: X_{12} (fração mássica de alimentação) encontra-se próximo dos valores extremos da faixa estudada e X_{13} (razão mássica de LI/alimentação) está no seu valor mínimo.

A variável Y_4 (pureza do etanol purificado) não foi influenciada significativamente pela variável X_{13} , que é de grande importância em processos de destilação extrativa. Uma provável explicação para isto pode estar relacionada à pequena faixa de análise ($1 \leq X_{13} \leq 3$) escolhida.

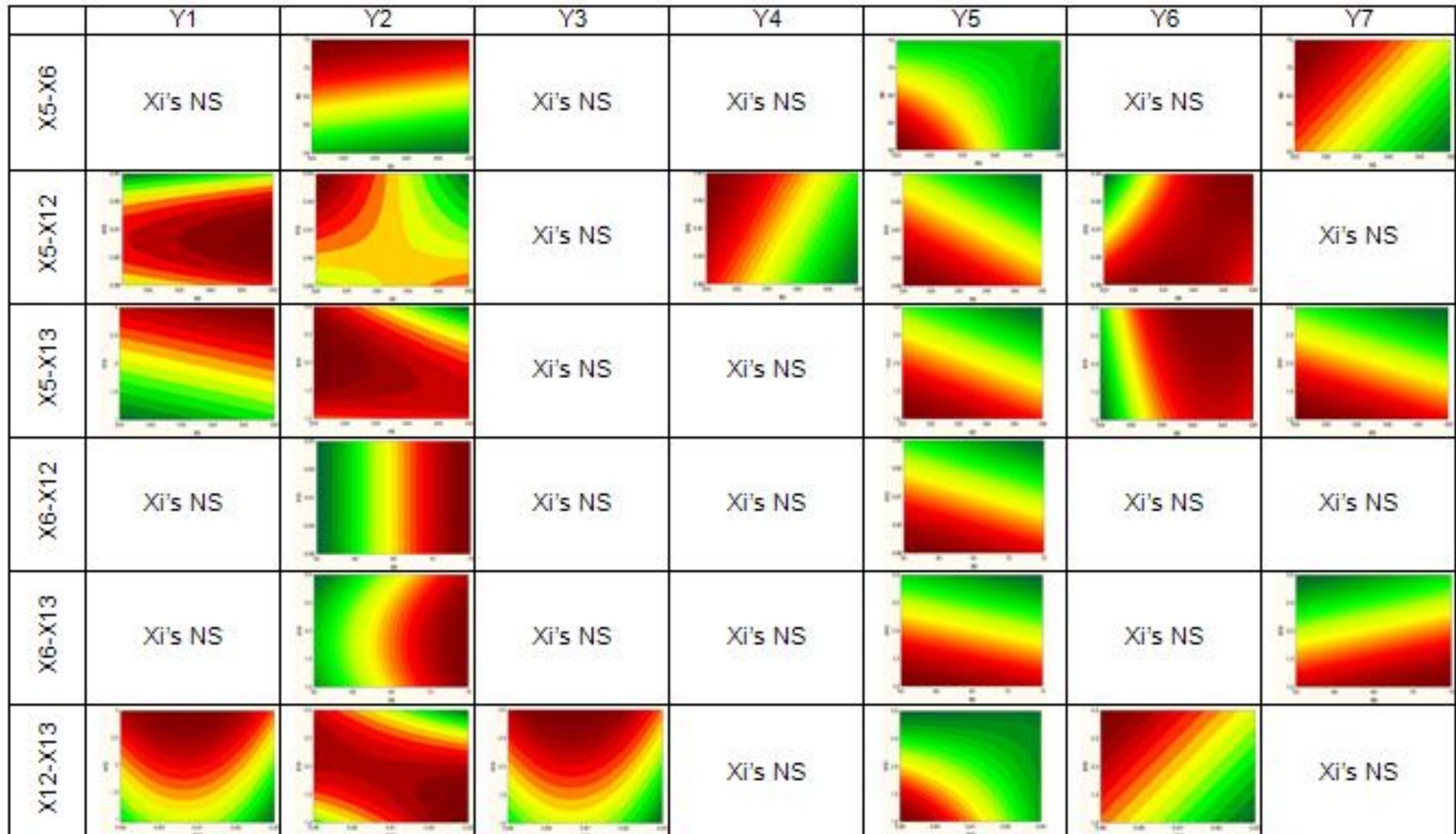


Figura 27- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][Cl] como solvente

Analisando as curvas de nível ficou evidenciado em que direção encontra-se o valor máximo de pureza de água obtida (Y5). Ao serem empregados valores de X5, X6, X12 e X13 de 325 kmol/hr, 55 kmol/hr, 0,89 e 1 respectivamente, Y5 aumenta. Este comportamento foi diferente ao das variáveis Y_i apresentadas anteriormente, onde a sua minimização ou maximização somente era possível com uma combinação de valores mínimos (-1) e máximos (+1) das variáveis X_i , sendo em alguns casos recomendável usar combinações com o ponto central (0).

Pelas curvas de nível geradas, verificou-se que é possível obter elevada porcentagens de recuperação de etanol (Y6). Além disso, a maximização depende das diferentes combinações das variáveis X_i , como, por exemplo, Y6 é maximizada quando X5 e X12 têm valores de 350 kmol/hr e 0,93, respectivamente, ou quando são de 340 kmol/hr e 0,89.

Analisando a Figura 27, observou-se que maiores valores de Y7 foram atingidos quando X6 está em valores próximo ao máximo (75) e quando X5 e X13 encontram-se nos valores 325 kmol/hr e 1, respectivamente.

A análise das curvas de contorno apresentadas na Figura 27 deve ser estritamente qualitativa. Para uma análise quantitativa, deve-se utilizar os modelos preditivos apresentados anteriormente. De forma semelhante, isto se aplica às demais curvas de contorno apresentadas nas Figuras 28 à 34.

As análises realizadas para o LI [bmim][Cl] no item 4.3.2.1., foram analogamente repetidas para os demais LI, a fim de se determinar a influência que cada uma das variáveis X_i exercia sobre as Y_i . Porém, para simplificar o grande volume de dados, não serão apresentadas as superfícies de resposta, e curvas de nível.

4.3.2.2 [emim][Cl]

A partir dos delineamentos PB elaborados para o LI [emim][Cl], as variáveis X_i significativas no processo foram X1, X5, X12 e X13. Note-se que as variáveis foram

diferentes às usadas no LI anterior ([bmim][Cl]), sendo a variável X6 substituída pela variável X1 para este novo LI analisado.

Determinada as 4 variáveis, foi realizado um DCCR. A faixa de valores para cada uma das Xi e a matriz de planejamento com os resultados de cada ensaio estão apresentados nas Tabela 31 e 32, respectivamente.

Tabela 31 – Faixa estudada no DCCR para [emim][Cl]

Variáveis Independentes		-2	-1	0	1	2
Temperatura da corrente 2 [K]	X1	295	309	322	336	350
Vazão molar do destilado da coluna B2 [kmol/hr]	X5	330,0	332,5	335,0	337,5	340,0
Fração Mássica de Etanol na Alimentação	X12	0,89	0,9	0,91	0,92	0,93
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação	X13	0,100	0,317	0,535	0,752	0,970

A quantidade de [emim][Cl] de $0,100 \leq X13 \leq 0,970$ utilizada para atingir elevado grau de pureza do etanol (0,996) foi menor ao usado com o [bmim][Cl], o qual empregou valores de $1 \leq X13 \leq 3$, indicando que o [emim][Cl] foi mais eficiente na separação da mistura etanol/água.

De acordo com a Tabela 32, verificou-se que foi possível obter etanol acima do ponto azeotrópico e com alta porcentagem de recuperação, conforme pode ser observado nos ensaios 13, 14, 15, 16 e 24.

Os ensaios 15, 16 e 24 (Tabela 32) apresentaram uma elevada recuperação de água e com mínima contaminação da mesma. Isto é favorável ambientalmente, pois permite que a água seja reaproveitada no processo, ou mesmo que ela possa sair como um efluente que dispensa processos de descontaminação, podendo assim, reduzir custos.

Analisando todos os ensaios, pode-se dizer que o 24 foi o que se apresentou mais favorável, reunindo exatamente a situação na qual se quer chegar com a

otimização: elevada pureza de etanol e água, assim como altas porcentagens de recuperação. Isto em conjunto, favorece a finalidade principal do processo, que é a obtenção de etanol anidro, sem causar danos ao meio ambiente.

A análise dos efeitos que cada variável X_i apresentou sobre as respostas Y_i , está apresentada na análise Figura 32. A partir desta figura, pode-se observar que:

- As variáveis $X1(Q)$, $X5(Q)$ e as interações binárias que envolvem a variável $X1(L)$ não foram significativas para nenhuma das Y_i analisadas. $X12(L)$ e $X13(L)$ influenciaram significativamente todas as sete respostas Y_i .

Na Tabela 33, todos os modelos foram preditivos, visto que apresentaram valores de F calculado maiores que de $F_{Tabelado}$. Com relação ao valor de R^2 , pode-se afirmar que os modelos foram significativos, devido os valores encontrarem-se entre 88,63% - 99,70%, valores aceitáveis para o processo estudado.

Comprovado que os modelos foram significativos foram geradas as curvas de nível, apresentadas na Figura 28.

Analisando as curvas de nível conclui-se que: Para minimizar a carga térmica requerida no refulvador da coluna B2 ($Y1$), deve se usadas vazões molares no refulvador ($X5$) próximas à mínima estudada aqui (326 kmol/h), combinado com valores máximos da fração mássica de etanol na alimentação (0,93) e valores mínimos da relação LI/alimentação.

A minimização da soma das cargas térmicas foi encontrada em situações que a relação LI/alimentação era mínima. Para conseguir altas purificações de etanol requer-se altos valores da vazão de destilado ($X5$) e mínimas da composição de etanol na alimentação do processo.

Alta pureza de água purificada foi atingidas com valores mínimos e máximos da vazão de destilado na coluna B2 e B3, respectivamente, valores mínimos de água na alimentação em conjunto com mínimas relações LI/alimentação.

Tabela 32 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [emim][Cl]

Ensaio	X1	X5	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	309	332,5	0,90	0,317	2551262,52	2551262,52	5102525,04	0,970	0,424	93,67	41,90
2	336	332,5	0,90	0,317	2458584,84	2458584,84	4917169,68	0,970	0,423	93,66	41,85
3	309	337,5	0,90	0,317	2600891,25	2600891,25	5201782,50	0,970	0,512	95,05	46,75
4	336	337,5	0,90	0,317	2508199,09	2508199,09	5016398,18	0,970	0,511	95,04	46,71
5	309	332,5	0,92	0,317	2594609,65	2594609,65	5189219,30	0,975	0,392	93,24	50,16
6	336	332,5	0,92	0,317	2503124,73	2503124,73	5006249,46	0,975	0,392	93,24	50,14
7	309	337,5	0,92	0,317	2673262,84	2673262,84	5346525,68	0,980	0,564	95,85	61,86
8	336	337,5	0,92	0,317	2581775,57	2581775,57	5163551,14	0,980	0,564	95,84	61,85
9	309	332,5	0,90	0,752	2613896,04	2613896,04	5227792,08	0,995	0,978	99,84	63,59
10	336	332,5	0,90	0,752	2521191,61	2521191,61	5042383,22	0,995	0,977	99,84	63,58
11	309	337,5	0,90	0,752	2663234,69	2663234,69	5326469,38	0,990	1,000	100,00	64,16
12	336	337,5	0,90	0,752	2570539,54	2570539,54	5141079,08	0,990	1,000	100,00	64,16
13	309	332,5	0,92	0,752	2627957,75	2627957,75	5255915,50	0,996	0,787	98,29	72,83
14	336	332,5	0,92	0,752	2536469,45	2536469,45	5072938,90	0,996	0,787	98,29	72,83
15	309	337,5	0,92	0,752	2707024,21	2707024,21	5414048,42	0,996	0,976	99,83	79,77
16	336	337,5	0,92	0,752	2615538,63	2615538,63	5231077,26	0,996	0,976	99,83	79,77
17	298	335,0	0,91	0,535	2671151,96	2671151,96	5342303,92	0,988	0,737	97,78	62,68
18	350	335,0	0,91	0,535	2488602,22	2488602,22	4977204,44	0,988	0,736	97,78	62,66
19	322	330,0	0,91	0,535	2518644,30	2518644,30	5037288,60	0,987	0,592	96,16	56,27
20	322	340,0	0,91	0,535	2658923,01	2658923,01	5317846,02	0,989	0,948	99,62	69,94
21	322	335,0	0,89	0,535	2548694,66	2548694,66	5097389,32	0,985	0,869	98,98	54,97
22	322	335,0	0,93	0,535	2650880,49	2650880,49	5301760,98	0,994	0,719	97,64	80,00
23	322	335,0	0,91	0,100	2526861,16	2526861,16	5053722,32	0,948	0,185	88,57	26,26
24	322	335,0	0,91	0,970	2646778,78	2646778,78	5293557,56	0,997	1,000	100,00	71,44
25	322	335,0	0,91	0,535	2582302,86	2582302,86	5164605,72	0,988	0,736	97,78	62,67

Tabela 33 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [emim][Cl]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R^2)	Teste F	
			$F_{\text{Calculado}}$	F_{Tabelado}
$Y_1 [cal/s]$	$= 2590170 - 40326 * X_1 + 27493 * X_5 + 17604 * X_{12} + 31576 * X_{13} + 15729 * X_5 * X_{12} - 15598 * X_{12} * X_{13}$	88,63	23,39	$F_{6;18;0,01} = 2,13$
$Y_2 [cal/s]$	$= 566292 + 4654 * X_5 + 17352 * X_{12} + 22016 * X_{13} - 11971 * X_{13}^2 - 6725 * X_5 * X_{13} - 9138 * X_{12} * X_{13}$	95,95	71,08	$F_{6;18;0,01} = 2,13$
$Y_3 [cal/s]$	$= 3144970 - 80251 * X_1 + 64295 * X_5 + 69913 * X_{12} + 107186 * X_{13} + 32430 * X_5 * X_{12} - 30177 * X_5 * X_{13} - 49473 * X_{12} * X_{13}$	92,55	30,17	$F_{7;17;0,01} = 2,10$
Y_4	$= 0,9883 + 0,0051 * X_{12} + 0,0217 * X_{13} - 0,0079 * X_{13}^2 + 0,0025 * X_5 * X_{12} - 0,0023 * X_5 * X_{13} - 0,0022 * X_{12} * X_{13}$	99,26	404,66	$F_{6;18;0,01} = 2,13$
Y_5	$= 0,7526 + 0,1379 * X_5 - 0,0573 * X_{12} + 0,4438 * X_{13} - 0,0857 * X_{13}^2 + 0,0625 * X_5 * X_{12} - 0,0589 * X_{12} * X_{13}$	98,74	236,26	$F_{6;18;0,01} = 2,13$
$Y_6 [\%]$	$= 97,917 + 1,524 * X_5 - 0,447 * X_{12} + 5,262 * X_{13} - 1,842 * X_{13}^2 + 0,650 * X_5 * X_{12} - 0,569 * X_5 * X_{13} - 0,523 * X_{12} * X_{13}$	99,39	395,42	$F_{7;17;0,01} = 2,10$
$Y_7 [\%]$	$= 62,624 + 6,290 * X_5 + 12,212 * X_{12} + 2,291 * X_{12}^2 + 20,819 * X_{13} - 7,024 * X_{13}^2 + 3,303 * X_5 * X_{12} - 2,262 * X_5 * X_{13}$	99,70	831,97	$F_{7;17;0,01} = 2,10$

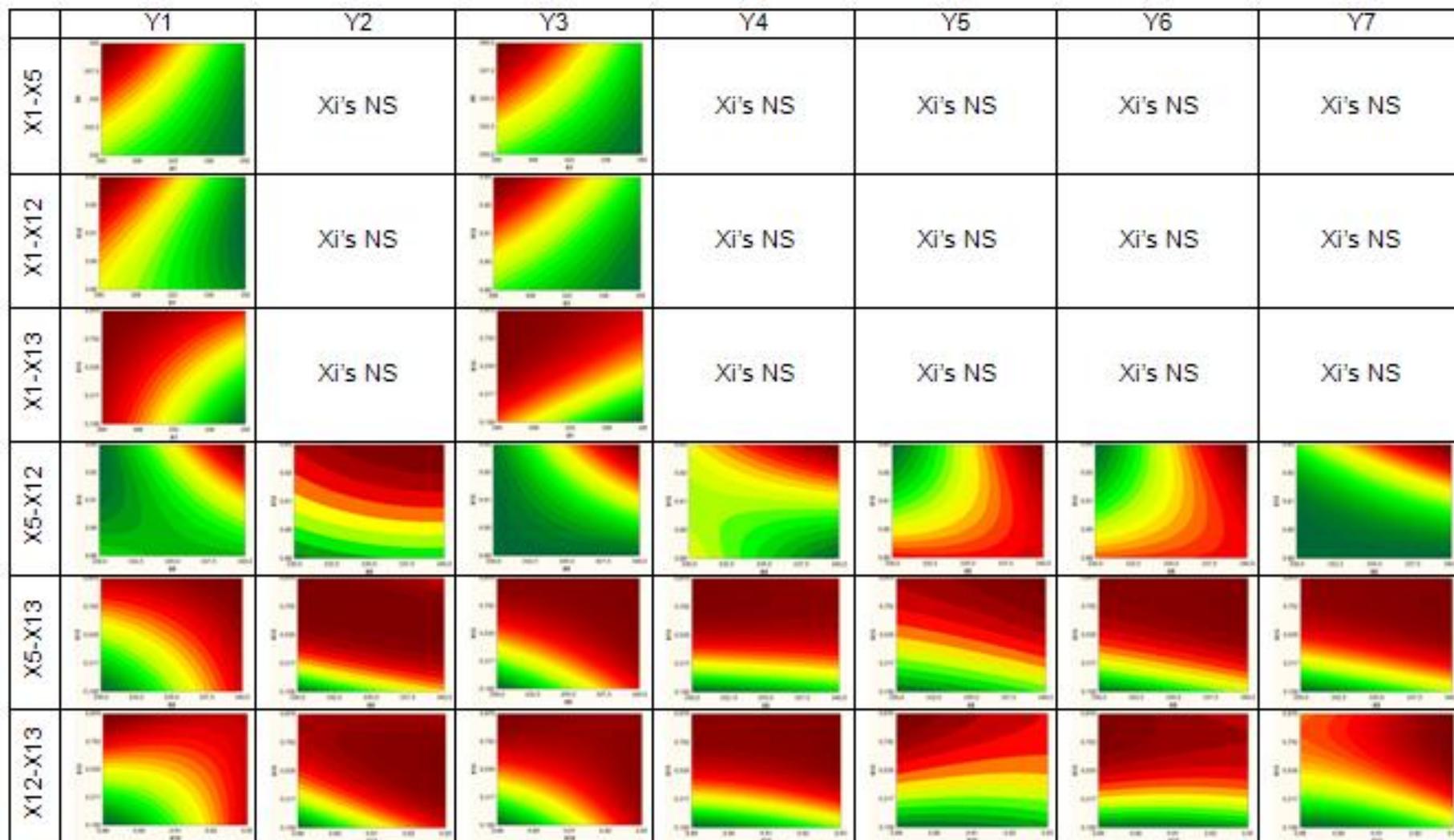


Figura 28- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [emim][Cl] como solvente

A máxima recuperação de etanol depende de altas vazões de destilado da coluna B2 e baixas composições de etanol na alimentação e altas quantidade de LI que ingressou ao sistema. A recuperação de água depende das vazões de destilado das colunas B2 e B3 e da quantidade de LI que ingressou ao sistema. Estes valores devem ser mínimos, máximo e mínimo, respectivamente, para que a recuperação seja alta.

