

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Estudo Termodinâmico do Equilíbrio Líquido-Líquido
visando a Remoção do Enxofre do Óleo Diesel com
Líquidos Iônicos**

Autor: Leonardo Hadlich de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Martín Aznar

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

Campinas – São Paulo

Dezembro de 2009

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

OL41e Oliveira, Leonardo Hadlich de
Estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido visando a remoção do enxofre do óleo diesel com líquidos iônicos / Leonardo Hadlich de Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Martín Aznar.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Líquidos iônicos. 2. Dessulfurização. 3. Equilíbrio líquido-líquido. I. Aznar, Martín. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Thermodynamic study of liquid-liquid equilibrium aiming sulfur removal by using ionic liquids

Palavras-chave em Inglês: Ionic liquids, Desulfurization, Liquid-Liquid Equilibrium

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Eduardo Caldas Batista, Maria Alvina Krähenbühl

Data da defesa: 09/12/2009

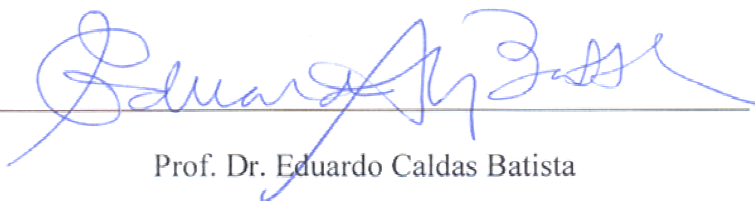
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Leonardo Hadlich de Oliveira e aprovada em 9 de dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:



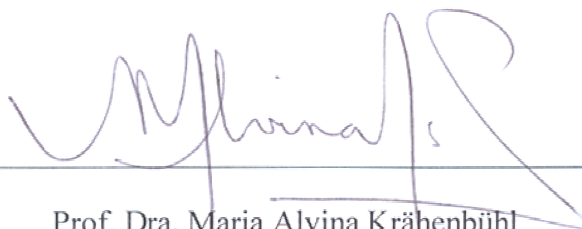
Prof. Dr. Martín Aznar

FEQ – UNICAMP



Prof. Dr. Eduardo Caldas Batista

FEA – UNICAMP



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

FEQ – UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Leonardo Hadlich de Oliveira e aprovada pela Comissão Julgadora em 9 de dezembro de 2009.



Prof. Dr. Martín Aznar (Orientador)

Dedico esta dissertação para Josino, Cleuza e Josiana.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Martín Aznar, pela ajuda, pela oportunidade do mestrado, pelas idéias efetivas e por mostrar que “tudo é impossível, até que alguém duvide e prove o contrário”;

Aos meus pais, Josino, por ser exemplo de mente aberta, de amizade, de perseverança, de resignação e de otimismo, e Cleuza, por mostrar que o pilar do ensino e da educação é a família, e que este se constrói com dedicação, união e renúncia;

À minha irmã e filósofa, Josiana, pelo carinho incessante, pelas conversas extremamente produtivas e por ser minha co-piloto na nave espacial do antigo limoeiro;

Ao meu irmão, Carlos Eduardo, pelo apoio e investimento dado no início desta pesquisa;

À minha namorada, Ana, pela adorável companhia, parceria para os filmes *cult*, culinárias improvisadas, cálculos infinitesimais, e para nossas viagens pela mente humana e universal;

Ao meu amigo e colega de laboratório, Víctor Álvarez, pelas discussões sobre termodinâmica e pelo tempo dedicado ao desenvolvimento de uma técnica de purificação de líquidos iônicos;

Ao meu amigo, colega de 2º grau e de faculdade, André Luís Almeida Prevedello, pelos 11 anos de amizade e pela atenção dedicada aos meus resultados pela tela do “MSN”;

Ao meu amigo e *brother of metal*, Diego Rodrigues Melo Leal, pela curiosidade industrial e por ativar meu raciocínio em cada conversa sobre engenharia e música rápida e pesada;

Ao meu amigo, Evandro Stoffels Mallmann, pela companhia de morada, trocas de idéia fora do expediente de dedicação exclusiva e pelo eterno chimarrão no telhado;

Aquela que há muito tempo é minha companheira e amiga de caminhada, Jandira.

À Capes, pelos primeiros seis meses de bolsa de mestrado.

À Fapesp pelo apoio financeiro (Processos 07/53024-3 e 07/52032-2.)

RESUMO

Os contaminantes sulfurosos mais difíceis de serem removidos do óleo diesel pelo processo de hidrodessulfurização (HDS) são os aromáticos bloqueados estericamente, como o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), genericamente chamados de DBTs. Com o aumento do número de grupos metila substituídos na molécula de DBT, o processo convencional de HDS se torna mais difícil, mais custoso e menos seguro, uma vez que utiliza H_2 a altas pressões e temperaturas.

Processos complementares para remoção destes compostos, que sejam economicamente viáveis e mais seguros são muito atrativos. Em geral, estes processos operam à pressão atmosférica e temperaturas menores que $100^\circ C$. Os mais citados são a oxidessulfurização, ODS, que consiste na oxidação dos contaminantes sulfurosos a sulfonas e sulfóxidos; a biodessulfurização, BDS, que usa microorganismos para decomposição dos contaminantes e remoção do enxofre; e a dessulfurização extrativa, EDS, que efetua a extração dos contaminantes sulfurosos com um solvente adequado.

Sobre EDS, existem na literatura dados de extração para remoção de DBTs de óleos reais e/ou modelos, utilizando-se principalmente líquidos iônicos (LIs) como solvente. Estes trabalhos tratam principalmente das condições operacionais da extração, como número de etapas e teor final de enxofre no óleo diesel. Até o momento, dados termodinâmicos de sistemas reais ou modelos de óleo diesel como, por exemplo, LI + DBTs + n-dodecano são inexistentes na literatura.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é abordar a EDS de um ponto de vista termodinâmico, com a obtenção, principalmente, de dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas óleo diesel modelo + aromático sulfuroso + solvente. Seis sistemas deste tipo foram estudados a 25 e $40^\circ C$ e pressão atmosférica de aproximadamente 95,0 kPa. Como óleo modelo será utilizado n-dodecano; como aromáticos sulfurosos, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT; e como solventes os líquidos iônicos dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][DEtPO₄]) e etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][EtSO₄]). Por serem muito higroscópicos, os líquidos iônicos estudados foram submetidos à pressão menor que 8 kPa (60 mmHg) e

temperatura de 50°C, sob agitação magnética, para redução do teor de umidade e compostos voláteis. Teores de umidade menores que 500 ppm foram obtidos por titulação de Karl Fischer.

Para todos os sistemas foram determinadas curvas binodais, pelo método do ponto de névoa; e linhas de amarração, por refratometria. O sistema água + fenol + 1-butanol a 25°C foi utilizado para validação das técnicas. Os dados de ELL obtidos foram correlacionados com o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade, e a correlação apresentou desvio médio quadrático menor que 0,15% para todos os sistemas. A qualidade dos dados experimentais foi verificada pelas equações de Hand e Othmer-Tobias, que mostraram um $R^2 > 0,95$ em todos os casos.

Os gráficos que mostram a distribuição da soluto entre as fases, a seletividade dos solventes e a porcentagem de remoção do contaminante sulfuroso indicam que o [emim][DEtPO₄] é melhor solvente que o [emim][EtSO₄] para extrair DBT, ou 4-MDBT, ou 4,6-DMDBT do n-dodecano.

Palavras-chave: líquidos iônicos, dessulfurização extrativa, dibenzotiofenos, equilíbrio de fases

ABSTRACT

The sulfur contaminants more difficult to remove from diesel oil by hydrodesulfuration process (HDS) are the sterically hindered aromatic compounds, like dibenzothiophene (DBT), and its alkylated derivatives 4-methyl-dibenzothiophene (4-MDBT) and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene (4,6-DMDBT), commonly called DBTs. Increasing the number of methyl groups attached in DBT molecule, the conventional HDS process becomes more difficult, more costly and less secure, because it uses H_2 at high pressures and temperatures.

Complementary processes for removal of these compounds, which are economically viable and safer are very attractive. In general, these processes operate at atmospheric pressure and temperatures lower than 100 °C. The most cited are the oxidesulfurization, ODS, which is the oxidation of sulfur contaminants to sulfoxides and sulfones; the biodesulfurization, BDS, which uses microorganisms to decompose the contaminants and remove sulfur; and the extractive desulfurization, EDS, which performs the extraction of sulfur contaminants with a suitable solvent.

About EDS, in the literature, there are extraction data to remove DBTs from real and/or model oils, using mainly ionic liquids (ILs) as solvent. These works mainly deal with extraction operating conditions, such as number of steps and final content of sulfur in diesel fuel. So far, thermodynamic data of real systems and models of diesel, for example, LIs + DBTs + n-dodecane are inexistent in the literature.

Therefore, the objective of this study is to tackle the EDS by a thermodynamic point of view, obtaining, mainly, liquid-liquid equilibrium data (LLE) for model diesel oil + aromatic sulfurous compound + solvent systems. Six systems of this type were studied at 25 and 40 °C and atmospheric pressure of about 95.0 kPa. As model oil n-dodecane was used; as aromatic sulfurous compound, DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT were used; as solvents, the ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate ([emim][DEtPO₄]) and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ([emim][EtSO₄]). Because they are very hygroscopic, the ionic liquids studied were subjected to pressure below 8 kPa (60 mmHg) at 50 °C under magnetic stirring to reduce the moisture and volatile content. Moisture levels below 500 ppm were obtained by Karl Fischer titration.

For all systems, binodal curves were determined by cloud point method; and tie lines, by refractometry. The system water + phenol + 1-butanol at 25 ° C was used to validate the techniques. ELL data were correlated with the NRTL model for calculating the activity coefficient, which showed mean square deviation less than 0,15% for all systems. The equations of Hand and Othmer-Tobias has an $R^2 > 0.95$ for all cases.

The diagrams of solute distribution between two phases, of selectivity of solvents and removal percent of sulfur indicates that the [emim][DEtPO₄] is better solvent than [emim][EtSO₄] for extracting DBT, or 4-MDBT or 4,6-DMDBT from n-dodecane.

Keywords: ionic liquids, extractive desulfurization, dibenzothiophenes, phase equilibria

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xxi
NOMENCLATURA	xxiv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS.....	5
2.1.1. Propriedades dos Líquidos Iônicos	6
2.1.2. Líquidos Iônicos como solventes e questões ambientais	8
2.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	10
2.2.1. Coeficiente de distribuição de Nernst	15
2.2.2. Seletividade de um solvente	16
2.2.3. Testes de Hand e Othmer-Tobias.....	17
2.2.4. Extração líquida.....	18
2.3. DESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DO DIESEL	21
2.3.1. Hidrodessulfurização.....	22
2.3.2. Dessulfurização extrativa.....	24
3. EXPERIMENTAL	33
3.1. REAGENTES	33
3.1.1. Purificação dos líquidos iônicos	33

3.2. EQUIPAMENTOS	36
3.2.1. Célula de equilíbrio	36
3.2.2. Agitador magnético	38
3.2.3. Banho termostático e termômetro	38
3.2.4. Balança	39
3.2.5. Titulador Potenciométrico de Karl Fischer	39
3.2.6. Densímetro	40
3.2.7. Refratômetro	41
3.2.8. Seringa e agulha	42
3.3. METODOLOGIA	43
3.3.1. Pontos de névoa	43
3.3.2. Dados de equilíbrio líquido-líquido	46
3.3.3. Dados de equilíbrio sólido-líquido	48
3.3.4. Dados de equilíbrio sólido-líquido-líquido	48
3.3.5. Métodos de quantificação	49
3.3.5.1. Quantificação direta	49
3.3.5.2. Quantificação indireta	49
3.3.5.3. Estimativa gráfica	50
3.4. CORRELAÇÃO TERMODINÂMICA	51
4. RESULTADOS	53
4.1. VALIDAÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	53
4.1.1. Refratometria	53
4.1.2. Refratometria e estimativa gráfica	58
4.2. DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES COM LÍQUIDOS IÔNICOS	62
4.2.1. Sistemas com dibenzotiofeno	65
4.2.1.1. Sistema 1: [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano	67