4.3.2.3 [bmim][mSO4]

Analogamente aos resultados anteriormente apresentados, a Tabela 34 apresenta as faixas empregadas neste ultimo delineamento e a Tabela 35 a matriz de planejamento obtida.

Tabela 34 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][mSO4]

Variáveis Independentes			-2	-1	0	1	2
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5	330	332,5	335	337,5	340
	B3	X6	60	62,5	65	67,5	70
Fração Mássica de Etanol na Alimentação		X12	0,89	0,90	0,91	0,92	0,93
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação		X13	0,164	0,248	0,332	0,416	0,500

Tendo como base a matriz de planejamento, realizaram-se as análises estatísticas, que geraram os modelos de predição (Tabela 36). Destes modelos, observou-se que a carga térmica no refeedor da coluna B2 (Y1), não foi afetada por nenhuma das variáveis Xi estudadas. Fenômeno semelhante foi encontrado para a variável Y3, que embora seja a soma de Y1 e Y2 e Y2 sim, depende de algumas Xi, seu efeito sobre Y3, não foi significativo. Assim, pode-se afirmar que a variável Y3 foi mais afetada por Y1 do que por Y2, devido possivelmente pela diferença de suas magnitudes, haja visto que Y1 possui valores da ordem 10^6 cal/s, enquanto que Y2 é da ordem de 10^5 cal/s.

Todas as variáveis de pureza e porcentagens de recuperação (Y4, Y5, Y6 e Y7), foram influenciadas pelas variáveis X5(L), X6(L), X12(L), X12(Q), X13(L) e as interações X5(L)-X12(L) e X6(L)-X12(L) (Tabela 36).

Tabela 35 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][mSO4]

Ensaio	X5	X6	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	332,5	62,5	0,9	0,248	2582842,1	516054,1	3098896,2	0,953	0,254	89,81	31,10
2	337,5	62,5	0,9	0,248	2621907,9	522733,0	3144640,9	0,953	0,309	91,12	35,68
3	332,5	67,5	0,9	0,248	2582958,5	561375,5	3144334,0	0,953	0,285	89,83	36,47
4	337,5	67,5	0,9	0,248	2622016,8	569440,2	3191457,0	0,953	0,340	91,13	41,06
5	332,5	62,5	0,92	0,248	2478089,9	520459,1	2998549,0	0,956	0,210	88,84	33,91
6	337,5	62,5	0,92	0,248	2473769,8	588890,0	3062659,8	0,962	0,320	91,46	45,78
7	332,5	67,5	0,92	0,248	2433451,2	629013,9	3062465,1	0,962	0,293	90,14	46,60
8	337,5	67,5	0,92	0,248	3622478,1	686362,2	4308840,3	0,983	0,664	96,43	75,64
9	332,5	62,5	0,9	0,416	2574520,3	542405,4	3116925,7	0,964	0,361	92,18	39,47
10	337,5	62,5	0,9	0,416	2609858,8	554699,9	3164558,7	0,964	0,432	93,50	44,12
11	332,5	67,5	0,9	0,416	2571630,8	593461,7	3165092,5	0,964	0,391	92,20	44,88
12	337,5	67,5	0,9	0,416	2587334,5	630377,3	3217711,8	0,966	0,489	93,99	51,24
13	332,5	62,5	0,92	0,416	2446983,7	600240,9	3047224,6	0,970	0,345	91,92	48,15
14	337,5	62,5	0,92	0,416	3035499,6	685107,9	3720607,5	0,978	0,547	95,23	63,38
15	332,5	67,5	0,92	0,416	2550251,3	699972,8	3250224,1	0,979	0,492	94,04	64,56
16	337,5	67,5	0,92	0,416	2606229,8	714638,8	3320868,5	0,987	0,740	97,48	79,66
17	330	65	0,91	0,332	2559625,2	550940,3	3110565,5	0,960	0,267	89,83	37,35
18	340	65	0,91	0,332	2606311,2	638973,0	3245284,2	0,967	0,485	94,18	54,71
19	335	60	0,91	0,332	2598632,2	512266,3	3110898,5	0,960	0,290	91,12	36,51
20	335	70	0,91	0,332	2564917,1	679497,0	3244414,0	0,967	0,437	92,85	55,44
21	335	65	0,89	0,332	2597071,7	553597,9	3150669,5	0,958	0,385	92,31	38,82
22	335	65	0,93	0,332	2407494,4	502978,8	2910473,2	0,992	0,707	97,13	85,99
23	335	65	0,91	0,164	2608086,4	530048,5	3138134,8	0,949	0,224	88,72	32,88
24	335	65	0,91	0,5	2577241,5	641367,7	3218609,2	0,973	0,491	94,23	55,08
25	335	65	0,91	0,332	2573410,2	581212,1	3154622,3	0,961	0,334	91,38	43,52

Tabela 36 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [bmim][mSO4]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R^2)	Teste F	
			$F_{\text{Calculado}}$	F_{Tabelado}
$Y_2 [cal/s]$	$= 592244,6 + 38777,6 * X_5$ $+ 74042,8 * X_6$ $+ 44408,4 * X_{12}$ $+ 54101,3 * X_{13}$	70,00	11,67	$F_{4;20;0,01}$ =2,25
Y_4	$= 0,9623 + 0,0048 * X_5 + 0,0051$ $* X_6 + 0,0145 * X_{12}$ $+ 0,0062 * X_{12}^2$ $+ 0,0118 * X_{13}$ $+ 0,0052 * X_5 * X_{12}$ $+ 0,0053 * X_6 * X_{12}$	95,74	54,57	$F_{7;17;0,01}$ =2,10
Y_5	$= 0,3594 + 0,1371 * X_5 + 0,1010$ $* X_6 + 0,1160 * X_{12}$ $+ 0,0922 * X_{12}^2$ $+ 0,1379 * X_{13}$ $+ 0,0814 * X_5 * X_{12}$ $+ 0,0771 * X_6 * X_{12}$	93,50	34,96	$F_{7;17;0,01}$ =2,10
$Y_6[\%]$	$= 91,732 + 2,509 * X_5 + 1,218 * X_6$ $+ 1,783 * X_{12}$ $+ 1,479 * X_{12}^2$ $+ 2,732 * X_{13}$ $+ 1,240 * X_5 * X_{12}$ $+ 1,264 * X_6 * X_{12}$	95,02	46,30	$F_{7;17;0,01}$ =2,10
$Y_7[\%]$	$= 44,732 + 10,513 * X_5 + 11,366$ $* X_6 + 19,000 * X_{12}$ $+ 8,640 * X_{12}^2$ $+ 11,134 * X_{13}$ $+ 6,381 * X_5 * X_{12}$ $+ 6,494 * X_6 * X_{12}$	95,96	57,70	$F_{7;17;0,1}$ =2,10

Com os resultados da Tabela 36, verificou-se que todos os modelos de predição foram estatisticamente significativos, sendo aprovados no teste F, onde os valores de F calculado foram maiores do que os de F tabelado, para um nível de 90% de confiança. Os valores de R^2 foram considerados adequados para este estudo.

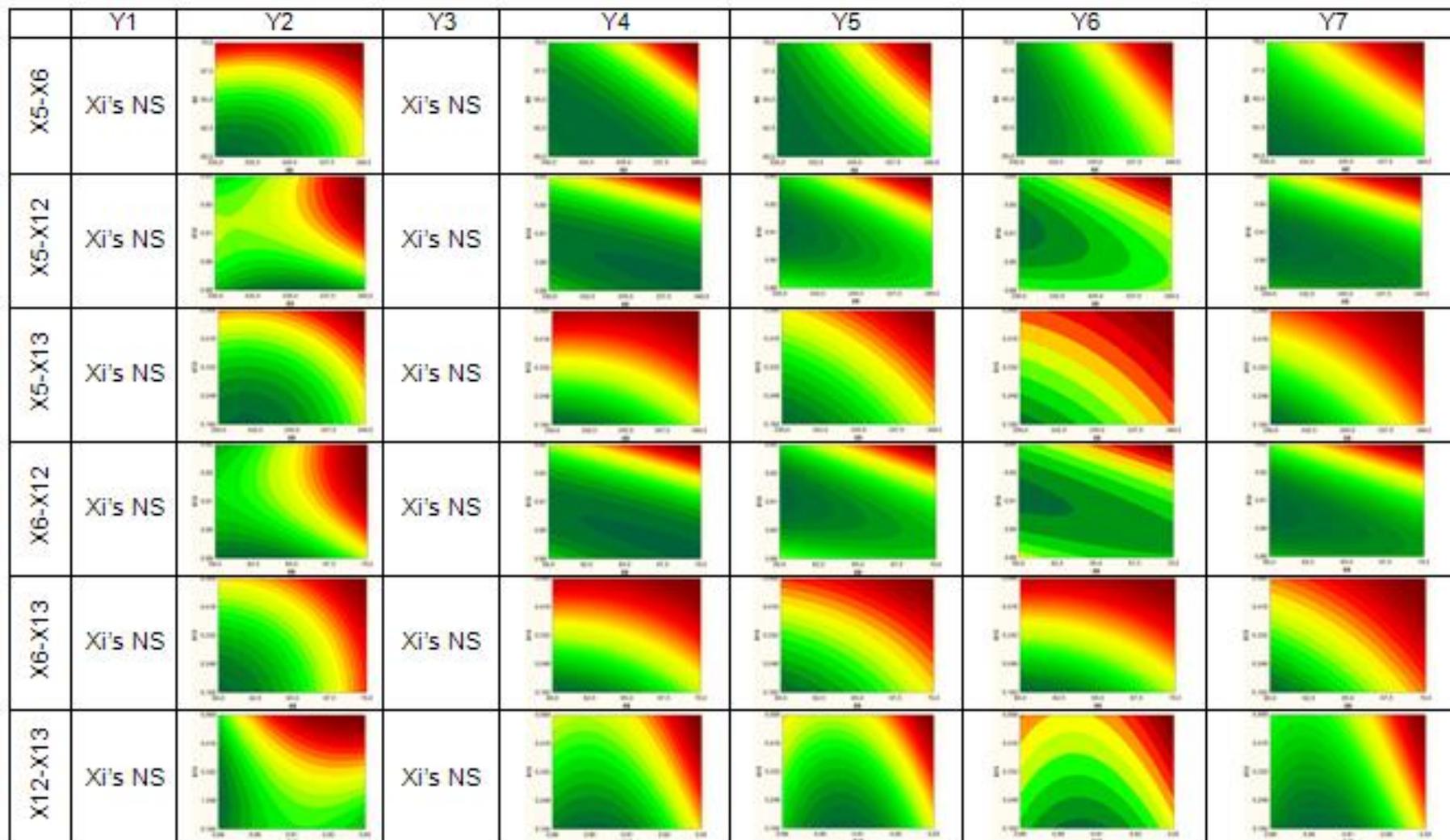


Figura 29- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][mSO4] como solvente

Como todos os modelos de predição foram significativos estatisticamente, se geraram as curvas de nível (Figura 29). Nestas aprecia-se o comportamento descrito pelos modelos e as condições nos quais as variáveis Y_i se maximizam ou minimizam segundo o requerido e explicado anteriormente

4.3.2.4 [emim][BF4]

A faixas estudadas para este LI (Tabela 37) e a matriz de planejamento construída (Tabela 38) são apresentados a continuação.

Tabela 37 – Faixa estudada no DCCR para [emim][BF4]

Variáveis Independentes			-2	-1	0	1	2
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5	330	332,5	335	337,5	340
	B3	X6	60	62,5	65	67,5	70
Fração Mássica de Etanol na Alimentação		X12	0,89	0,90	0,91	0,92	0,93
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação		X13	0,130	0,223	0,315	0,408	0,500

Depois de ter a realizado a matriz de planejamento com os resultados das 25 simulações que a compõem, foi realizada a análise estatístico, da qual se obteve os modelos preditivos (Tabela 39) para cada uma das Y_i requeridas. Avaliando os modelos encontrados (Figura 39) ficou evidenciado que todos os valores de R^2 foram superiores ao 90% e todos os valores F calculados superaram aos F tabelados, permitindo afirmar que os modelos foram significativos e podem ser empregados com fins preditivos. Todas as variáveis Y_i dependem das variáveis lineares X5, X6, X12 e X13, da variável quadrática X12 e das interações lineares de X5-X12 e X6-X12. As variáveis X_i de maior efeito sobre as Y_i , foram as lineares, sendo a fração mássica de etanol na alimentação (X12) e a relação mássica (LI/alimentação) as mais significativas.

Depois de gerados os modelos, foram construídas as curvas de nível (Figura 30), nas quais fica mais claro o efeito de cada variável X_i sobre as Y_i . E além disso, aprecia-se em que direção pode ser encontrados os máximos e mínimos de cada variável.