4.2.1.2. Sistema 2: [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano	75
4.2.1.3. Distribuição, seletividades e remoção do DBT.....	81
4.2.2. Sistemas com 4-metil-dibenzotiofeno.....	84
4.2.2.1. Sistema 3: [emim][DEtPO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano	86
4.2.2.2. Sistema 4: [emim][EtSO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano	92
4.2.2.3. Distribuição, seletividades e remoção do 4-MDBT	98
4.2.3. Sistemas com 4,6-dimetil-dibenzotiofeno	101
4.2.3.1. Sistema 5: [emim][DEtPO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano	103
4.2.3.2. Sistema 6: [emim][EtSO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano	109
4.2.3.3. Distribuição, seletividades e remoção do 4,6-DMDBT.....	115
4.3. CORRELAÇÃO DOS DADOS DE ELL USANDO O MODELO NRTL	118
5. DISCUSSÕES	119
5.1. DADOS DE ELL E CORRELAÇÃO COM NRTL	119
5.2. QUALIDADE DOS DADOS E TESTES DE HAND E OTHMER-TOBIAS	120
5.3. COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DOS DBTs.....	120
5.4. SELETIVIDADES DOS LIQUIDOS IÔNICOS	121
5.5. REMOÇÃO DO ENXOFRE DE N-DODECANO	122
6. CONCLUSÕES.....	123
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
8. REFERÊNCIAS	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura de cátions de líquidos iônicos. Da esquerda para a direita: alquilamônio, alquilfosfônio, N,N-dialquilimidazólio e N-alquilpiridínio. (Fonte: Welton, 1999.).....	5
Figura 2.2. Aplicações dos Líquidos Iônicos. (Fonte: Solvent Innovation, 2008.).....	6
Figura 2.3. Solubilidade do 1-octeno em quatro diferentes sais de trialquilmetilamônio tosilato a 80°C. n(C) = número de átomos de C no grupo alquila. (Fonte: Wasserscheid & Keim, 2000.) ...	8
Figura 2.4. Relação de equilíbrio para a acetona distribuída entre água e metil isobutil cetona. (Fonte: Richardson et al., 2002.)	12
Figura 2.5. Diagrama ternário tipo 0. (Fonte: Olaya et al., 2008.)	13
Figura 2.6. Diagrama ternário tipo 1. (Fonte: Treybal, 1951.).....	13
Figura 2.7. Diagrama ternário tipo 2. (Fonte: Treybal, 1951.).....	14
Figura 2.8. Evolução do diagrama ternário tipo 2. (Fonte: Treybal, 1951.).....	14
Figura 2.9. Evolução do diagrama ternário tipo 3. (Fonte: Treybal, 1963).....	15
Figura 2.10. Esquema de diagrama ternário tipo 4 (Fonte: Treybal, 1963).	15
Figura 2.11. Distribuição no equilíbrio do soluto B na fase rica em A, e na fase rica em C. (Fonte: Richardson et al., 2002.).....	16
Figura 2.12. Extração em batelada. (Fonte: Richardson et al., 2002.)	19
Figura 2.13. Sistema de múltiplo contato com solvente fresco. (Fonte: Richardson et al., 2002.)	20
Figura 2.14. Estrutura dos dibenzotiofenos: compostos aromáticos sulfurosos contaminantes do óleo diesel. (Fonte: Shafi & Hutchings, 2000.)	22
Figura 2.15. Mecanismo seqüencial da reação de HDS do DBT utilizando Co/Mo/Al ₂ O ₃ como catalisador. (Fonte: Shafi & Hutchings, 2000.).....	22
Figura 2.16. Dessulfurização em multi-estágio de óleo diesel modelo (500 ppm de S em n-dodecano) pelo líquido iônico [bmim][Cl/AlCl ₃]:0,35/0,65 para diferentes razões mássicas óleo/líquido iônico a temperatura ambiente. (Fonte: Bösmann et al., 2001.)	26
Figura 2.17. Conceito de dessulfurização profunda em correntes de refinarias por extração com líquidos iônicos. (Fonte: Jess et al., 2003.).....	27

Figura 2.18. Extração de DBT/DMDBT de n-dodecano usando diferentes líquidos iônicos. (Fonte: Zhang et al., 2004)	28
Figura 2.19. Influência da razão mássica óleo/líquido iônico para a extração em contra corrente de um óleo modelo (500 ppm de DBT em n-dodecano) com o líquido iônico [bmim]O ₄ SO ₄ ; temperatura ambiente. (Fonte: Eßer et al. 2004.)	30
Figura 3.1. Sistema de purificação de líquido iônico. (À direita: bomba de vácuo; à esquerda: recipiente contendo líquido iônico sob agitação magnética.).....	35
Figura 3.2. Recipiente para purificação, coleta e armazenamento dos líquidos iônicos utilizados nesta pesquisa.	35
Figura 3.3. Vistas laterais dos modelos de célula de equilíbrio utilizadas neste trabalho. I: modelo proposto por Stragevitch (1997); II: modelo baseado no proposto por Sandler (2006); A: fase superior; B: fase inferior; C: volume descartado da fase inferior. Medidas em centímetros.	37
Figura 3.4. Conexão entre células de equilíbrio usando mangueira envolta com lã de vidro. (Células vazias, foto ilustrativa.)	37
Figura 3.5. Agitador magnético Fisatom, modelo 752. (Fonte: Rilab, 2009.)	38
Figura 3.6. Banho termostático TECNAL, modelo TE 184. (Fonte: Tecnal, 2009.)	38
Figura 3.7. Balança analítica Shimadzu, modelo AX200. (Fonte: Shimadzu, 2009.).....	39
Figura 3.8. Titulador potenciométrico de Karl Fishcher, Mettler-Toledo, modelo DL 31. (Fonte: Mettler-Toledo, 2008a.).....	40
Figura 3.9. Densímetro Anton Paar, modelo DMA 5000. (Fonte: Anton Paar, 2008a.).....	41
Figura 3.10. Refratômetro Mettler-Toledo, modelo RE 40 D. (Fonte: Mettler-Toledo, 2008b.)..	42
Figura 3.11. Seringas e agulhas utilizadas neste trabalho.	42
Figura 3.12. Esquema gráfico da determinação de um ponto de névoa.	45
Figura 3.13. Frasco contendo solução saturada de DBT e n-dodecano. (DBT é o sólido branco decantado.).....	48
Figura 4.1. Comportamento do índice de refração ao longo das curvas binodais da fase aquosa e orgânica para o sistema água + fenol +1-butanol a 25°C.....	55
Figura 4.2. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de fenol ao longo das curvas binodais para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C.	55

Figura 4.3. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 1-butanol ao longo das curvas binodais para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C.	56
Figura 4.4. ELL para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: densimetria + refratometria; Δ,: refratometria.	58
Figura 4.5. Etapas da estimativa gráfica da composição da fase aquosa do sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. Software: Origin 8.0. ▲,—: ELL dado por refratometria somente; ●: alimentações; ■,.....: pontos de névoa e binodal; —: linha para estimativa gráfica ..	60
Figura 4.6. ELL para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: refratometria; Δ,—: refratometria + estimativa gráfica.	61
Figura 4.7. Variação do índice de refração com a fração mássica de DBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.....	66
Figura 4.8. Variação da densidade com a fração mássica de DBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.....	66
Figura 4.9. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de DBT e [emim][DEtPO ₄] ao longo da curva binodal para o sistema [emim][DEtPO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┃: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)	68
Figura 4.10. Comportamento da densidade em função da fração mássica de DBT e [emim][DEtPO ₄] ao longo da curva binodal para o sistema [emim][DEtPO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┃: incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)	69
Figura 4.11. Regiões de ELL mapeada para o sistema [emim][DEtPO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C.	70
Figura 4.12. Estimativa de diagrama ternário tipo IV para o sistema [emim][DEtPO ₄] + DBT + n-dodecano a 40°C.....	71
Figura 4.13. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][DEtPO ₄] + DBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; Δ, - - -: ESLL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	73
Figura 4.14. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][DEtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; Δ, - - -: ESLL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	74
Figura 4.15. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C.	75

Figura 4.16. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de DBT e [emim][EtSO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┃ : incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)	76
Figura 4.17. Comportamento da densidade em função da fração mássica de DBT e [emim][EtSO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┃ : incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)	77
Figura 4.18. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; Δ, - - -: ESLL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	79
Figura 4.19. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; Δ, - - -: ESLL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	80
Figura 4.20. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C.	81
Figura 4.21. Distribuição do DBT entre as fases iônica e covalente para os solventes [emim][DEtPO ₄] (□,) e [emim][EtSO ₄] (■,—) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL.	82
Figura 4.22. Seletividade dos solventes: [[emim][DEtPO ₄] (□,) e [emim][EtSO ₄] (■,—) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL..	82
Figura 4.23. Porcentagem de remoção de DBT de n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho) pelos solventes [emim][DEtPO ₄] (Δ) e [emim][EtSO ₄] (▲) na remoção.	83
Figura 4.24. Variação do índice de refração com a fração mássica de 4-MDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.....	85
Figura 4.25. Variação da densidade com a fração mássica de 4-MDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): Linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.....	85
Figura 4.26. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][DEtPO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (┃ : incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)	87
Figura 4.27. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][DEtPO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (┃ : incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)	88

Figura 4.28. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4-MDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	90
Figura 4.29. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	91
Figura 4.30. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.	92
Figura 4.31. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][EtSO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┃: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)	93
Figura 4.32. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][EtSO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┃: incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)	94
Figura 4.33. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4-MDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	96
Figura 4.34. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	97
Figura 4.35. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO ₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.....	98
Figura 4.36. Distribuição do 4-MDBT entre as fases iônica e covalente para os solventes [emim][DEtPO ₄] (○,) e [emim][EtSO ₄] (●,—) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL.	99
Figura 4.37. Seletividade dos solventes: [emim][DEtPO ₄] (○,) e [emim][EtSO ₄] (●,—) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL.	99
Figura 4.38. Porcentagem de remoção de 4-MDBT de n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho) pelos solventes [emim][DEtPO ₄] (○) e [emim][EtSO ₄] (●).	100
Figura 4.39. Variação do índice de refração com a fração mássica de 4,6-DMDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): Linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.	102

Figura 4.40. Variação da densidade com a fração mássica de 4,6-DMDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): Linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.	102
Figura 4.41. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][DEtPO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┘ : incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$).....	104
Figura 4.42. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][DEtPO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C. (┘ : incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$).....	105
Figura 4.43. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	107
Figura 4.44. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	108
Figura 4.45. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.	109
Figura 4.46. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][EtSO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO ₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┘ : incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$).....	110
Figura 4.47. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][EtSO ₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (┘ : incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$).....	111
Figura 4.48. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	113
Figura 4.49. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.).....	114
Figura 4.50. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO ₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.....	115

Figura 4.51. Distribuição do 4,6-DMDBT entre as fases iônica e covalente para os solventes [emim][DEtPO₄] (Δ,) e [emim][EtSO₄] (▲,—) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL. 116