Tabela 38 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [emim][BF4]

Ensaio	X5	X6	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	332,5	62,5	0,90	0,2225	2793851,4	621837,8	3415689,2	0,959	0,311	91,19	35,84
2	337,5	62,5	0,90	0,2225	2835458,0	632636,4	3468094,4	0,959	0,375	92,50	40,46
3	332,5	67,5	0,90	0,2225	2794785,4	675140,5	3469925,9	0,959	0,342	91,20	41,23
4	337,5	67,5	0,90	0,2225	2851558,7	710650,3	3562209,1	0,959	0,407	92,56	45,98
5	332,5	62,5	0,92	0,2225	2832798,2	732075,7	3564873,9	0,962	0,264	90,27	40,13
6	337,5	62,5	0,92	0,2225	3046988,5	971212,6	4018201,0	0,968	0,386	92,84	51,72
7	332,5	67,5	0,92	0,2225	2980646,7	1015199,1	3995845,8	0,968	0,349	91,51	52,41
8	337,5	67,5	0,92	0,2225	3540120,1	1452293,6	4992413,7	0,979	0,590	95,70	71,26
9	332,5	62,5	0,90	0,4075	2836581,2	751288,0	3587869,2	0,972	0,470	94,19	46,38
10	337,5	62,5	0,90	0,4075	2926136,8	792846,8	3718983,6	0,972	0,562	95,56	51,21
11	332,5	67,5	0,90	0,4075	2864353,3	843795,8	3708149,2	0,972	0,500	94,24	51,92
12	337,5	67,5	0,90	0,4075	3043790,0	948242,9	3992032,8	0,973	0,614	95,95	57,94
13	332,5	62,5	0,92	0,4075	2993079,6	1026741,1	4019820,7	0,976	0,424	93,53	54,79
14	337,5	62,5	0,92	0,4075	3348096,3	1251663,4	4599759,8	0,980	0,590	96,01	65,95
15	332,5	67,5	0,92	0,4075	3229806,0	1336071,3	4565877,3	0,980	0,518	94,62	66,43
16	337,5	67,5	0,92	0,4075	4010756,8	1688704,3	5699461,1	0,987	0,767	97,86	80,98
17	330,0	65,0	0,91	0,3150	2789092,6	743154,7	3532247,3	0,967	0,340	91,55	43,97
18	340,0	65,0	0,91	0,3150	3192038,0	1053241,2	4245279,3	0,973	0,582	95,70	60,40
19	335,0	60,0	0,91	0,3150	2836513,7	703123,3	3539637,0	0,967	0,374	92,84	43,15
20	335,0	70,0	0,91	0,3150	3101840,1	1120014,3	4221854,4	0,973	0,516	94,34	60,95
21	335,0	65,0	0,89	0,3150	2839113,3	699666,8	3538780,1	0,965	0,485	94,16	44,57
22	335,0	65,0	0,93	0,3150	3978963,1	1896456,9	5875420,0	0,987	0,633	96,44	81,45
23	335,0	65,0	0,91	0,1300	2804634,8	593284,1	3397918,9	0,952	0,248	89,38	35,40
24	335,0	65,0	0,91	0,5000	3098965,3	1066236,4	4165201,7	0,979	0,592	95,84	60,95
25	335,0	65,0	0,91	0,3150	2928658,4	875967,4	3804625,8	0,969	0,426	93,25	50,69

Tabela 39 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Yi para o [emim][BF4]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R ²)	Teste F	
			F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Y1 [cal/s]	= 2953697,7 + 128453,9 * X5 + 93061,7 * X6 + 221478,2 * X12 + 110674,3 * X12 ² + 90210,6 * X13 + 54766,6 * X5 * X6 + 96391,2 * X5 * X12 + 86119,2 * X6 * X12 + 49123,6 * X12 * X13	95,16	32,80	F _{9;15;0,01} =2,09
Y2 [cal/s]	= 868007,5 + 86094,7 * X5 + 113482,4 * X6 + 245462,6 * X12 + 104223,2 * X12 ² + 115592,2 * X13 + 66342,0 * X5 * X12 + 70709,7 * X6 * X12	97,18	83,93	F _{7;17;0,01} =2,10
Y3 [cal/s]	= 3821705,2 + 214548,7 * X5 + 206544,1 * X6 + 466940,8 * X12 + 214897,5 * X12 ² + 205802,8 * X13 + 80595,8 * X5 * X6 + 162733,2 * X5 * X12 + 156828,9 * X6 * X12 + 76404,3 * X12 * X13	97,17	57,19	F _{9;15;0,01} =2,09
Y4	= 0,9698 + 0,0016 * X5 + 0,0017 * X6 + 0,0049 * X12 + 0,0016 * X12 ² + 0,0063 * X13 - 0,0011 * X13 ² + 0,0006 * X5 * X6 + 0,0016 * X5 * X12 + 0,0016 * X6 * X12	98,71	128,31	F _{9;15;0,01} =2,09
Y5	= 0,4379 + 0,0664 * X5 + 0,0413 * X6 + 0,0250 * X12 + 0,0298 * X12 ² + 0,0878 * X13 + 0,0141 * X5 * X6 + 0,0277 * X5 * X12 + 0,0259 * X6 * X12	98,04	100,43	F _{8;16;0,01} =2,09
Y6 [%]	= 93,243 + 1,106 * X5 + 0,439 * X6 + 0,396 * X12 + 0,506 * X12 ² + 1,547 * X13 + 0,172 * X5 * X6 + 0,421 * X5 * X12 + 0,408 * X6 * X12	97,63	82,68	F _{8;16;0,01} =2,09
Y7 [%]	= 50,523 + 4,552 * X5 + 4,887 * X6 + 7,768 * X12 + 3,044 * X12 ² + 6,154 * X13 + 2,245 * X5 * X12 + 0,208 * X6 * X12	97,94	115,82	F _{7;17;0,01} =2,10

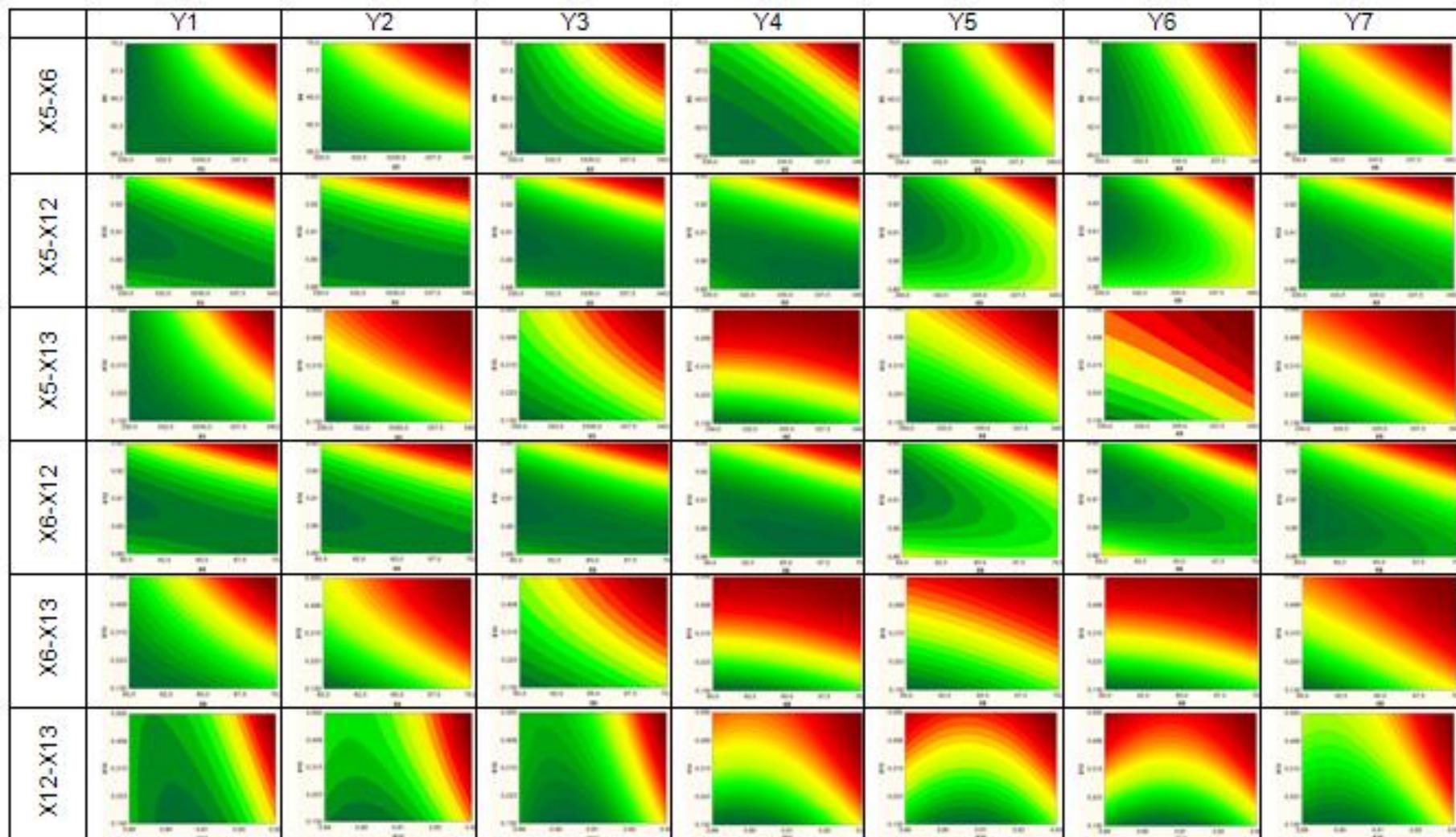


Figura 30 - Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [emim][BF4] como solvente

3.2.5 [bmim][OAc]

As faixas de valores estudadas (Tabela 40) e os resultados das simulações feitas (Tabela 41) em cada um dos ensaios requeridos pela matriz de planejamento são apresentados a continuação.

Tabela 40 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][OAc]

Variáveis Independentes			-2	-1	0	1	2
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5	330	332,5	335	337,5	340
	B3	X6	60	62,5	65	67,5	70
Fração Mássica de Etanol na Alimentação		X12	0,89	0,90	0,91	0,92	0,93
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação		X13	0,09	0,192	0,295	0,398	0,500

A Tabela 41 apresenta que em nenhuma das simulações realizadas conseguiu atingir uma pureza do etanol purificado (Y4) superior a 0,984. Além disso, verifica-se que os valores de pureza e recuperação da água foram bastante baixos. No entanto, a recuperação de etanol alcançou valores altos, superando o 89%. Com a matriz de planejamento (Tabela 41), realizou-se a análise estatística, da qual foram tirados os modelos preditivos (Tabela 42). Analisando os efeitos de X_i sobre Y_i , colocados em evidência nos modelos, verificou-se que das variáveis lineares, X12(Q) e as interações X5(L)-X12(L), X6(L)-X12(L) influenciaram significativamente todas as Y_i .

Como evidência a Tabela 42, todos os modelos conseguiram superar as condições de R^2 e F calculado maior que F tabelado, pelo tanto pode-se afirmar que os modelos matemáticos obtidos para as respostas Y_i da Tabela 42, podem ser usados com fins preditivos.

Com os modelos sendo considerados preditivos, procedeu a gerar as curvas de nível, as quais estão apresentadas na Figura 31. Estas apresentam mais claramente a informação dos modelos, indicando o comportamento das Y_i e indicando a direção dos mínimos e máximos de cada variável.

Tabela 41 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][OAc]

Ensaio	X5	X6	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	332,5	62,5	0,9	0,1925	2685305,5	535994,5	3221300,0	0,953	0,251	89,77	30,84
2	337,5	62,5	0,9	0,1925	2725978,6	542656,1	3268634,7	0,953	0,306	91,08	35,44
3	332,5	67,5	0,9	0,1925	2685255,1	583087,8	3268342,9	0,953	0,283	89,78	36,22
4	337,5	67,5	0,9	0,1925	2725945,2	591093,7	3317038,9	0,953	0,337	91,09	40,83
5	332,5	62,5	0,92	0,1925	2685561,1	544692,2	3230253,3	0,956	0,210	88,89	33,95
6	337,5	62,5	0,92	0,1925	2761051,1	585887,7	3346938,8	0,959	0,285	90,75	42,32
7	332,5	67,5	0,92	0,1925	2721948,8	629967,7	3351916,6	0,959	0,262	89,44	43,14
8	337,5	67,5	0,92	0,1925	2884902,7	710202,5	3595105,2	0,970	0,448	93,46	61,18
9	332,5	62,5	0,9	0,3975	2712781,5	576823,3	3289604,8	0,967	0,392	92,84	41,63
10	337,5	62,5	0,9	0,3975	2756345,8	586646,7	3342992,5	0,966	0,469	94,17	46,33
11	332,5	67,5	0,9	0,3975	2712757,3	629142,5	3341899,8	0,967	0,422	92,85	47,01
12	337,5	67,5	0,9	0,3975	2783718,9	653877,2	3437596,1	0,967	0,507	94,34	52,28
13	332,5	62,5	0,92	0,3975	2759585,9	617742,7	3377328,6	0,971	0,347	92,09	48,35
14	337,5	62,5	0,92	0,3975	2877452,3	658113,0	3535565,3	0,975	0,480	94,44	58,91
15	332,5	67,5	0,92	0,3975	2830360,8	705227,3	3535588,0	0,975	0,428	93,08	59,49
16	337,5	67,5	0,92	0,3975	3036566,4	740647,3	3777213,7	0,983	0,648	96,46	74,71
17	330	65	0,91	0,295	2676104,0	583706,7	3259810,7	0,962	0,282	90,25	38,83
18	340	65	0,91	0,295	2830254,7	646391,1	3476645,8	0,965	0,458	93,80	52,89
19	335	60	0,91	0,295	2717807,7	542313,7	3260121,5	0,962	0,308	91,55	38,02
20	335	70	0,91	0,295	2782501,3	689812,1	3472313,3	0,966	0,412	92,46	53,52
21	335	65	0,89	0,295	2716478,7	580439,3	3296918,0	0,959	0,403	92,69	39,92
22	335	65	0,93	0,295	3035670,5	714769,0	3750439,5	0,984	0,532	95,08	74,38
23	335	65	0,91	0,09	2702838,3	538977,7	3241815,9	0,946	0,201	88,08	30,26
24	335	65	0,91	0,5	2807373,4	659129,8	3466503,2	0,974	0,494	94,40	55,25
25	335	65	0,91	0,295	2733897,2	604978,6	3338875,8	0,962	0,344	91,65	44,37

Tabela 42 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Yi para o [bmim][OAc]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R ²)	Teste F	
			F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Y1 [cal/s]	= 2743952,8 + 44446,1 * X5 + 22782,5 * X6 + 58655,2 * X12 + 31234,3 * X12 ² + 33445,5 * X13 + 22914,2 * X5 * X12 + 22679,0 * X6 * X12 + 19211,4 * X12 * X13	94,06	31,65	F _{8;16;0,01} =2,09
Y2 [cal/s]	= 608923,3 + 15492,3 * X5 + 37070,3 * X6 + 31742,4 * X12 + 9551,6 * X12 ² + 28539,3 * X13 + 9249,7 * X5 * X12 + 10283,0 * X6 * X12	98,11	126,68	F _{7;17;0,01} =2,10
Y3 [cal/s]	= 3352876,0 + 59938,4 * X5 + 59852,8 * X6 + 90397,6 * X12 + 40785,9 * X12 ² + 61984,7 * X13 + 15847,6 * X5 * X6 + 32163,9 * X5 * X12 + 32962,0 * X6 * X12 + 22794,1 * X12 * X13	97,81	74,68	F _{9;15;0,01} =2,09
Y4	= 0,9621 + 0,0014 * X5 + 0,0015 * X6 + 0,0048 * X12 + 0,0023 * X12 ² + 0,0070 * X13 + 0,0016 * X5 * X12 + 0,0016 * X6 * X12	96,68	70,73	F _{7;17;0,01} =2,10
Y5	= 0,3540 + 0,0515 * X5 + 0,0335 * X6 + 0,0166 * X12 + 0,0275 * X12 ² + 0,0790 * X13 + 0,0129 * X5 * X6 + 0,0214 * X5 * X12 + 0,0209 * X6 * X12	96,62	57,21	F _{8;16;0,01} =2,09
Y6 [%]	= 91,668 + 1,007 * X5 + 0,345 * X6 + 0,312 * X12 + 0,534 * X12 ² + 1,611 * X13 + 0,385 * X5 * X12 + 0,378 * X6 * X12	96,52	67,38	F _{7;17;0,01} =2,10
Y7 [%]	= 44,241 + 4,145 * X5 + 4,504 * X6 + 6,683 * X12 + 3,084 * X12 ² + 6,450 * X13 + 2,064 * X5 * X12 + 2,056 * X6 * X12	96,58	68,69	F _{7;17;0,01} =2,10

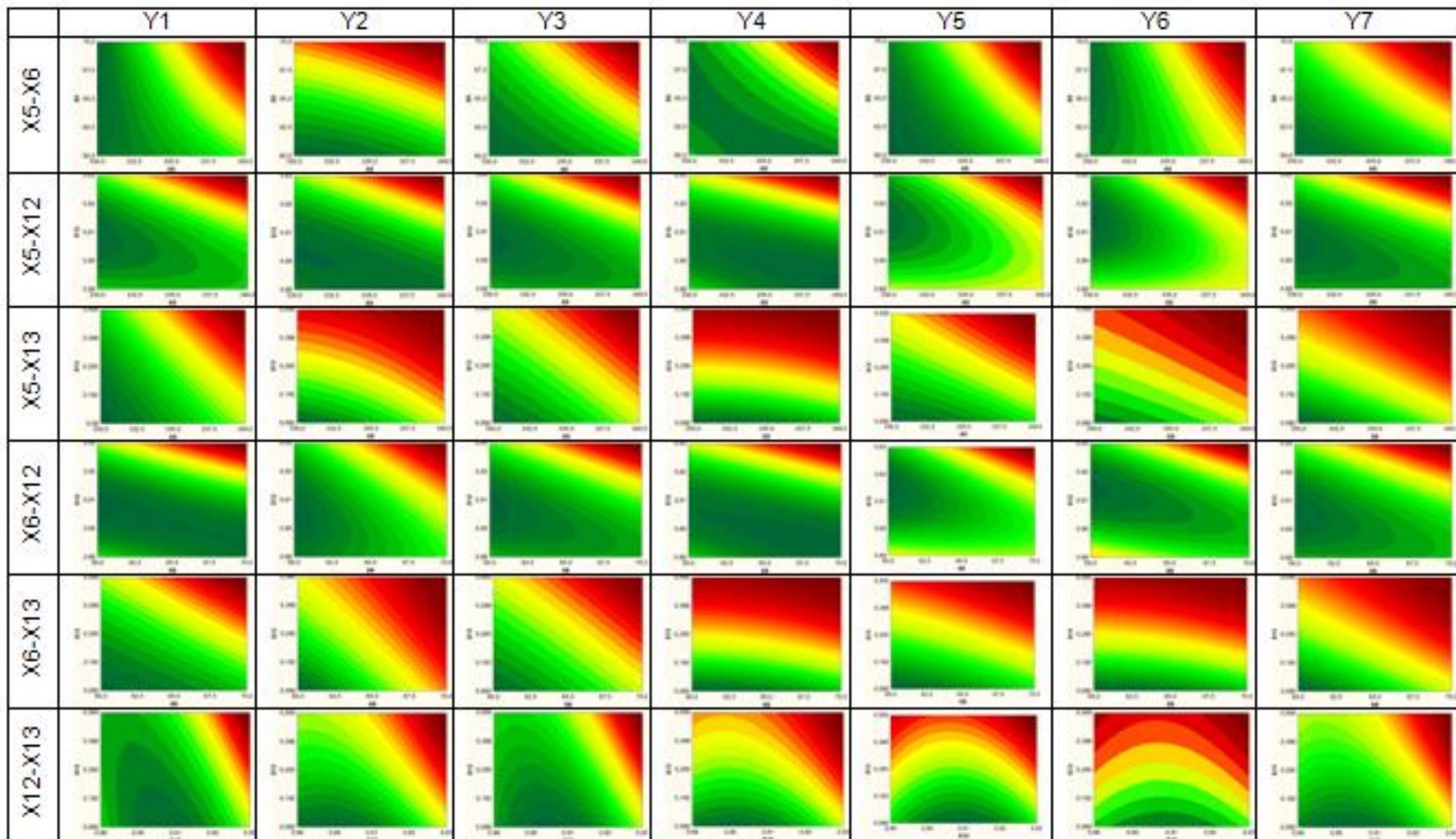


Figura 31- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][OAc] como solvente

.3.2.6 [bmim][BF4]

A faixa de das variáveis Xi (Tabela 43) usada no DCCR proposto para este LI e os resultados das simulações feitas (Tabela 44) são apresentados e discutidos a continuação.