Figura 4.52. Seletividade dos solventes: [emim][DEtPO₄] (Δ) e [emim][EtSO₄] (▲) para a remoção do DBT a 25 (azul) e 40°C (vermelho). 116

Figura 4.53. Porcentagem de remoção de 4,6-DMDBT de n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho) pelos solventes [emim][DEtPO₄] (Δ) e [emim][EtSO₄] (▲). 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Pontos de fusão de vários cloretos. (Fonte: Wasserscheid & Keim, 2000.).....	7
Tabela 2.2. Influência de diferentes ânions no ponto de fusão de sais de imidazólio. (Fonte: Wasserscheid & Keim, 2000.).....	7
Tabela 2.3. Comparação de diferentes cátions no processo de dessulfurização de um óleo diesel modelo (500 ppm de DBT em n-dodecano) por extração com líquidos iônicos do tipo [cátion][BF ₄].....	24
Tabela 2.4. Comparação de diferentes ânions no processo de dessulfurização de um óleo diesel modelo (500 ppm de DBT em n-dodecano) por extração com líquidos iônicos do tipo [bmim][ânion].....	25
Tabela 2.5. Dessulfurização em multiestágio de óleo diesel real pré-dessulfurizado ^a	27
Tabela 2.6. Remoção de compostos sulfurosos do óleo diesel real pré-dessulfurizado e de óleo modelo.	30
Tabela 2.7. Componentes de sistemas modelos utilizados na literatura pesquisada.	31
Tabela 3.1. Propriedades físicas dos compostos utilizados neste trabalho.....	34
Tabela 4.1. Frações mássicas, índice de refração médio experimental, desvios padrão e índice de refração calculado pela regressão múltipla das medidas nos pontos de névoa encontrados para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C ^a	54
Tabela 4.2. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C (frações mássicas).....	57
Tabela 4.3. Limites de detecção (frações mássicas) de enxofre na fase de óleo diesel modelo. (Entre parênteses estão os valores equivalentes em ppm.).....	64
Tabela 4.4. Densidade e índice de refração versus fração mássica (w) de DBT em dodecano a 25 e 40°C.	65
Tabela 4.5. Pontos de névoa: fração mássica, densidade, índice de refração e desvios padrão para o sistema [emim][DEtPO ₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.	67
Tabela 4.6. Dados de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio sólido-líquido-líquido (em negrito) para o sistema [emim][DEtPO ₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).	72

Tabela 4.7. Pontos de névoa: fração mássica, densidade, índice de refração e desvios padrão para o sistema [emim][EtSO ₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.	76
Tabela 4.8. Dados de equilíbrio líquido-líquido equilíbrio sólido-líquido-líquido (em negrito) para o sistema [emim][EtSO ₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares)..	78
Tabela 4.9. Dados de remoção do DBT de n-dodecano pelos solventes [emim][DEtPO ₄] e [emim][EtSO ₄] a 25 e 40°C.....	83
Tabela 4.10. Densidades e índice de refração versus fração mássica de 4-MDBT em dodecano a 25 e 40°C.	84
Tabela 4.11. Pontos de névoa: fração mássica, densidade, índice de refração e desvios padrão para o sistema [emim][DEtPO ₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.....	86
Tabela 4.12. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO ₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).	89
Tabela 4.13. Fração mássica, densidade, índice de refração e desvio para o sistema [emim][EtSO ₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.	93
Tabela 4.14. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO ₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).	95
Tabela 4.15. Dados de remoção do 4-MDBT de n-dodecano pelos solventes [emim][DEtPO ₄] e [emim][EtSO ₄] a 25 e 40°C.....	100
Tabela 4.16. Densidades e índice de refração versus fração mássica de 4,6-DMDBT em dodecano a 25 e 40°C.	101
Tabela 4.17. Fração mássica, densidade, índice de refração e desvio para o sistema [emim][DEtPO ₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.....	103
Tabela 4.18. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO ₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).....	106
Tabela 4.19. Fração mássica, densidade, índice de refração e desvio para o sistema [emim][EtSO ₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.....	110
Tabela 4.20. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO ₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).....	112
Tabela 4.21. Dados de remoção de 4,6-DMDBT de n-dodecano pelos solventes [emim][DEtPO ₄] e [emim][EtSO ₄] a 25 e 40°C.	117

Tabela 4.22. Parâmetros do modelo NRTL e desvios médios quadráticos para os sistemas abordados neste trabalho.	118
--	-----

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A	parâmetro de interação energética
B	parâmetro de interação energética dependente da temperatura
C	concentração (g/kg)
D	número de conjunto de dados para cada temperatura
F	função objetivo de composições
$\bar{f}$	fugacidade
f	representa função matemática
g	representa função matemática ou a energia de Gibbs
G	termo do modelo NRTL
i	componente nas Eqs. 3.17-19; número de linhas de amarração nas Eqs 3.20-21
j	componente nas Eqs. 3.17-19; componente nas Eqs 3.20-21
k	componente na Eq. 3.17; número de conjunto de dados nas Equações 3.20-21
m	massa nas Equações 3.1-7
M	massa nas Equações 2.1 e 2.3; massa molar nas Equações 3.8-10; número de linhas de amarração nas Eqs 3.20-21
$\bar{M}$	massa molar (g/mol)
N	número de mols nas Eqs. 2.2 e 2.4; omponente nas Eqs. 3.20-21
P	pressão
R	coeficiente de correlação linear
S	seletividade do solvente
T	temperatura (°C)
V	volume
x	fração molar
w	fração mássica

Letras Gregas

α	parâmetro de não randomicidade do modelo NRTL
γ	coeficiente de atividade
δ	desvio médio quadrático
Δ	variação
λ	comprimento de onda (nm)
ρ	densidade (g/cm ³)
σ	desvio padrão
Σ	somatório
T	parâmetro do modelo NRTL

Sobrescritos

25	temperatura de 25°C
40	temperatura de 40°C
I	fase I
II	fase II
alim	alimentação
calc	calculado
exp	experimental
fc	fase covalente
fi	fase iônica

Subscritos

0	valor inicial de uma variável
1, 2, 3	componentes 1, 2 e 3 de um dado sistema
cel	referente à célula de equilíbrio
f	valor final de uma variável
FA	fase aquosa

FO	fase orgânica
T	total

Siglas

4-MDBT	4-metil-dibenzotiofeno
4,6-DMDT	4,6-dimetil-dibenzotiofeno
BDS	biodessulfurização (biodessulfurization)
bmim	1-butil-3metil imidazólio
BT	benzotiofeno
DBT	dibenzotiofeno
const _H	coeficiente linear do teste de Hand
const _{OT}	coeficiente linear do teste de Othmer-Tobias
DEt	dietil
EDS	dessulfurização extrativa (extractive dessulfurization)
eeim	1-etil-3-etil imidazólio
ELL	equilíbrio líquido-líquido
emim	1-etil-3-metil imidazólio
ESLL	equilíbrio sólido-líquido-líquido
Et	etil
HDS	hidrodessulfurização (hydrodessulfurization)
k _H	coeficiente angular do teste de Hand
k _{OT}	coeficiente angular do teste de Othmer-Tobias
K _N	coeficiente de partição de Nernst
Me	metil
MT	metil-tiofeno
NRTL	<i>non random two liquid</i>
n _D	índice de refração
ODS	dessulfurização oxidativa (oxidative dessulfurization)
Oc	octil
omim	1-octil-3-metil imidazólio

ppm	partes por milhão
TMAC	hidrocloro de trimetilamina
prop _A	propriedade física: densidade calculada por um modelo
prop _B	propriedade física: índice de refração calculado por um modelo

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A queima de combustíveis fósseis pode fazer com que os níveis de poluentes gasosos no meio ambiente sejam inaceitáveis para um equilíbrio entre este e o homem. Por esta razão, há um enorme interesse mundial em pesquisas e estudos que forneçam ferramentas para a redução ou eliminação destas emissões para os próximos anos.

Para a diminuição das emissões veiculares, dois são os pontos onde atuar. Um é na redução da concentração de poluentes nos combustíveis utilizados e o outro na remoção destes dos gases resultantes da queima, isto é, no escape (catalisador) do automóvel.

Dentre os poluentes, os compostos com enxofre na forma de SO_x merecem destaque por causarem chuva ácida e redução da vida útil de catalisadores automotivos, os quais são usados para reduzir a emissão de material particulado existente nos gases da combustão. Segundo Araújo et al. (2007), o enxofre é um dos elementos químicos responsáveis por problemas de corrosão nas partes metálicas dos veículos com motores a diesel e também causa envenenamento dos catalisadores automotivos, reduzindo a sua eficiência. Por este motivo, a maior parte dos veículos pesados movidos a diesel não são equipados com catalisadores, agravando ainda mais os problemas da poluição.

A legislação ambiental mundial é cada vez mais restritiva com o teor de enxofre nos combustíveis. Assim, nos países da União Européia, o conteúdo máximo de enxofre no diesel está limitado a 50 ppm a partir de 2005, e deverá ser reduzido para 10 ppm em 2009 (OJEU, 2003). Nos Estados Unidos, o limite estabelecido pela *Environmental Protection Agency* é de 15 ppm, em vigor desde setembro de 2006 (EPA, 2000). No Brasil a legislação seguiu o mesmo caminho. Segundo o cronograma “Implantação do diesel mais limpo”, realizado pela Comissão Nacional de Transporte com base na Resolução nº 315 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2002), nas frotas cativas de ônibus urbanos de São Paulo e Curitiba, e nas regiões metropolitanas de Belém, Fortaleza e Recife o chamado diesel S-50 (com 50 ppm de S) já está implementado. Para 2010, esta regulamentação será aplicada nas cidades de Porto Alegre, Belo Horizonte e Salvador, por exemplo (CNT, 2009).

Na indústria do petróleo, combustíveis com baixo teor de enxofre costumam ser obtidos através do processo de hidrodessulfurização (HDS), que consiste em uma hidrogenação catalítica a altas temperaturas e pressões. Embora o processo HDS tenha se mostrado efetivo na remoção

do enxofre na forma de compostos sulfurosos alifáticos, a sua eficiência se encontra limitada pelas cada vez mais severas condições operacionais e o alto custo energético envolvido. Além disso, os compostos sulfurosos aromáticos, notadamente os derivados do dibenzotiofeno (DBT), mostram-se altamente resistentes à remoção via HDS. Por este motivo, a busca de tratamentos alternativos à HDS, eficientes, abrangentes quanto aos tipos de compostos sulfurosos e que consumam menos energia tem sido intensificada. Entre estes métodos alternativos, podem ser citados a remoção por dessulfurização oxidativa (ODS) em sistemas líquido-líquido (KAZU et al., 2001; CAMPOS-MARTIN et al., 2004; DESHPANDE et al., 2005; QIAN, 2008); a biodessulfurização (BDS) usando bactérias (KIRIMURA et al., 2001; MARTIN et al., 2005); e a extração líquida usando líquidos iônicos como solventes (dessulfurização extrativa, EDS) (BÖSSMANN et al., 2001; EßER et al., 2004; JESS et al., 2003; ZHANG et al., 2004). Este último método se baseia na diferença de solubilidade que os contaminantes sulfurosos apresentam entre óleo diesel, ou uma solução modelo deste, e líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos (LIs) constituem uma nova classe de materiais que vem atraindo enorme interesse industrial e científico por causa das suas propriedades favoráveis como solventes, mais especificamente o seu caráter benigno ao meio ambiente (*green solvents*). Líquidos iônicos são sais, compostos de um cátion orgânico relativamente grande e de um ânion, geralmente inorgânico, com ponto de fusão inferior a 100°C, e geralmente líquidos à temperatura ambiente. A sua principal característica é que se mantêm líquidos numa ampla faixa de temperatura e que não possuem pressão de vapor mensurável; portanto, não apresentam emissões gasosas potencialmente poluentes, como a maior parte dos solventes orgânicos convencionais.