Tabela 43 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][BF4]

Variáveis Independentes			-2	-1	0	1	2
Temperatura da corrente 2	X1		295	309	322,5	336,5	350
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5	330	332,5	335	337,5	340
Fração Mássica de Etanol na Alimentação	X12		0,89	0,90	0,91	0,92	0,93
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação	X13		0,095	0,2212	0,3475	0,4737	0,600

Dos resultados da simulação aprecia-se que o valor da variável Y3 (soma das carga térmica dos refeedores) foi na sua maioria o valor da carga usada no refeedor da B2 (Y1), comprovando que a maior demanda de energia foi requerida pela desidratação do etanol.

Em nenhuma das simulações atingiu-se pureza mássica de etanol purificado maior a 0,98, porém com porcentagens de recuperação altos, maiores ao 88%.

Com este LI a pureza da água foi uma das mais baixas encontradas, com valores no Maximo de 0,50 em massa e porcentagens de recuperação também baixos, isto aconteceu possivelmente pelo fato da solvatação.

Com os resultados das simulações procedeu-se a fazer a análise estatística, para chegar aos modelos matemáticos para cada Yi. Posterior a isto, foi feita a respectiva análise estatística (% de variação explica, e teste F), estão apresentados na Tabela 45.

Estes modelos indicaram que as variáveis X5(L), X12(L), X12(Q), X13(L) e a interação linear X5-X12 influenciaram significativamente todas as variáveis.

Tabela 44 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][BF4]

Ensaio	X1	X5	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	308,8	332,5	0,90	0,221	2582422,7	530642,4	3113065,0	0,946	0,208	88,18	27,92
2	336,3	332,5	0,90	0,221	2489728,2	530640,9	3020369,1	0,946	0,208	88,18	27,92
3	308,8	337,5	0,90	0,221	2619099,0	534582,5	3153681,5	0,946	0,254	89,45	32,40
4	336,3	337,5	0,90	0,221	2526404,5	534581,3	3060985,7	0,946	0,254	89,45	32,39
5	308,8	332,5	0,92	0,221	2580847,4	530786,2	3111633,5	0,948	0,161	87,00	28,79
6	336,3	332,5	0,92	0,221	2489361,3	530785,6	3020146,9	0,948	0,161	87,00	28,79
7	308,8	337,5	0,92	0,221	2656274,0	576081,2	3232355,2	0,954	0,261	89,80	41,37
8	336,3	337,5	0,92	0,221	2564788,0	576082,2	3140870,2	0,954	0,261	89,80	41,37
9	308,8	332,5	0,90	0,474	2600474,4	553434,8	3153909,3	0,959	0,329	91,23	38,65
10	336,3	332,5	0,90	0,474	2507778,9	553435,3	3061214,2	0,959	0,329	91,23	38,65
11	308,8	337,5	0,90	0,474	2644149,8	562027,9	3206177,8	0,959	0,393	92,56	43,33
12	336,3	337,5	0,90	0,474	2551454,5	562028,2	3113482,7	0,959	0,393	92,56	43,33
13	308,8	332,5	0,92	0,474	2639789,0	592383,4	3232172,3	0,965	0,310	90,97	46,63
14	336,3	332,5	0,92	0,474	2548302,9	592384,1	3140687,0	0,965	0,310	90,97	46,63
15	308,8	337,5	0,92	0,474	2740048,6	639264,1	3379312,7	0,974	0,487	94,34	61,78
16	336,3	337,5	0,92	0,474	2648563,1	639263,4	3287826,5	0,974	0,487	94,34	61,78
17	295,0	335,0	0,91	0,348	2658252,4	551167,7	3209420,2	0,954	0,265	89,83	37,17
18	350,0	335,0	0,91	0,348	2473645,7	551169,1	3024814,8	0,954	0,265	89,83	37,17
19	322,5	330,0	0,91	0,348	2525254,4	539621,7	3064876,1	0,954	0,215	88,48	31,86
20	322,5	340,0	0,91	0,348	2635138,7	578817,2	3213955,9	0,958	0,365	92,08	46,08
21	322,5	335,0	0,89	0,348	2565094,4	544965,5	3110059,9	0,953	0,330	91,18	35,15
22	322,5	335,0	0,93	0,348	2738923,5	699573,5	3438496,9	0,980	0,495	94,52	71,45
23	322,5	335,0	0,91	0,095	2547732,7	519308,9	3067041,6	0,938	0,145	86,35	23,43
24	322,5	335,0	0,91	0,600	2616397,8	589901,3	3206299,0	0,967	0,411	92,98	49,63
25	322,5	335,0	0,91	0,348	2569408,1	551168,4	3120576,5	0,954	0,265	89,83	37,17

Tabela 45 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Yi para o [bmim][BF4]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R ²)	Teste F	
			F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Y1 [cal/s]	= 2570504,2 – 46080,7 * X1 + 30493,6 * X5 + 28921,7 * X12 + 19030,3 * X12 ² + 21206,9 * X13 + 11916,9 * X5 * X12 + 12451,8 * X12 * X13	96,84	74,45	F _{7;17;0,01} =2,10
Y2 [cal/s]	= 550447,5 + 11992,0 * X5 + 26036,4 * X12 + 16787,9 * X12 ² + 20467,7 * X13 + 9955,3 * X5 * X12 + 9317,5 * X12 * X13	94,32	49,81	F _{6;18;0,01} =2,13
Y3 [cal/s]	= 3120951,7 – 46080,6 * X1 + 42485,6 * X5 + 54958,0 * X12 + 35818,3 * X12 ² + 41674,6 * X13 + 21872,2 * X5 * X12 + 21769,4 * X12 * X13	95,52	51,89	F _{7;17;0,01} =2,10
Y4	= 0,9535 + 0,0015 * X5 + 0,0048 * X12 + 0,0031 * X12 ² + 0,0077 * X13 + 0,0019 * X5 * X12 + 0,0012 * X12 * X13	96,91	94,16	F _{6;18;0,01} =2,13
Y5	= 0,2701 + 0,0448 * X5 + 0,0167 * X12 + 0,0339 * X12 ² + 0,0750 * X13 + 0,027 * X5 * X12	93,15	51,70	F _{5;19;0,01} =2,18
Y6 [%]	= 89,785 + 1,031 * X5 + 0,334 * X12 + 0,729 * X12 ² + 1,774 * X13 + 0,446 * X5 * X12 + 0,294 * X12 * X13	96,66	86,82	F _{6;18;0,01} =2,18
Y7 [%]	= 36,676 + 4,260 * X5 + 6,047 * X12 + 3,915 * X12 ² + 7,176 * X13 + 2,324 * X5 * X12 + 2,074 * X12 * X13	95,63	65,80	F _{6;18;0,01} =2,18

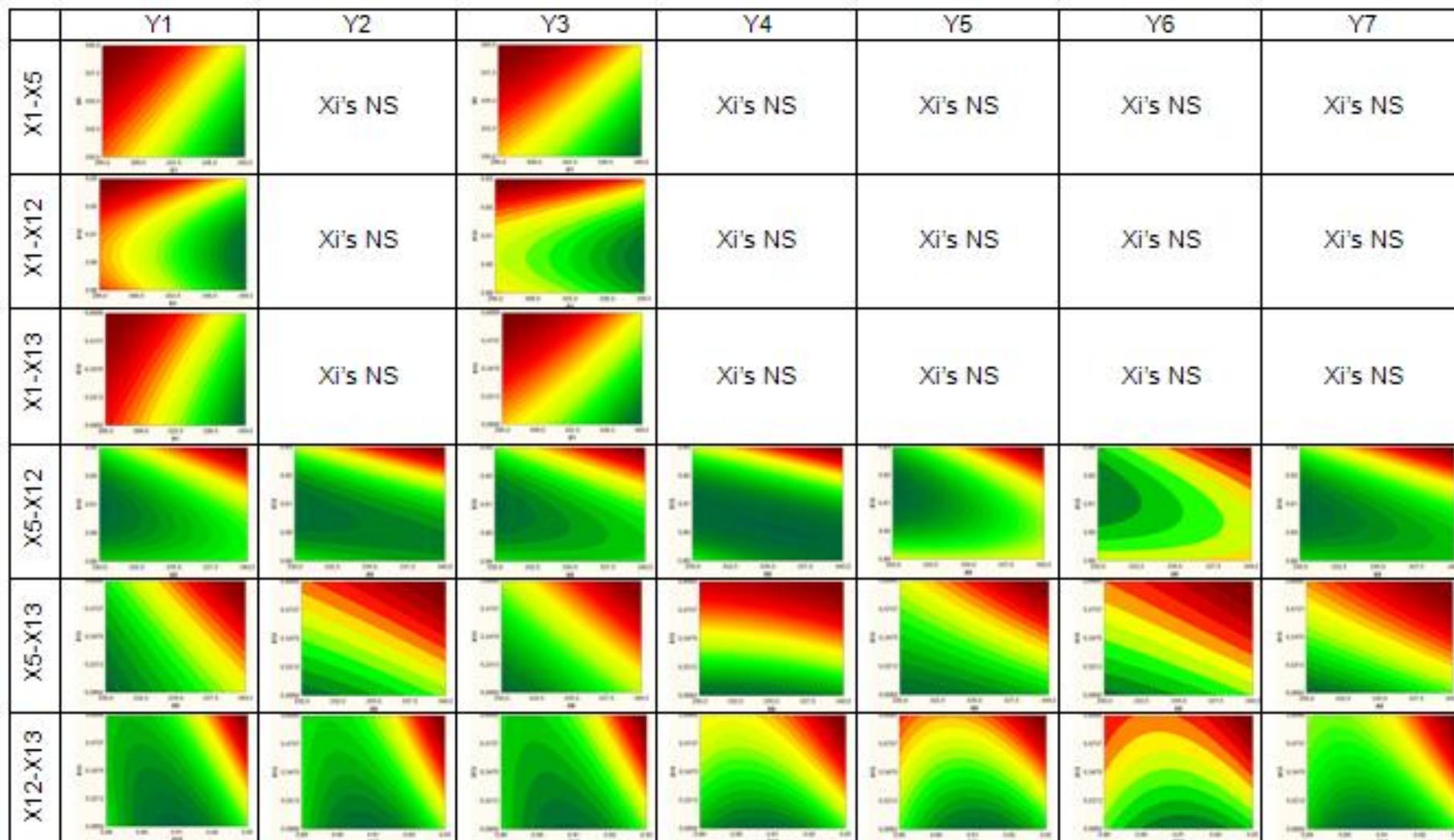


Figura 32- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][BF4] como solvente

Os modelos da Tabela 44 foram testados e verificou-se que podem ser empregados com fins preditivos, isto porque os valores de R^2 foram elevados e porque o teste F foi positivo, com F calculado maior que F tabelado. Com os modelos estatisticamente significativos foi possível criar as curvas de nível (Figura 32).

4.3.2.7 [bmim][N(CN)2]

As faixas de valores usados e a respectiva matriz de planejamento com os resultados das simulações realizadas, são apresentados na Tabela 46 e Tabela 47.

Tabela 46 – Faixa estudada no DCCR para [bmim][N(CN)2]

Variáveis Independentes			-2	-1	0	1	2
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5	330	332,5	335	337,5	340
	B3	X6	60	62,5	35	67,5	70
Fração Mássica de Etanol na Alimentação		X12	0,89	0,90	0,91	0,92	0,93
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação		X13	0,074	0,143	0,212	0,281	0,350

Os resultados das simulações mostram que nenhuma delas encontrou-se chegar a pureza de etanol superior ao 0,97, fazendo a falsa idéia que não era possível encontrar maiores valores do que este, porém continuou-se com os estudos porque já tinha sido feitas simulações nestas mesmas faixas (simulações dos delineamentos PB) que indicaram que era sim, possível obter valores superiores, inclusive a 0,995.

O comportamento explicado anteriormente também foi repetido pela porcentagem de recuperação do etanol, aqui chegou a valores muito baixos, máximo de 92%.

Em relação a água, as duas variáveis analisadas deram resultados não muito satisfatórios, chegando-se a pureza de máximo 0,56 e porcentagens de recuperação de 53% no máximo também.

Com os resultados da matriz (Tabela 47) e análises estatísticas foram realizados os modelos de predição das variáveis Y_i em função de x_i

Pela análise dos efeitos, ficou evidenciado que nenhuma das variáveis Y_i depende de $X5(Q)$, $X6(Q)$, $X13(Q)$, $X5(L)-X6(L)$, $X5(L)-X13(L)$, $X6(L)-X13(L)$. Além disso percebe-se que a carga térmica empregada na primeira coluna B2 ($Y1$) e soma das cargas ($Y3$) são variáveis afetadas apenas por $X12(L)$, $X12(Q)$ e $X5(L)$, $X12(L)$, respectivamente.

Destaca-se na Tabela 48 que no caso das variáveis $Y1$ e $Y3$, somente foram influenciadas pela vazão molar de destilado da coluna B2 e pela concentração de etanol na entrada do processo ($X5$).

Os modelos obtidos de predição obtidos e apresentados na Tabela 48, foram na maioria dos casos, preditivos. Porém pelo valor de R^2 (porcentagem de variação explicada) e pela comparação do valor F calculado e F tabelado, verificou-se que os modelos de $Y1$ e $Y3$ não podem ser usados como preditivos. Neste caso os valores dos efeitos (implícitos nos modelos encontrados) somente servem de guia, para análise de tendência. Para os modelos que foram estatisticamente significativos as curvas de nível são apresentadas a continuação na Figura 33.

Tabela 47 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [bmim][N(CN)2]

Ensaio	X5	X6	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	332,5	62,5	0,9	0,143	2594390,6	482093,7	3076484,31	0,948	0,206	88,58	26,64
2	337,5	62,5	0,9	0,143	2633639,71	486630,9	3120270,65	0,948	0,255	89,88	31,22
3	332,5	67,5	0,9	0,143	2594356,35	523035,7	3117392,05	0,948	0,238	88,59	32,03
4	337,5	67,5	0,9	0,143	2633604,06	528145,0	3161749,01	0,948	0,287	89,89	36,60
5	332,5	62,5	0,92	0,143	2488214,38	481839,5	2970053,86	0,950	0,162	87,51	27,74
6	337,5	62,5	0,92	0,143	2527402,47	488475,3	3015877,76	0,950	0,207	88,80	33,54
7	332,5	67,5	0,92	0,143	2488281,1	525074,9	3013355,99	0,950	0,194	87,53	34,51
8	337,5	67,5	0,92	0,143	2623976,82	629464,4	3253441,24	0,962	0,350	91,52	52,48
9	332,5	62,5	0,9	0,281	2595686,7	505799,7	3101486,42	0,958	0,294	90,80	34,46
10	337,5	62,5	0,9	0,281	2635766,56	511408,2	3147174,74	0,958	0,355	92,11	39,06
11	332,5	67,5	0,9	0,281	2595655,23	548772,5	3144427,74	0,958	0,325	90,81	39,85
12	337,5	67,5	0,9	0,281	2636073,46	555647,9	3191721,38	0,958	0,386	92,13	44,47
13	332,5	62,5	0,92	0,281	2502340,14	523253,3	3025593,46	0,960	0,239	89,64	37,32
14	337,5	62,5	0,92	0,281	2604105,42	577692,1	3181797,48	0,965	0,353	92,22	48,91
15	332,5	67,5	0,92	0,281	2557184,51	616551,8	3173736,35	0,965	0,321	90,89	49,63
16	337,5	67,5	0,92	0,281	2729172,56	711926,3	3441098,82	0,978	0,566	95,37	69,76
17	330	65	0,91	0,212	2574500,96	512666,6	3087167,53	0,954	0,214	88,47	31,81
18	340	65	0,91	0,212	2678684,3	551519,2	3230203,51	0,955	0,333	91,39	43,37
19	335	60	0,91	0,212	2613994,05	476034,9	3090028,93	0,954	0,230	89,76	30,95
20	335	70	0,91	0,212	2636794,26	588691,2	3225485,51	0,955	0,306	90,09	44,17
21	335	65	0,89	0,212	2613875	517337,9	3131212,92	0,952	0,325	91,07	34,80
22	335	65	0,93	0,212	1785647,56	716435,4	2502082,91	0,979	0,467	94,10	69,22
23	335	65	0,91	0,074	2615776,64	491300,1	3107076,71	0,943	0,181	87,48	27,89
24	335	65	0,91	0,35	2643118,94	564551,4	3207670,3	0,964	0,361	91,99	45,72
25	335	65	0,91	0,212	2613959,12	519172,1	3133131,26	0,954	0,263	89,77	36,95

Tabela 48 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Yi para o [bmim][N(CN)2]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R ²)	Teste F	
			F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Y1 [cal/s]	= 2669017,7 – 85622,9 * X12 – 104551,8 * X12 ²	62,91	18,66	F _{2;22;0,01} =2,56
Y2 [cal/s]	= 524466,8 + 15028,1 * X5 + 33614,1 * X6 + 33789,1 * X12 + 21743,8 * X12 ² + 23033,1 * X13 + 14919,3 * X5 * X12 + 15130,5 * X6 * X12 + 12677,9 * X12 * X13	92,42	24,38	F _{8;16;0,01} =2,09
Y3 [cal/s]	= 3113988,8 + 98056,1 * X5 – 103667,6 * X12	20,16	2,78	F _{2;22;0,01} =2,56
Y4	= 0,9538 + 0,0013 * X5 + 0,0014 * X6 + 0,0047 * X12 + 0,0029 * X12 ² + 0,0057 * X13 + 0,0019 * X5 * X12 + 0,0019 * X6 * X12	91,21	25,20	F _{7;17;0,01} =2,10
Y5	= 0,2664 + 0,0423 * X5 + 0,0312 * X6 + 0,0315 * X12 ² + 0,0542 * X13 + 0,0212 * X5 * X12 + 0,0215 * X6 * X12	85,51	17,70	F _{6;18;0,01} =2,13
Y6 [%]	= 89,764 + 0,976 * X5 + 0,327 * X6 + 0,679 * X12 ² + 1,279 * X13 + 0,445 * X5 * X12 + 0,442 * X6 * X12	88,33	22,71	F _{6;18;0,01} =2,13
Y7 [%]	= 36,612 + 4,041 * X5 + 4,454 * X6 + 5,766 * X12 + 3,658 * X12 ² + 5,182 * X13 + 2,319 * X5 * X12 + 2,331 * X6 * X12	91,72	26,90	F _{7;17;0,01} =2,10

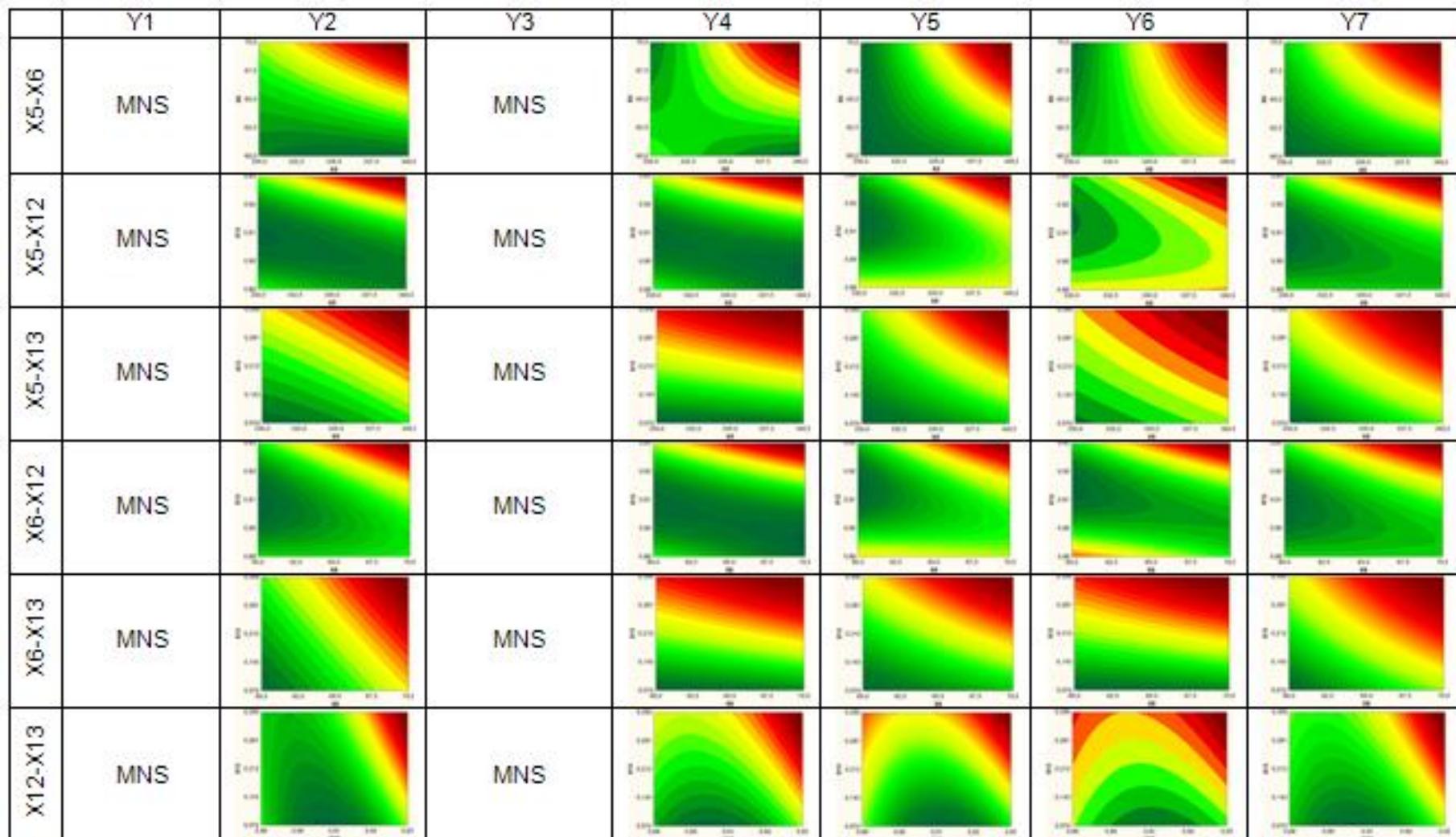


Figura 33- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [bmim][N(CN)₂] como solvente

4.3.2.8 [hmim][CI]

A faixa de valores usados no DCCR proposto esta apresentada a continuação (Tabela 49).

Tabela 49 – Faixa estudada no DCCR para [hmim][CI]

Variáveis Independentes			-1,68	-1	0	1	1,68
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B2	X5	330	332	335	338	340
Fração Mássica de Etanol na Alimentação		X12	0,890	0,898	0,910	0,921	0,930
Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação		X13	0,024	0,039	0,062	0,085	0,100

Com a faixa estabelecida, foram realizadas as 15 simulações propostas no delineamento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 50.

Tabela 50 – Valores codificados e resultados das simulações do DCCR para [hmim][CI]

Ensaio	X5	X12	X13	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
1	332	0,8900	0,0390	2591025,66	521840,09	3112865,75	0,939	0,158	86,63	22,09
2	338	0,8900	0,0390	2637637,64	525493,624	3163131,26	0,939	0,208	88,16	27,39
3	332	0,9210	0,0390	2201828,51	518873,107	2720701,62	0,942	0,116	85,50	22,48
4	338	0,9210	0,0390	2248410,91	524207,801	2772618,71	0,942	0,161	87,01	29,44
5	332	0,8900	0,0850	2585813,46	529310,667	3115124,13	0,943	0,185	87,48	25,05
6	338	0,8900	0,0850	2632700,98	534171,373	3166872,35	0,943	0,239	89,02	30,35
7	332	0,9210	0,0850	2197043,06	530100,518	2727143,58	0,946	0,139	86,29	26,15
8	338	0,9210	0,0850	2261559,02	572943,995	2834503,02	0,947	0,194	88,02	34,11
9	330	0,91	0,062	2571528,9	522732,795	3094261,7	0,942	0,132	85,89	21,62
10	340	0,91	0,062	2650092,62	530886,521	3180979,14	0,942	0,214	88,45	31,73
11	335	0,89	0,062	2611881,45	528886,349	3140767,8	0,940	0,217	88,34	26,17
12	335	0,93	0,062	1620995,74	618828,991	2239824,73	0,951	0,175	87,54	35,21
13	335	0,91	0,024	2615853,27	518825,264	3134678,53	0,939	0,148	86,46	23,86
14	335	0,91	0,1	2607469,53	534861,546	3142331,08	0,945	0,193	87,86	29,39
15	335	0,91	0,062	2610796,54	526215,101	3137011,64	0,942	0,171	87,17	26,68

Ao igual que os LI anteriormente discutidos, a contribuição da variável Y1 (carga térmica do refeedor da coluna B2) sobre a Y3 (soma das cargas térmicas requeridas)

foi a dominante. As máximas purezas, de etanol e água encontradas, foram 0,95 e 0,22, respectivamente, porém acontece o mesmo fenômeno explicado anteriormente para os outros LI. Com os resultados das simulações e a matriz de planejamento, foi feita a análise estatística, encontrando os modelos de predição com seus respectivos valores de R^2 teste F (Tabela 51).

Tabela 51 – Análise estatística dos modelos preditivos das variáveis Y_i para o [hmim][Cl]

Modelo Preditivo		% de variação explicada (R^2)	Teste F	
			$F_{\text{Calculado}}$	F_{Tabelado}
$Y1 [cal/s]$	$= 2603164,4 - 469332,2 * X12 - 351886,0 * X12^2$	96,17	150,59	$F_{2;12;0,01} = 2,81$
$Y2 [cal/s]$	$= 535878,5 + 27323,3 * X12$	26,29	4,64	$F_{1;13;0,01} = 3,14$
$Y3 [cal/s]$	$= 3124499,2 - 442009,0 * X12 - 319938,0 * X12^2$	96,13	149,05	$F_{2;12;0,01} = 2,81$
$Y4$	$= 0,9427 + 0,0046 * X12 + 0,0040 * X13$	82,75	28,77	$F_{2;12;0,01} = 2,81$
$Y5$	$= 0,1767 + 0,0501 * X5 - 0,0365 * X12 + 0,0278 * X13$	92,39	44,50	$F_{3;11;0,01} = 2,66$
$Y6 [\%]$	$= 87,323 + 1,554 * X5 - 0,852 * X12 + 0,860 * X13$	91,20	38,02	$F_{3;11;0,01} = 2,66$
$Y7 [\%]$	$= 27,448 + 6,229 * X5 + 3,294 * X12 + 3,449 * X13$	84,39	19,82	$F_{3;11;0,01} = 2,66$

Da Tabela 51, verificou-se que as variáveis que envolvem energia como $Y1$, $Y2$ e $Y3$ são dependentes apenas de $X12$ (fração mássica de etanol na alimentação). Para as variáveis que envolvem massa como $Y4$, $Y5$, $Y6$ e $Y7$, as variáveis significativas foram $X5(L)$, $X12(L)$ e $X13(L)$.

Pode-se observar ainda, que nenhuma das Y_i foi influenciada pela interação entre as variáveis X_i . Como apresentado na Tabela 48, todos os modelos obtiveram valores de F calculado maiores que F tabelado. Além disso, os valores de porcentagem variação explicada foram aceitáveis (maiores que 80%), podendo, portanto, serem empregados como modelos de predição, exceto para a variável $Y2$, a qual apresenta um R^2 muito baixo (26,29%). Para os modelos que foram estatisticamente significativos criaram-se as respectivas curvas de nível (Figura 34)

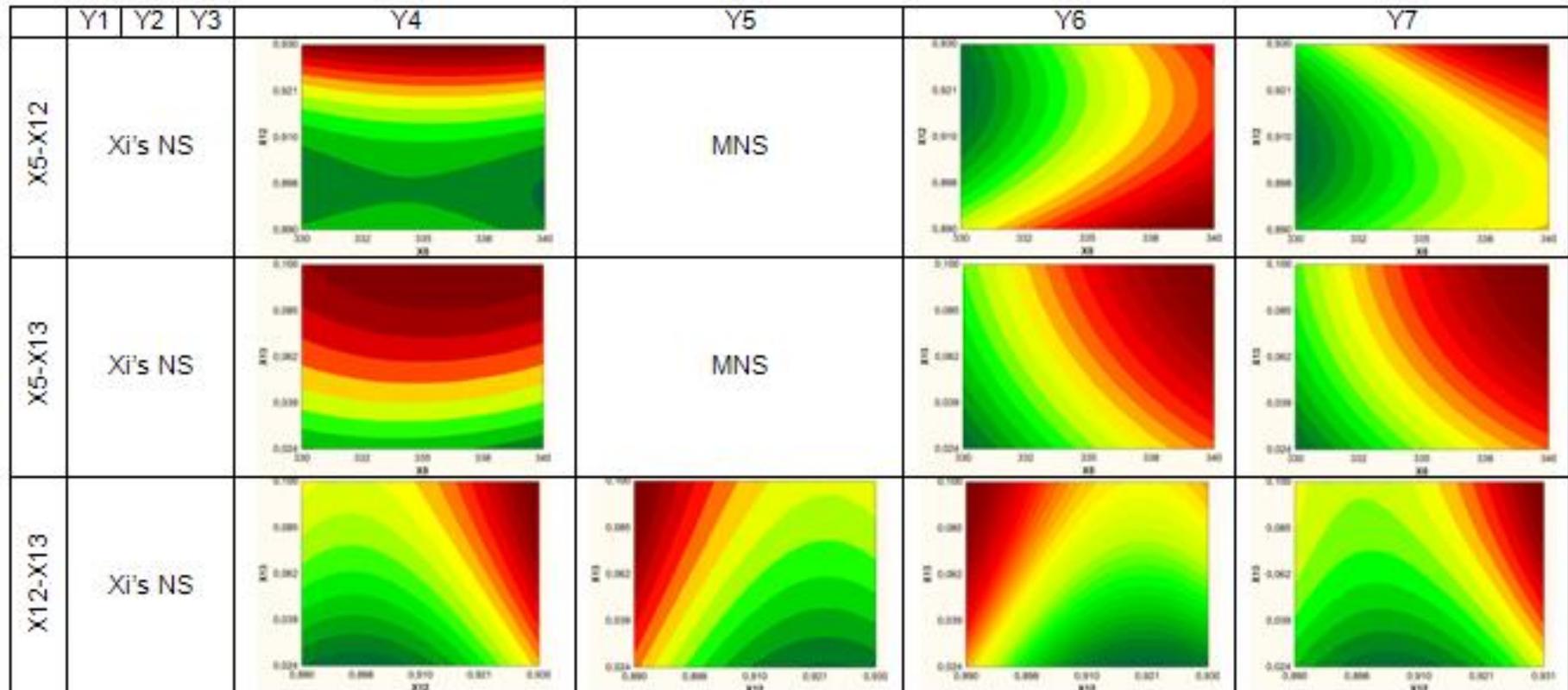


Figura 34- Curvas de nível dos modelos estatisticamente preditivos do processo que emprega [hmim][Cl] como solvente

4.3.3 Condições ótimas de operação

Com os resultados do item 4.3.2 , matriz de planejamento, curvas de nível e modelos de predição, pode-se definir a condição de operação que otimiza o sistema. Porém, como não existe apenas uma variável a ser otimizada, foi escolhida a Y4, que representa a pureza mássica de etanol na corrente 4, como a prioridade do processo. Para o caso de haver várias condições de elevada pureza de etanol (>99,5%), foi levado em consideração o consumo de energia usado para desidratar um quilograma de etanol (Ψ), definido conforme Equação 4.21:

$$\Psi = \frac{\text{Energia empregada no refervedores do sistema}}{\text{Quilograma de etanol anidro produzido}} \quad (4.21)$$

Assim, foi possível identificar o ponto de operação mais favorável de produção, em termos energéticos.

Para realizar esta etapa de otimização foi empregada uma ferramenta do Microsoft Office Excel[®], chamada Solver, utilizando como função objetivo a minimização de Ψ , com restrições de que todas as variáveis Xi estivessem entre -2 e 2 e que a variável Y4 (pureza do etanol anidro) estivesse no intervalo de 0,995 – 1,000.

Os pontos ótimos obtidos a partir da otimização para os oito LI estudados neste trabalho, estão apresentados na Tabela 52.

Dos valores usados na simulação ótima para cada LI (variáveis independentes – Xi), observou-se que, em geral, não foram muito diferentes entre os LI analisados, sendo na variável X12 (fração mássica de etanol na alimentação) encontrado o mesmo valor, independente do LI estudado. De acordo com o planejamento experimental, a variável X12 apresentou o valor mais favorável em 0,93. Como o objetivo do processo é desidratar o etanol, o mais lógico era que entre mais desidratado ingressasse o etanol ao sistema, melhores resultados eram obtidos.

Já a variável X13 (Vazão mássica de LI - corrente 1) / vazão mássica da alimentação - corrente 2), foi diferente para cada LI analisado, variando desde 0,024

para o [hmim][Cl] até 1,25 para o [bmim][Cl]. Esta variável é de grande importância para o processo de destilação extrativa, porque representa a capacidade de separação do solvente utilizado, permitindo concluir assim, que o [hmim][Cl] foi melhor solvente que o [bmim][Cl], visto que utilizou menor quantidade para obter a mesma separação da mistura etanol/água.