Os objetivos deste trabalho são:

- a) Determinar experimentalmente dados do equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvendo um óleo diesel modelo e um líquido iônico a 25 e 40°C. O óleo diesel modelo será composto de n-dodecano e, separadamente, três diferentes compostos sulfurosos aromáticos, o DBT, o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Os líquidos iônicos usados serão o dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][DEtPO₄]) e o etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([emim][EtSO₄]); dados deste tipo são inexistentes na literatura até o presente momento;

- b) Correlacionar os dados experimentais assim obtidos usando o modelo NRTL (RENON & PRAUSNITZ, 1968) para o cálculo do coeficiente de atividade, com estimativa dos parâmetros de interação energética usando o Método Simplex Modificado de minimização (NELDER & MEAD, 1965) e uma função objetivo baseada nas composições das fases em equilíbrio (SØRENSEN et al., 1979);
- c) Verificar, através da distribuição dos solutos, das seletividades dos solventes e das porcentagens de dessulfurização, qual é o melhor líquido iônico (ou melhor ânion para o mesmo cátion) para a remoção de cada aromático sulfuroso de n-dodecano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item, inicialmente se comenta sobre o que existe na literatura a respeito dos líquidos iônicos, compostos de maior ênfase neste trabalho. A seguir, há a abordagem do fenômeno estudado, o equilíbrio líquido-líquido, a análise dos dados e sua aplicação no processo de extração líquida. Por fim, a dessulfurização profunda do diesel, tema desta pesquisa, é tratada sob os pontos de vista dos processos de hidrodessulfurização e dessulfurização extrativa.

2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

Como líquido iônico pode se entender, a princípio, duas coisas: soluções contendo íons dissociados, como por exemplo uma solução de NaCl; ou sais fundidos, como por exemplo KCl, em temperaturas maiores do que seu ponto de fusão.

Porém, geralmente, o termo sal fundido se refere a compostos com alto ponto de fusão, alta viscosidade e muito corrosivos, enquanto que, ao contrário, o termo líquido iônico se refere a compostos com ponto de fusão menor que 100°C, baixa viscosidade (relativa aos sais fundidos) e meio inerte (principalmente para estudos em cinética e eletroquímica) (WASSERSCHIED & KEIM, 2000). Outra característica muito importante destes compostos é a sua baixa pressão de vapor.

Como num sal, a estrutura da molécula de um líquido iônico contém um cátion e um ânion. Os cátions mais comumente estudados são o alquilamônio, o alquilfosfônio, o N,N-dialquilimidazólio, e o N-alquilpiridínio (WELTON, 1999). Suas estruturas são mostradas na Figura 2.1.

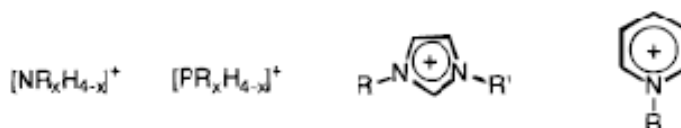


Figura 2.1. Estrutura de cátions de líquidos iônicos. Da esquerda para a direita: alquilamônio, alquilfosfônio, N,N-dialquilimidazólio e N-alquilpiridínio. (Fonte: Welton, 1999.)

Os líquidos iônicos são conhecidos há muitos anos. Por exemplo, o nitrato de etilamônio, $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, que tem um ponto de fusão de 12°C , foi descrito pela primeira vez em 1914. Atualmente, a Figura 2.2 esquematiza as várias aplicações industriais dos líquidos iônicos.



Figura 2.2. Aplicações dos Líquidos Iônicos. (Fonte: Solvent Innovation, 2008.)

2.1.1. Propriedades dos Líquidos Iônicos

As propriedades características dos líquidos iônicos variam com a mudança do ânion e/ou do cátion e pode-se fazer combinações destas estruturas para se obter características específicas previamente desejadas para um dado processo de extração, reação, etc. Abaixo estão listadas algumas das principais propriedades características dos líquidos iônicos (WASSERSCHIED & KEIM, 2000):

Ponto de fusão. É critério chave para a avaliação de um líquido iônico. Como mostra a Tabela 2.1, altos pontos de fusão são características de cloretos de metais alcalinos, enquanto que cloretos com cátions orgânicos fundem a temperaturas abaixo de 150°C . Juntamente com os cátions, na maioria dos casos um aumento no tamanho do ânion, sem mudança na carga, leva a um decréscimo no ponto de fusão, conforme mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.1. Pontos de fusão de vários cloretos. (Fonte: Wasserscheid & Keim, 2000.)

Sal	Ponto de fusão (°C)
NaCl	803
KCl	772
 Cl ⁻	R = R' = metil ([mmim][Cl]) ^a 125
	R = metil, R' = etil ([emim][Cl]) 87
	R = metil, R' = n-butil ([bmim][Cl]) 65

^a [mmim] = 1,3-dimetilimidazólio

Tabela 2.2. Influência de diferentes ânions no ponto de fusão de sais de imidazólio. (Fonte: Wasserscheid & Keim, 2000.)

Sal de imidazólio	Ponto de fusão (°C)
[emim][Cl]	87
[emim][NO ₂]	55
[emim][NO ₃]	38
[emim][AlCl ₄]	7
[emim][BF ₄]	6
[emim][CF ₃ SO ₃]	-9
[emim][CF ₃ CO ₂]	-14

Estabilidade térmica. É limitada pela força das ligações heteroátomo-carbono e heteroátomo-hidrogênio, e, como consequência, alguns líquidos iônicos tem uma faixa de temperatura maior que 400°C onde o composto se mantém com fase líquida estável.