Em geral, o ponto ótimo para os diferentes LI, foi:

- Usar altas temperaturas nas correntes de alimentação e de LI de reposição, superiores à 50°C, exceto para o [emim][BF₄].
- Empregar uma coluna de recuperação de etanol (B2) contendo entre 30 e 33 pratos ideais, ingressando a alimentação pelos pratos inferiores e, o LI nos pratos superiores.
- Usar uma coluna de recuperação de LI (B3) menor do que a coluna de purificação de etanol, contendo entre 10 e 18 pratos ideais, sendo alimentada em pratos diferentes, dependendo do LI usado.

As vazões de destilado usadas foram próximas à vazão de etanol e água que ingressavam em B2 e B3, respectivamente.

Usando os valores X_i encontrados pelo Solver, foram realizadas as simulações no ponto ótimo de operação, obtendo-se os valores das variáveis Y_i , conforme apresentado na Tabela 52.

Como pode ser verificado na Tabela 53, todos os LI testados conseguiram obter etanol anidro, com altos níveis de pureza (maiores que 0,995), além de serem altamente eficientes, com níveis de recuperação superiores à 98%.

Foi possível fazer a recuperação da água com valores de pureza variáveis, dependendo do LI utilizado. Esta variação pode ser explicada por não ter sido uma prioridade na etapa de otimização do processo.

Tabela 52 – Condição de operação ótima para a produção de etanol anidro empregando diferentes líquidos iônicos

Variável independente		Abreviação	[bmim][Cl]	[emim][Cl]	[bmim][mSO4]	[emim][BF4]	[bmim][OAc]	[bmim][BF4]	[bmim][N(CN)2]	[hmim][Cl]
Temperatura da corrente [k]	2	X1	330	330	330	295	330	350	330	330
	1	X2	350	350	350	350	295	295	350	350
Relação molar de refluxo na coluna	B ₂	X3	2,0	2,0	2	2	2	1,8	2	2
	B ₃	X4	1,8	1,8	2	2	2	2	2	2
Vazão molar do destilado da coluna [kmol/hr]	B ₂	X5	338	330	338	338	338	340	338	338
	B ₃	X6	65	60	65	65	65	70	65	65
Número de estágios na coluna	B ₂	X7	30	33	33	33	33	30	33	33
	B ₃	X8	10	12	12	18	18	13	18	15
Estágio de alimentação da coluna	B ₂	X9	19	26	20	28	20	29	26	28
	B ₃	X10	10	6	11	10	6	6	4	11
Estágio de alimentação do LI na coluna B2		X11	2	6	6	17	6	3	2	3
Fração mássica de etanol na alimentação		X12	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
Vazão mássica de LI (corrente 1) / vazão mássica da alimentação (corrente 2)		X13	1,252	0,534	0,164	0,142	0,097	0,600	0,074	0,024

Tabela 53– Resultados obtidos com a simulação no ponto ótimo de operação

	Carga térmica no refeedor da coluna [cal/s]			Pureza mássica de		% de recuperação de	
	B2	B3	B2+B3	etanol	água	etanol	água
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
[bmim][Cl]	2039898,3	899577,3	2939475,6	0,9961	0,2636	98,74	73,83
[emim][Cl]	1869280,1	721645,2	2590925,4	0,9973	0,5168	98,73	85,58
[bmim][mSO4]	1913735,1	93435,0	2007170,2	0,9995	0,9848	99,89	99,32
[emim][BF4]	6116138,1	2800126,9	8916265,0	0,9955	0,9161	99,33	96,47
[bmim][OAc]	2295043,5	707081,9	3002125,5	0,9964	0,8426	98,84	93,67
[bmim][BF4]	1783593,4	930904,8	2714498,2	0,9957	0,4121	99,77	95,77
[bmim][N(CN)2]	2030929,3	1122568,2	3153497,6	0,9976	0,9238	99,39	96,80
[hmim][Cl]	1989186,5	932260,3	2921446,8	0,9960	0,8754	98,99	94,65

Para analisar os resultados sobre o consumo de energia, optou-se por apresentar o valor de Ψ , devido aos valores de Y1, Y2 e Y3, não serem fáceis de interpretar, caso não estejam acompanhados do valor da purificação alcançada. Os valores de Ψ obtidos para cada LI antes e depois da otimização são apresentados na Figura 35.

A Figura 35 demonstra que a metodologia de otimização foi eficiente, conseguindo uma redução significativa do consumo energético do processo para os diferentes LI estudados. O valor Ψ para o LI [emim][BF4], mesmo apresentando redução quando comparado ao processo não otimizado, não foi eficiente para reduzir significativamente o gasto energético, apresentando o resultado menos satisfatório entre os LI avaliados. Comportamento diferente foi observado para o LI [bmim][mSO4], onde a redução do gasto energético no processo otimizado foi significativa, tornando este LI o mais eficiente quanto ao consumo de energia e o único a possuir uma relação Ψ menor a 2000 kJ/kg de etanol anidro.

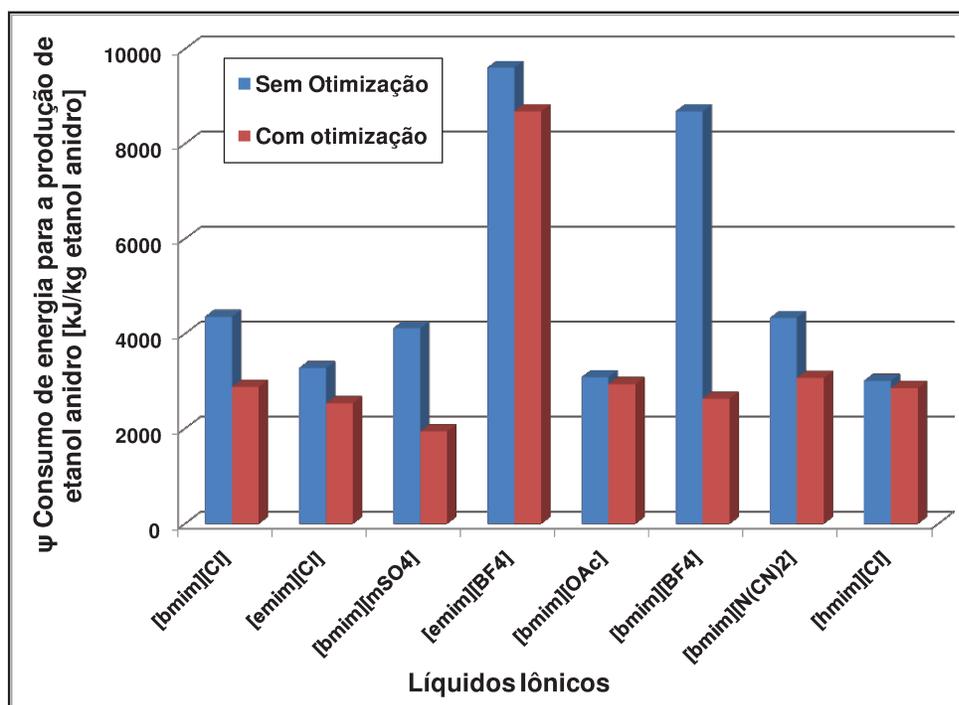


Figura 35 – Consumo energético na produção de etanol anidro (Ψ) empregando líquidos iônicos

Os valores de Ψ obtidos para cada LI foram comparados com trabalhos da literatura que avaliaram outros solventes para a separação da mistura azeotrópica, etanol/água. Estes valores podem ser observados na Tabela 54.

O consumo de energia empregada pelos oito LI estudados neste trabalho, encontra-se dentro da faixa de valores Ψ usados em outras tecnologias, tendo como valor mínimo 1945 para o [bmim][mSO4] e máximo de 8690 para [emim][BF4]. Porém, deve ser levado em consideração que, embora todos tenham sido resultado de uma tecnologia testada, nem todos os valores na Tabela 54 foram obtidos empregando-se as mesmas condições, tais como concentração de etanol e temperatura da alimentação, relação solvente/alimentação, podendo, conseqüentemente, atingirem diferentes valores de pureza.

Tabela 54– Comparação do consumo de energia empregado nas diferentes tecnologias de desidratação de etanol

Processo		θ [kJ / kg de etanol anidro]	Referência
Destilação azeotrópica com benzeno		4853	Chiniase e Zinnamosca, 1990
Destilação extrativa com	etilenoglicol	1760	Meirelles <i>et al.</i> , 1992
		6909*	Alvarez <i>et al.</i> , 2009
	etilenoglicol + Acetato de potássio	3580	Fu, 2004
	etilenoglicol + Cloreto de cálcio	1425	Gil <i>et al.</i> , 2008
	Gasolina	3180	Chiniase e Zinnamosca, 1990
	Glicerol	1057	Dias <i>et al.</i> , 2009
	Poliglicerol	2094	Seiler <i>et al.</i> , 2004
	[mmim][DMP]	6987*	Alvarez <i>et al.</i> , 2009
	[bmim][Cl]	2882	Nesta dissertação
	[emim][Cl]	2540	
	[bmim][mSO4]	1945	
	[emim][BF4]	8690	
	[bmim][Oac]	2940	
	[bmim][BF4]	2634	
[bmim][N(CN)2]	3071		
[hmim][Cl]	2857		
Adsorção com peneira molecular		1430	Jacques <i>et al.</i> , 1999

* Valores que levam em conta o requerimento de uma coluna de destilação adicional, a qual eleva a concentração mássica de etanol de 0,11 até aproximadamente 0,92.

4.3.3.1 Simulação da desidratação do etanol empregando [bmim][mSO4]

Analisando os resultados obtidos para o processo de desidratação, com os diferentes LI estudados, o [bmim][mSO4] foi escolhido para apresentar os perfis obtidos na coluna de desidratação (B2), ao ser realizada a simulação no ponto ótimo. A escolha baseou-se no valor Ψ , onde este LI foi o que utilizou menor quantidade de energia na produção de etanol anidro (Tabela 54).

A Figura 36 apresenta o perfil de fração mássica na fase vapor. O comportamento corresponde à finalidade da coluna, onde a fase vapor é enriquecida

de etanol à medida que chega ao topo da coluna (estágio 1), caso contrário ao da água. Os perfis possuem uma região que aparenta ser constante, porém é justamente nesta região onde ocorre a ruptura do ponto azeotrópico da mistura etanol/água. O fenômeno parece quase imperceptível porque a composição de etanol nesta região é muito próxima à composição do ponto azeotrópico.

O comportamento do LI foi diferente ao do etanol e da água; foi observado que o [bmim][mSO₄], por ser um componente não volátil, sua composição na fase vapor sempre fica em zero, conforme apresentado na Figura 36. Caso contrário acontece na fase líquida, onde o LI afeta o comportamento dos perfis de etanol e água (Figura 37).

Existem dois comportamentos no perfil de concentrações da fase líquida (Figura 37), analisando a coluna desde o topo (estágio 1) até o fundo (estágio 12), que são:

- O ingresso de [bmim][mSO₄] à coluna (estágio 6), promoveu uma diluição das composições neste estágio, fazendo com que a composição de etanol diminuísse rapidamente.
- A entrada da alimentação na coluna (estágio 20), proporcionou um aumento da composição de etanol, devido a alimentação ingressar em uma concentração maior à que possuía o estágio.

A Figura 37 demonstra que a composição do etanol no fundo da coluna foi muito próxima de zero, confirmando assim que todo o etanol que ingressou saiu pelo topo. Além disso, pode-se afirmar que o etanol saiu com um alto valor de pureza, por apresentar composição próxima de 1.

Uma análise sobre o vazão total de vapor e líquido que percorre a coluna, assim como o perfil de temperatura é apresentado na Figura 38.

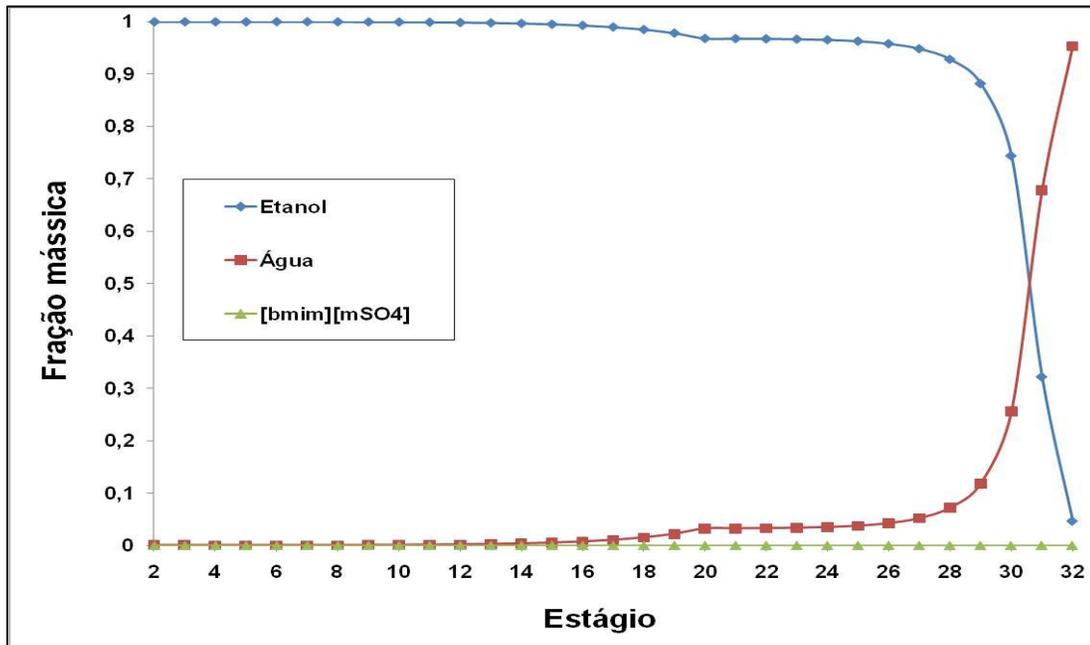


Figura 36 – Perfil de concentrações da fase vapor na coluna de desidratação de etanol

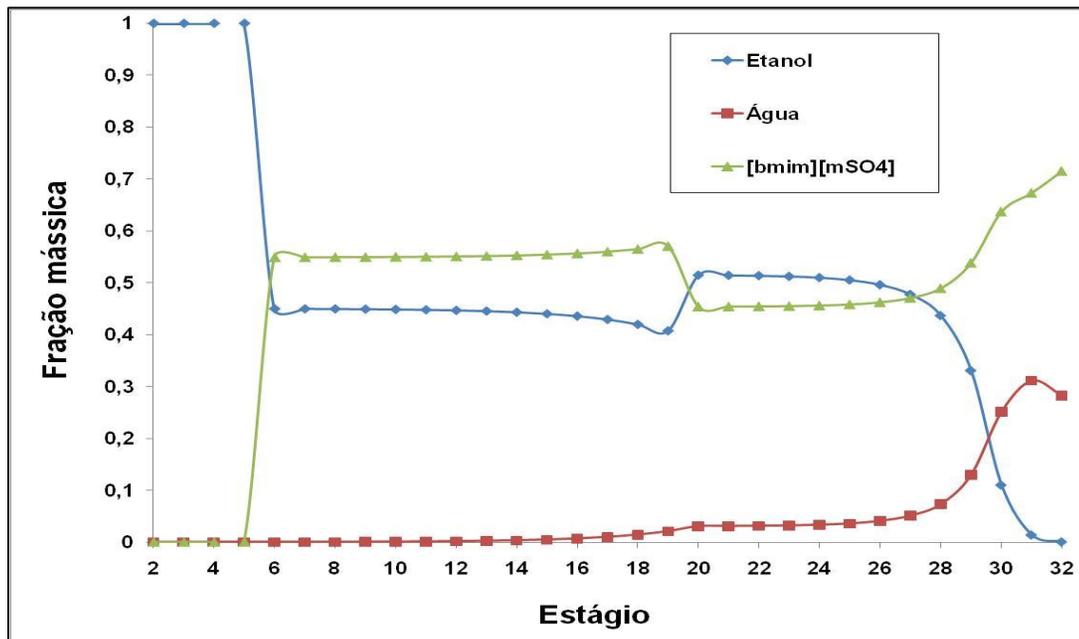


Figura 37 – Perfil de concentrações da fase líquida na coluna de desidratação de etanol

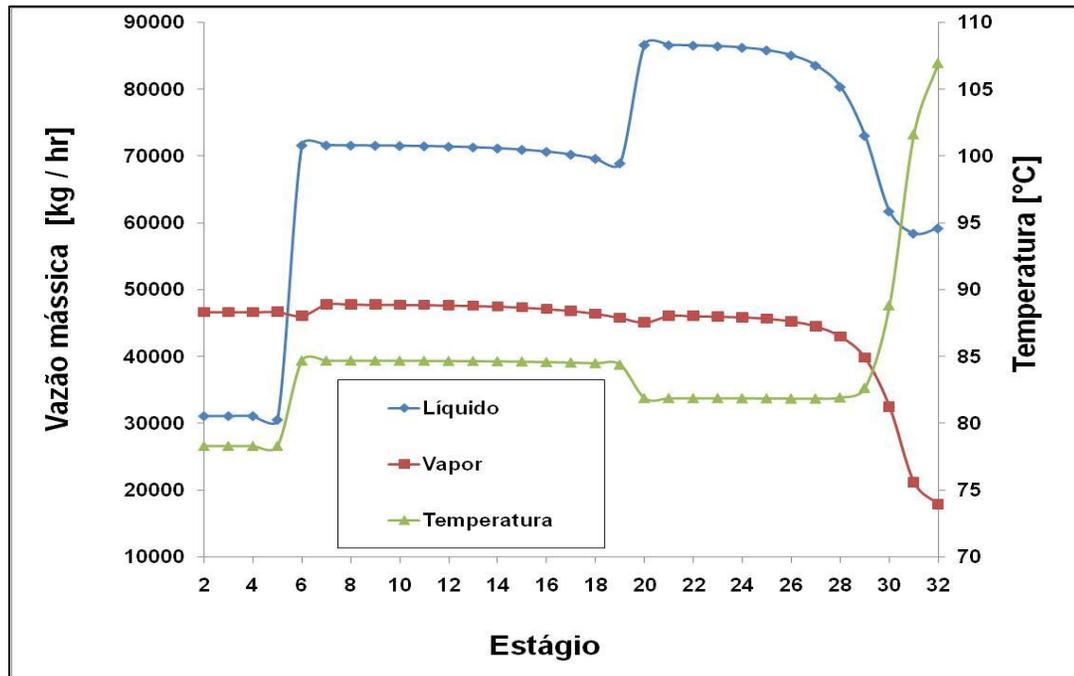


Figura 38 – Perfil de temperatura, vazão de líquido e vapor na coluna de desidratação de etanol

A Figura 38 apresenta que a vazão de vapor permanece praticamente constante na coluna, possuindo tendência em aumentar, à medida que sobe na coluna. Este é o mesmo comportamento observado para a vazão de líquido, porém à medida que desce na coluna, notou-se dois momentos nos quais aumenta rapidamente: no ingresso de LI à coluna (estágio 6) e no ingresso da alimentação (estágio 20). Estas duas correntes ingressantes não influenciaram consideravelmente a vazão de vapor, mas foi possível verificar uma pequena flutuação no perfil. O perfil de temperatura apresentou que no topo (estágio 1), a temperatura foi próxima ao ponto de ebulição do etanol, confirmando que pelo topo sai o etanol anidro.

CONCLUSÕES

Capítulo 5. CONCLUSÕES

- Existem vários líquidos iônicos que possuem a capacidade de separar a mistura azeotrópica etanol + água. Nesta dissertação de mestrado foram escolhidos oito líquidos iônicos, que tinham uma quantidade considerável de dados disponíveis na literatura, o qual tornou o trabalho mais confiável.
- Os dados de equilíbrio ternário líquido-vapor, encontrados na literatura, foram correlacionados pelos modelos NRTL e UNIQUAC para o cálculos de coeficientes de atividade, com estimação dos parâmetros de interação. Os dois modelos apresentaram excelentes resultados, com baixos desvios entre as composições experimentais e as preditas pelo modelo. O melhor entre os dois, foi o modelo NRTL, que teve menores desvios que o modelo UNIQUAC.
- O processo de destilação extrativa da mistura etanol + água, empregando líquidos iônicos, pôde ser simulado usando Aspen Plus[®], facilitando assim seu estudo e compreensão, tanto da dinâmica do processo, como a identificação das variáveis críticas que o governam. Além disso, a simulação do processo permitiu comprovar aquilo que era demonstrado nos dados de equilíbrio de fases, a purificação do etanol acima da concentração do azeótropo.
- A técnica de delineamento experimental foi uma ferramenta efetiva para realizar a modelagem das variáveis de saída do processo, em função das variáveis de entrada. Permitindo avaliar seu comportamento e tendência dentro da faixa de estudo analisada. Foi possível perceber que, em geral, as variáveis de saída do processo eram dependentes unicamente de: 1. A temperatura da alimentação; 2. As vazões molares de destilado nas colunas; 3. A concentração de etanol na alimentação e 4. A relação mássica LI/ alimentação.
- Usando os modelos obtidos dos delineamentos experimentais, otimizou-se o requerimento energético empregado pelo processo, tendo como objetivo uma pureza de etanol maior que 0,995. Os resultados demonstraram que a otimização era

absolutamente necessária para chegar a um resultado conclusivo sobre o potencial dos líquidos iônicos como solvente na separação da mistura etanol + água.

- Todos os líquidos iônicos, aqui testados, conseguiram elevar a pureza do etanol, desde valores inferiores à concentração do azeótropo (0,956 pureza mássica) até valores superiores, comprovando sua efetividade nesta aplicação.

- Os LI estudados nesta dissertação usaram relações mássicas de LI/alimentação mínima de 0,024 para o [hmim][Cl] e máxima de 1,252 para o [bmim][Cl] e, um uso de energia mínimo por quilograma de etanol purificado de 1945,36 kJ/kg etanol anidro para o [bmim][mSO₄] e máximo de 8689,50 kJ/kg de etanol anidro para o [emim][BF₄]. Todos os valores foram encontrados pela metodologia de otimização e validados com a simulação.

- O uso dos líquidos iônicos como solvente no processo de desidratação de etanol, além de possibilitar a obtenção de etanol com alta pureza, também fez com que o processo fosse altamente eficiente, alcançando porcentagens de recuperação de etanol superiores ao 98%. Uma outra vantagem dos líquidos iônicos foi que a contaminação do etanol anidro produzido é nula.

- A corrente de água que sai do processo foi avaliada, encontrando que o uso de líquidos iônicos permite que a água seja recuperada quase em sua totalidade (valores de recuperação superiores a 74% em massa), e tendo como único contaminante o próprio etanol.

- O uso do simulador comercial Aspen Plus[®] mostrou ser uma ferramenta adequada para o estudo do processo de destilação extrativa, inclusive neste caso, onde os líquidos iônicos não são encontrados na base de dados do simulador. Mostrando assim, a importância dos dados obtidos da literatura, bem como, da escolha do modelo termodinâmico.

- O custo do líquidos iônicos é uma limitante para realizar, na atualidade, a implementação deste processo em escala indústria. Porém, é uma possibilidade que

tem que ser levada em conta, no momento em que a produção de LI consiga estabilizar o preço dos LI e permita que estes, possam ser usados como agentes de separação mássica em grande escala.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Capítulo 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Simular e otimizar o processo de destilação extrativa com líquidos iônicos, acoplado ao processo global de produção de etanol anidro.
- Testar um processo novo para a separação da mistura líquido iônico + água, visando a substituição da segunda coluna de destilação usada nesta dissertação de mestrado.
- Realizar uma comparação econômica entre os processos de desidratação existentes e o proposto nesta dissertação de mestrado.
- Desenvolver o processo de destilação extrativa com líquidos iônicos, em escala laboratório, com a finalidade de fazer uma validação experimental dos resultados obtidos nas simulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D.; PRAUSNITZ, J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, p. 116-128, 1975.

AL-AMER, A. Investigating polymeric entrainers for azeotropic distillation of the ethanol/water and MTBE/methanol systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 3901-3906, 2000.

ALVAREZ, V.; VALDERRAMA, J. A modified Lydersen-Joback-Reid method to estimate the critical properties of biomolecules. *Alimentaria*, v. 254, p. 55-66, 2004.

ALVAREZ, V. H. Modelagem do equilíbrio líquido-vapor em misturas contendo líquidos iônicos. Campinas: *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas*, Dissertação de mestrado. 2007.

ALVAREZ, M.; MORAES, E.; ARAUJO, W.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. Development of a predictive model for polymer/solvent diffusion coefficient calculations. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, p. 3544-3551, 2008.

ALVAREZ, V.; FERREIRA, C.; AZNAR, M.; MATTEDI, S. Use of ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium formate as entrainer for anhydrous ethanol production, *XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ 2008*, Recife, 2008.

ALVAREZ, V. H., MACIEL FILHO, R., AZNAR, M., MATTEDI, S. An evaluation and industrial application of ionic liquid as separation agent for separation of diluted ethanol-water mixtures. *Fenômenos de Transferencia*, v. 4, p. 8-12, 2009.

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de veículos Automotores. Disponível em: www.anfavea.com.br. Acessado em 01/2011.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 36, de 06/12/2005. *Publicada no Diário Oficial da União* em 07/12/2005.

ARDILA, Y. C.. Sistemas de extração líquido – líquido para processos de purificação de biodiesel. Campinas: *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas*, Dissertação de Mestrado. 2009.

ARIFEEN, N.; WANG, R.; KOOKOS, I.; WEBB, C.; KOUTINAS, A. Process design and optimization of novel wheat-based continuous bioethanol production system. *Biotechnology Progress*, v. 23, p. 1394-1403, 2007.

ARNING, J.; STOLTE, S.; BÖSCHEN, A.; STOCK, F.; PITNER, W.; WELZ-BIERMANN, U. Qualitative and quantitative structure activity relationship for the inhibitory effects of cationic head groups, functionalised side chains and anions of ionic liquids on acetylcholinesterase. *Green Chemistry*, v. 10, p. 47-58, 2008.

ASPEN TECHNOLOGY, Inc. *Aspen Physical Property System*, 6, 2010.

BLACK, C.; DITSLER, D. Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. *Advances in Chemistry Series*, v. 115, p. 1-15, 1972.

BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chemical Engineering Progress*, v. 76, p. 78-85, 1980.

BOLKAN, S.; YOKE, J. Room temperature fused salts based on copper(I) chloride – 1 – methyl – 3 – ethylimidazolium chloride mixtures. 1. Physical properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 31, p. 194-197, 1986.

BONDI, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, New York: Wiley, 1968.

CAJANDER, B.; HIPKIN, H.; LENOIR, J. Prediction of equilibrium ratios from nomograms of improved accuracy. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 5, p. 251-259, 1960.

CALVAR, N.; GONZALEZ, B.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and the corresponding binary systems at 101.3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, p. 2178-2181, 2006.

CALVAR, N.; GONZALEZ, B.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol–water with imidazolium-based ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, v. 259, p. 51-56, 2007.

CALVAR, N.; GONZALEZ, B.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1butyl-3-methylimidazolium methylsulfate and corresponding binary systems at 101,3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p. 1004-1008, 2009.

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Disponível em www.periodicos.capes.gov.br. Acessado em 20/02/2011.

CHEN, S.; CH.YU, K.; LIN, S.; CHANG, D.; LION, R. Pervaporation separation of water/ethanol mixture by sulfonated polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 183, p. 29-26, 2001.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. *The Chemical Engineering Journal*, v. 43, p. 59-65, 1990.

CONNOLLY, M. L. The Molecular Surface Package, *Journal of Molecular Graphics*, v. 11 (2), p. 139-143, 1993.

CONNOLLY, M.L. Analytical Molecular-Surface Calculation, *Journal of Applied Crystallography*, v. 16 (Oct), 548-558 1983.

CONNOLLY, M.L. Computation of Molecular Volume, *Journal of the American Chemical Society*, v. 107 (5), p. 1118-1124, 1985.

CTBE, Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol. Bioetanol. Disponível em <http://www.bioetanol.org.br>. Acesso em: Janeiro. 2011.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88 (1), 17-28, 2011.

DIAS, M.; ENSINAS, A.; NEBRA, S.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C.; WOLF, M. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p. 1206-1216, 2009a.

DIAS, M.; JUNQUEIRA, T.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.; ROSSELL, C. Anhydrous bioethanol production using bioglycerol – simulation of extractive distillation processes. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 26, p. 519-524, 2009b.

DOGUPARTHY, S. Pervaporation of aqueous alcohol mixtures through a photopolymerised composite membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 185, p. 201-205, 2001.

DOUGLAS, J. M. Conceptual Design of Chemical Processes. *McGraw-Hill*, New York, 1988.

DUAN, Z.; LEI, L.; ZHOU, R. Study on extractive distillation with salt (I). *Petrochemical Technology*, v. 9, p. 350-353, 1980.

EMEL'YANENKO, V.; VEREVKIN, S.; HEINTZ, A. The gaseous enthalpy of formation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide from combustion calorimetry, vapor pressure measurements, and ab initio calculations. *Journal of American Chemical Society*, v. 129, p. 3930-3937, 2007.

FENG, G.; FAN, L.; FRIEDLER, F. Synthesizing alternative sequences via a P-graph-based approach in azeotropic distillation systems. *Waste Management*, v. 20, p. 639-643, 2000.

FRADE, R.; AFONSO, C. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. *Human & Experimental Toxicology*, v. 29, p. 1038-1054, 2010.

FREDLAKE, C.; CROSTHWAITE, J.; HERT, D.; AKI, S.; BRENNECKE, J. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, p. 954-964, 2004.

FROLKOVA, A.; RAEVA, V. Bioethanol dehydration: State of the art. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 44, p. 545-556, 2010.

FU, J. Simulation of Salt-Containing Extractive Distillation for the System of Ethanol/Water/Ethanediol/KAc. Calculation of the Vapor-Liquid Equilibrium for the Salt-Containing System. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 43. p. 1274-1278, 2004.

FURTER, W. Extractive distillation by salt effect, *Chemical Engineering Community*, v. 116, p. 35-40, 1992.

GALAN, M.; LABRADOR, M.; ALVAREZ, J. Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethanol-Water System Saturated with Chloride Salts. *Advances in Chemistry*, v. 155, p. 85-98, 1976.

GALAN, M.; LABRADOR, M.; ALVAREZ, J. Salt effect in liquid–vapor equilibrium: ethanol–water system saturated with strontium bromide, barium nitrate, and strontium nitrate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 25, p. 7-9, 1980.

GE, Y.; ZHANG, L.; YUAN, X.; GENG, W.; JI, J. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol). *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, p. 1248-1252, 2008.

GIL, I.; UYAZAN, A.; AGUILAR, J.; RODRIGUEZ, G.; CAICEDO, L. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, p. 207-215, 2008.

GOLDEMBERG, J. The challenge of biofuels. *Energy & Environmental Science*, v. 1, 523-525, 2008.

GÓMEZ, E.; CALVAR, N.; DOMINGUEZ, I.; DOMINGUEZ, A.; Physical properties of the ternary mixture ethanol water 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride at 298.15 K. *Physics and Chemistry of Liquids*, v. 44, p. 409-417, 2006.

GOMIS, V.; FONT, V.; PEDRAZA, R.; SAQUETE, M. Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data for the system water + ethanol + cyclohexane. *Fluid Phase Equilibria*, v. 235, p. 7-10, 2005.

GOMIS, V.; FONT, A.; SAQUETE, M. Vapour-liquid-liquid and vapour-liquid equilibrium of the system water + ethanol + heptane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 248, p. 206-210, 2006.

GOMIS, V.; PEDRAZA, R.; FRANCES, O.; FONT, A.; ASENSI, J. Dehydration of ethanol using azeotropic distillation with isooctane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 4572-4576, 2007.

GUAN, J.; HU, X. Simulation and analysis of pressure swing adsorption: ethanol drying process by the electrical analogue, *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 31-35, 2003.

GULLISON, R.; FRUMHOFF, P.; CANADELL, J.; FIELD, C.; NEPSTAD, D.; HAYHOE, K.; AVISSAR, R.; CURRAN, L.; FRIEDLINGSTEIN, P.; JONES, C.; NOBRE, C. Tropical forests and climate policy. *Science*, v. 316, p. 958-986, 2007.

HARDACRE, C.; HOLBREY, J.; NIEUWENHUYZEN, M.; YOUNGS, T. Structure and solvation in ionic liquids. *Accounts of Chemical Research*, v. 40, p. 1146-1155, 2007.

HOLBREY, J.; REICHERT, W.; REDDY, R.; ROGERS, R. Heat capacities of ionic liquids and their applications as thermal fluids. *American Chemical Society Symposium Series*, v. 856, p. 121-133, 2003.

HUDDLESTON, J.; VISSER, A.; REICHERT, W.; WILLAUER, H.; BROKER, G.; ROGERS, R. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room

temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, v. 3, p. 165-164, 2001.

IEA - International Energy Agency. Key world energy statistics; 2006. Disponível em: www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf. Acessado em 16/05/2011.

JACQUES, K.; LYONS, T.; KELSALL, D. Alcohol Textbook. *Nottingham University Press*, 1999.

JIANG, X.; WANG, J.; LI, C.; WANG, L.; WANG, Z. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 39, p. 841-846, 2007.

JORK, C. SEILER, M. BESTE, Y. ARTL, W. Influence of ionic liquids on the phase behavior of aqueous azeotrópica systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49, 852-857, 2004.

KESLER, M.; LEE, B. Improve predictions of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon Processing*, v. 55, p. 153, 1976.

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

LATALA, A.; NEDZI, M.; STEPNOWSKI, P. Toxicity of imidazolium ionic liquids towards algae. Influence of salinity variations. *Green Chemistry*, v. 12, p. 60-64, 2010.

LEE, K.; WANG, Y.; TENG, H.; LIAW, D.; LAI, J. Preparation of aromatic polyamide membrane for alcohol dehydration by pervaporation. *European Polymer Journal*, v. 35, p. 861-866, 1999.

LEI, L.; DUAN, Z.; XU, F. Study on extractive distillation with salt (II). *Petrochemical Technology*, v. 11, p. 404-409, 1982.

LEI, Z.; WANG, H.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Journal of Chemical Engineering*, v. 87, p. 149-156, 2002.

LEI, Z.; CHEN, B.; DING, Z. Special Distillation Processes. *Elsevier*, First edition, Amsterdam, 2005.

LIGERO, E.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation-a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering Processing*, v. 42, p. 543-552, 2003.

LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Computer & Chemical Engineering*, v. 27, p. 527-549, 2003.

LUYBEN, W. Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process. *AIChE Journal*, v. 52, p. 623-637, 2006.

MACEDO, I. Situação atual e perspectivas do etanol. *Estudos Avançados*, v. 21, p. 157-165, 2007.

MACHADO, A. B. Estudos do processo de extração líquido – líquido para a purificação do ácido acrílico. Campinas: *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas*, Dissertação de Mestrado. 2007.

MAPA – Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acessado em 01/2011.

MATZKE, M.; STOLTE, S.; ARNING, J.; UEBERS, U.; FILSER, J. Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals and clay concentrations. *Ecotoxicology*, v. 18, p. 197-203, 2009.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 53, p. 181-188, 1992.

MERANDA, D.; FURTER, W. Vapor–liquid equilibrium in alcohol–water systems containing dissolved halide salts and salt mixtures, *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, v. 18, p. 111-116, 1972.

NGUYEN, Q.; LE BLANC, L.; NEEL, J. Preparation of membranes from polyacrylonitrile–polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water–organic liquid mixtures. *Journal of Membrane Science*, v. 22, p. 245-255, 1985.

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

ORGANIC CHEMISTRY PORTAL. Disponível em www.organic-chemistry.org/topics/ionic-liquids.shtm. Acessado em 20/02/2011.

PEÑA, M.; VERCHER, E.; MARTINEZ, A. Isobaric vapor - liquid for ethanol + water + cobalt (II) chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 39, p. 763-766, 1994.

PINTO, R.; WOLF MACIEL, M.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 1689-1694, 2000.

RAVAGNANI, M.; REIS, M.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 67-73, 2010.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, p. 135-144, 1968.

RODRIGUES, M.; IEMMA, A. Planejamento de experimentos e otimização de processos. *Editorial Casa do Pão*, Segunda edição revisada e ampliada, 2009.

ROGERS, R.; SEDDON, K. Ionic liquids – Solvents of the future? *Science*, v. 302, p. 792-793, 2003.

ROSSELL, C.; LAHR, D.; HILST, A.; LEAL, M. Saccharification of sugarcane bagasse for ethanol production using the Organosolv process. *International Sugar Journal*, v. 107, p. 192-195, 2005.

SANMAMED, Y.; NAVIA, P.; GONZALEZ-SALGADO, D.; TRONCOSO, J.; ROMAN, L. Pressure and temperature dependence of isobaric heat capacity for [emim][BF₄], [bmim][BF₄], [hmim][BF₄], and [omim][BF₄]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, p. 600-604, 2009.

SEDDON, K.; STARK, A.; TORRES, M. Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *American Chemical Society Symposium Series*, v. 819, p. 34-49, 2002.

SEILER, M.; JORK, C.; KAVARNOU, A.; ARLT, W.; HIRSH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. *AIChE Journal*, v. 50, p. 2439-2454, 2004.

SHIFLETT, M.; KASPRZAK, D.; JUNK, C.; TOKOZEKI, A. Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, p. 25-31, 2008.

SHIH-HSIUNG, C.; REY-MAY, L.; CHING-SHAN, H.; DONG-JONG, C.; KUANG-CHANG, Y.; CHIA-YUAN, C. Pervaporation separation water/ethanol mixture through lithiated polysulfonate membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 193, p. 59-67, 2001.

SKALADANOWSKI, A.; STEPNOWSKI, P.; KLESZCZYNSKI, K.; DMOCHOWSKA, B. AMP deaminase in vitro inhibition by xenobiotics. A potential molecular method for risk assessment of synthetic nitro- and polycyclic musks, imidazolium ionic liquids and N-glucopyranosyl ammonium salts. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 19, p. 291-296, 2005.

SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. *Editorial McGraw Hill Interamericana*, Sexta edição, 2001.

SORIANO, A.; DOMA, B.; LI, M. Measurements of the density and refractive index for 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 41, p. 301-307, 2009.

STOPPA, A.; ZECH, O.; KUNZ, W.; BUCHNER, R. The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (-35 to 195)°C. A. variation of cation's alkyl chain. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, p. 1768-1773, 2010.

STRECHAN, A.; PAULECHKA, Y.; BLOKHIN, A.; KABO, G. Low-temperature heat capacity of hydrophilic ionic liquids [BMIM][CF₃COO] and [BMIM][CH₃COO] and a correlation scheme for estimation of heat capacity of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, p. 632-639, 2008.

TAN, T.; NG, B. Effect of mixed dissolved solutes on the vapour liquid equilibrium of the ethanol–water system: prediction and experimental verification. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 71, p. 53-61, 1993.

TORRES-ALVAREZ, M. Modelagem e simulação do processo de pervaporação na separação de misturas azeotropicas. Campinas: *Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas*, Tese de Doutorado. 2005.

TREYBALL, R. Mass transfer operations. *McGraw Hill Book*, 3rd edition, Singapore, 1980.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar. Disponível em: www.unica.com.br. Acessado em 16/05/2011.

VALDERRAMA, J.; ROBLES, P.; Critical properties, normal boiling point temperatures, and acentric factors of fifty ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 1338-1344, 2007.

VALDERRAMA, J. SANGA, W. Critical Properties and Vapor Pressure of Twenty Imidazolium based Ionic Liquids used in Extraction Bioprocesses. *2nd International Symposium on Biothermodynamics*, Frankfurt, 2008.

WANG, X.; SHEN, Z.; ZHANG, F. A novel composite chitosan membrane for the separation of alcohol–water mixtures. *Journal of Membrane Science*, v. 119, p. 191-198, 1996.

WANG, J.; LI, C.; WANG, Z.; LI, Z.; JIANG, Y. Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 255, p. 186-192, 2007a.

WANG, J.; LI, C.; WANG, Z. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, p. 1307-1312, 2007b.

WASYLKIEWICZ, S.; KOBYLKA, L.; CASTILLO, F. Synthesis and design of heterogeneous separation systems with recycle streams. *The Chemical Engineering Journal*, v. 92, p. 201-208, 2003.

WENZLAFF, A.; BODDEKER, K.; HATTENBACH, K. Pervaporation of water–ethanol through ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 22, p. 333-334, 1985.

WOLF MACIEL, M.; BRITO, R. Evaluation of the dynamic behavior of an extractive column for dehydration of aqueous ethanol mixtures. *Computer & Chemical Engineering*, v. 19, p. 405-408, 1995.

YU, M.; LI, S.; LI, X.; ZHANG, B.; WANG, J. Acute effects of 1-octyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid on the antioxidant enzyme system of mouse livers. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 71, p. 903-908, 2008.

YU, Y.; SORIANO, A.; LI, M. Heat capacities and electrical conductivities of 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Termochimica Acta*, v. 482, p. 42-48, 2009.

ZHANG, Q.; QIAN, W.; JIAN, W. Study on extractive distillation with salt (III), *Petrochemical Technology*, v. 13, p. 1-9, 1984.

ZHANG, L.; GE, Y.; JI, D.; JI, J. Experimental measurement and modeling of vapor – liquid equilibrium for ternary systems containing ionic liquids: A case study for the system water + ethanol + 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p. 2322-2329, 2009.

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

ZHAO, D.; LIAO, Y.; ZHANG, Z. Review: Toxicity of ionic liquids. *Clean*, v. 35, p. 42-48, 2007.

APÊNDICE A

Metodologia de estimativa dos parâmetros estruturais r e q (tomado de Alvarez, 2007)

O modelo UNIQUAC precisa dos parâmetros estruturais da área (q) e volume (r) das moléculas presentes no ELV. Os parâmetros estruturais r e q no modelo UNIQUAC estão diretamente relacionados ao volume e à área superficial de van der Waals na molécula, respectivamente. Estes parâmetros estruturais são calculados com o método de Abrams e Prausnitz (1975) como:

$$r = \frac{V_{vdWi}}{V_{vdWs}} \quad (A1)$$

$$q = \frac{A_{vdWi}}{A_{vdWs}} \quad (A2)$$

Onde, V_{vdWi} e A_{vdWi} são o volume e a área superficial de van der Waals na molécula, respectivamente, obtido por Bondi (1964) e V_{vdWs} e A_{vdWs} são o volume e a área superficial de van der Waals de um segmento padrão escolhido arbitrariamente por Abrams e Prausnitz (1975). Este segmento padrão é uma molécula de metileno, definido como uma esfera em uma molécula linear do polimetileno de comprimento infinito, e a equação abaixo deve ser satisfeita, com o número de coordenação (z) igual que 10.

$$\left(\frac{z}{2}\right)(r - q) = r - 1 \quad (A2)$$

V_{vdWs} e A_{vdWs} foram estimadas empregando o programa ChemOffice 6.0 obtido da *CambridgeSoft Corporation*. Os pacotes utilizados foram:

ChemDraw: criou a estrutura química correta a partir dos nomes

Chem3D: Fornece a visualização e a exposição de superfícies moleculares, de orbitais, de potenciais eletrostáticos, de densidades da carga e de rotação das moléculas. Chem3D utiliza MOPAC, Gaussian, GAMESS e Hückel estendido para

otimização da geometria e calcula propriedades moleculares, além do ChemProp, o qual computa a área superficial e volume molecular segundo o método de Connolly.

O procedimento para calcular o volume e a área superficial molecular inicia-se com a estrutura molecular bidimensional feita com o ChemDraw, que é logo convertida a uma estrutura tridimensional com o Chem3. Com a estrutura tridimensional são feitos cálculos de otimização geométrica utilizando o ChemOffice.

Com ChemOffice, cada estrutura molecular tridimensional foi otimizada com o pacote MOPAC usando o método AM1. A área superficial e o volume molecular foram calculados com método de Connolly (1983, 1985, 1993) e o raio da esfera teste igual a zero. Neste cálculo, os raios dos átomos são obtidos do ChemOffice. Logo são calculados r e q , usando as Equações A1, A2 e A3 simultaneamente segundo o método de Abrams e Prausnitz (1975).

APÊNDICE B

Tabela A.1 – Dados de equilíbrio líquido – vapor para o sistema {Água (1) + Etanol (2) + LI (3) a P=100 kPa}.

X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂
[bmim][mSO ₄]				
0,1670	0,8180	0,0150	0,5360	0,4640
0,2390	0,7480	0,0130	0,5740	0,4260
0,2930	0,6950	0,0120	0,5910	0,4090
0,5630	0,4110	0,0260	0,7240	0,2760
0,6430	0,3350	0,0220	0,7620	0,2380
0,1500	0,8170	0,0330	0,5080	0,4920
0,1530	0,8140	0,0330	0,5250	0,4750
0,1180	0,8550	0,0270	0,4820	0,5180
0,2750	0,6840	0,0410	0,5960	0,4040
0,3300	0,6300	0,0400	0,6250	0,3750
0,3910	0,5730	0,0360	0,6530	0,3470
0,4700	0,4980	0,0320	0,6840	0,3160
0,6300	0,3200	0,0500	0,7820	0,2180
0,1410	0,8170	0,0420	0,5090	0,4910
0,3690	0,5630	0,0680	0,6660	0,3340
0,2270	0,7290	0,0440	0,5860	0,4140
0,6050	0,3080	0,0870	0,8010	0,1990
0,4230	0,5110	0,0660	0,6910	0,3090
0,4700	0,4660	0,0640	0,7110	0,2890
0,5150	0,4280	0,0570	0,7400	0,2600
0,1280	0,8170	0,0550	0,5010	0,4990
0,1190	0,8110	0,0700	0,4960	0,5040
0,1060	0,8110	0,0830	0,4610	0,5390

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
0,1830	0,7070	0,1100	0,6000	0,4000	0,0442	0,8395	0,1163	0,0371	0,9629
0,2700	0,6290	0,1010	0,6550	0,3450	0,0461	0,8758	0,0781	0,0404	0,9596
0,256	0,619	0,1250	0,656	0,3440	0,0476465	0,9052828	0,0470707	0,0448	0,9552
0,5890	0,2630	0,1480	0,8420	0,1580	0,0490	0,9295	0,0215	0,0482	0,9518
0,0700	0,8110	0,1190	0,4590	0,5410	[bmim][N(CN)2]				
0,1220	0,7590	0,1190	0,5450	0,4550	0,0332	0,6301	0,3367	0,0224	0,9776
0,2370	0,6110	0,1520	0,6550	0,3450	0,0377	0,7163	0,2460	0,0252	0,9748
0,2090	0,6010	0,1900	0,6610	0,3390	0,0411	0,7802	0,1787	0,0291	0,9709
0,3750	0,4030	0,2220	0,7870	0,2130	0,0437	0,8297	0,1266	0,0329	0,9671
0,4920	0,3340	0,1740	0,8080	0,1920	0,0458	0,8689	0,0853	0,0367	0,9633
0,1970	0,5850	0,2180	0,6820	0,3180	0,0475	0,9009	0,0516	0,0402	0,9598
0,1750	0,5530	0,2720	0,6940	0,3060	0,0489	0,9275	0,0236	0,0450	0,9550
0,2610	0,4870	0,2520	0,7410	0,2590	[emim][Cl]				
[bmim][Oac]					0,0347	0,6600	0,3053	0,0152	0,9848
0,0373	0,7103	0,2524	0,0260	0,9740	0,0383	0,7281	0,2335	0,0197	0,9803
0,0408	0,7754	0,1838	0,0282	0,9718	0,0415	0,7899	0,1686	0,0252	0,9748
0,0435	0,8260	0,1306	0,0309	0,9691	0,0441	0,8404	0,1155	0,0304	0,9696
0,0456	0,8664	0,0880	0,0348	0,9652	0,0464	0,8828	0,0708	0,0366	0,9634
0,0473	0,8994	0,0533	0,0391	0,9609	0,0483	0,9190	0,0327	0,0439	0,9561
0,0489	0,9267	0,0244	0,0450	0,9550	[emim][BF4]				
[bmim][BF4]					0,0165	0,3133	0,6702	0,0117	0,9883
0,0168	0,3210	0,6621	0,0182	0,9818	0,0262	0,4993	0,4745	0,0152	0,9848
0,0279	0,5307	0,4415	0,0220	0,9780	0,0327	0,6225	0,3449	0,0192	0,9808
0,0342	0,6503	0,3156	0,0255	0,9745	0,0373	0,7100	0,2528	0,0235	0,9765
0,0385	0,7329	0,2286	0,0299	0,9701	0,0407	0,7752	0,1841	0,0280	0,9720
0,0417	0,7934	0,1649	0,0337	0,9663	0,0434	0,8259	0,1307	0,0320	0,9680

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
0,0455	0,8663	0,0882	0,0370	0,9630	0,1670	0,6667	0,1663	0,1266	0,8734
0,0473	0,8993	0,0534	0,0415	0,9585	0,0162	0,8002	0,1837	0,0124	0,9876
0,0487788	0,9267963	0,0244249	0,0461	0,9539	0,8434	0,0926	0,0640	0,6260	0,374
[hmim][Cl]					0,7438	0,1841	0,0721	0,4994	0,5006
0,6414	0,0697	0,2890	0,7054	0,2946	0,5481	0,3642	0,0878	0,3682	0,6318
0,5487	0,1340	0,3173	0,5511	0,4489	0,3585	0,5385	0,1030	0,2605	0,7395
0,3854	0,2551	0,3596	0,3251	0,6749	0,1770	0,7057	0,1174	0,1399	0,8601
0,2388	0,3560	0,4052	0,1946	0,8054	0,0171	0,8525	0,1304	0,0140	0,9860
0,1111	0,4442	0,4446	0,0789	0,9211	0,8629	0,0949	0,0422	0,6084	0,3916
0,0106	0,5151	0,4743	0,0065	0,9935	0,7635	0,1890	0,0476	0,4893	0,5107
0,7270	0,0803	0,1927	0,6787	0,3213	0,5659	0,3759	0,0582	0,3723	0,6277
0,6321	0,1541	0,2138	0,5355	0,4645	0,3724	0,5589	0,0687	0,2712	0,7288
0,4496	0,3014	0,2491	0,3425	0,6575	0,1842	0,7369	0,0789	0,1489	0,8511
0,2857	0,4271	0,2873	0,2228	0,7772	0,0178	0,8943	0,0879	0,0154	0,9846
0,1358	0,5456	0,3186	0,1001	0,8999	0,8783	0,0967	0,0250	0,5864	0,4136
0,0132	0,6425	0,3443	0,0083	0,9917	0,7783	0,1934	0,0283	0,4749	0,5251
0,7806	0,0858	0,1337	0,6611	0,3389	0,5796	0,3856	0,0348	0,3785	0,6215
0,6823	0,1697	0,1480	0,5214	0,4786	0,3835	0,5753	0,0412	0,2790	0,7210
0,4926	0,3294	0,1781	0,3552	0,6448	0,1902	0,7622	0,0476	0,1584	0,8416
0,3180	0,4767	0,2053	0,2345	0,7655	0,0186	0,9282	0,0532	0,0173	0,9827
0,1535	0,6160	0,2305	0,1151	0,8849	0,8904	0,0983	0,0113	0,5739	0,4261
0,0149	0,7328	0,2524	0,0105	0,9895	0,7906	0,1967	0,0128	0,4667	0,5333
0,8170	0,0898	0,0932	0,6430	0,3570	0,5908	0,3934	0,0158	0,3815	0,6185
0,7176	0,1778	0,1045	0,5139	0,4861	0,3922	0,5890	0,0188	0,2871	0,7129
0,5254	0,3486	0,1260	0,3620	0,6380	0,1953	0,7830	0,0217	0,1744	0,8256
0,3410	0,5122	0,1468	0,2492	0,7508	0,0193	0,9563	0,0244	0,0196	0,9804