Viscosidade. É determinada pela tendência dos líquidos iônicos em formar pontes de hidrogênio e pela força de suas interações de van der Waals. Pode ser reduzida, drasticamente em alguns casos, com o leve aumento da temperatura ou pela adição de pequenas quantidades de co-solventes orgânicos. A presença de umidade nos LIs também reduz sua viscosidade.

Acidez e habilidade de coordenação. São propriedades determinadas principalmente pela natureza do ânion. Porém, o cátion também influencia, de maneira que um líquido iônico é considerado um ácido de Lewis fraco devido ao íon de imidazólio propriamente dito. Ainda mais, o átomo de H na posição 2 de um íon imidazólio possui significante acidez de Brønstedt.

Solvatação e solubilidade. Um exemplo da variação da solubilidade de um alceno em um líquido iônico é mostrada na Figura 2.3, onde o aumento do número de C no grupo alquila do cátion faz com que o líquido iônico dissolva mais o alceno. Acredita-se com isto que o aumento do tamanho do radical ligado ao cátion do líquido iônico torna este composto menos higroscópico e mais lipofílico. Além disso, segundo Huddleston et al. (1998), as propriedades de solubilidade do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]PF₆) versus água mostram grande

similaridade do líquido iônico com solventes orgânicos. Porém, Welton (1999) diz que geralmente os LIs são imiscíveis com numerosos solventes orgânicos, se constituindo assim em uma alternativa polar e não aquosa para operações em sistemas bifásicos.

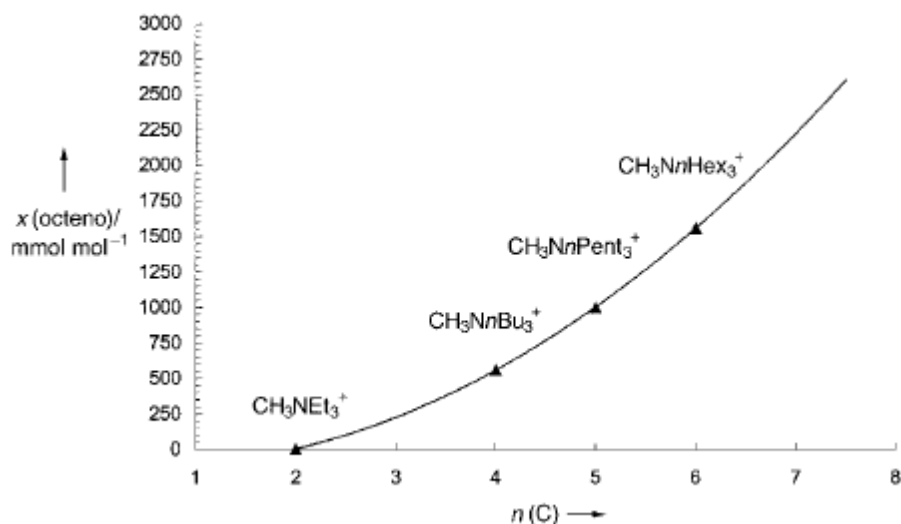


Figura 2.3. Solubilidade do 1-octeno em quatro diferentes sais de trialquilmetilamônio tosilato a 80°C. $n(C)$ = número de átomos de C no grupo alquila. (Fonte: Wasserscheid & Keim, 2000.)

2.1.2. Líquidos Iônicos como solventes e questões ambientais

Segundo Welton (1999), a classificação mais simples para um solvente é quanto a sua polaridade; um solvente polar é aquele que dissolve e estabiliza solutos dipolares ou com carga elétrica. Deste modo, os líquidos iônicos são classificados como solventes altamente polares. Portanto, uma solução contendo líquido iônico pode ser considerada como uma fase polar com propriedades determinadas pela habilidade do líquido iônico de formar pontes de H doador/receptor com o soluto (ou diluente) e pelo grau de deslocamento da carga no ânion da molécula de líquido iônico (DOMÁNSKA & MARCINIAK, 2004). Este efeito é mais pronunciado nos cátions de imidazólio e piridínio. Ainda mais, aumentando-se o tamanho dos substituintes alquila no cátion ou no ânion aumenta-se o caráter lipofílico.

Quanto ao meio ambiente, na indústria química os solventes estão no topo da lista de compostos danosos por duas razões: são usados em grandes quantidades e geralmente são líquidos voláteis de difícil contenção (WELTON, 1999). As palavras “processos limpos” e

“química verde” representam esforços para a redução das quantidades de produtos indesejados e também de consumo de solvente e catalisador nos processos químicos. Ao contrário dos solventes voláteis num dado meio de extração, os líquidos iônicos não possuem pressão de vapor mensurável, não havendo assim perda para a atmosfera por evaporação. Deste modo problemas ambientais e de segurança poderão ser evitados com o uso destes compostos como meio extratante ou de reação.

No contexto de segurança, dados de toxicidade e de alocação, até o ano 2000, não foram muito explorados para os líquidos iônicos. Como exemplos promissores do uso seguro dos líquidos iônicos como nova classe de “solventes verdes” em processos químicos, tem-se (WASSERSCHIED & KEIM, 2000):

- a) Processos com catalisadores superácidos, onde o líquido iônico tem possibilidade de substituir o HF;
- b) Processos onde sistemas aquosos não são possíveis ou mostram sérias desvantagens, pode-se aplicar um líquido iônico como meio polar alternativo a água;
- c) Operações de separação, onde a purificação de correntes de extrato para regeneração de solvente se dá muitas vezes por destilação devido ao uso de solventes voláteis. Este método só é adequado para a limpeza/regeneração de líquidos iônicos pela evaporação do soluto, uma vez que os LIs possuem caráter não volátil (pressão de vapor muito baixa e temperatura de saturação elevada) à pressão atmosférica.

Com relação ao meio ambiente, Wells e Coombe (2006) reportaram dez líquidos iônicos, a maioria com o ânion $[Cl^-]$, que mostram elevados índices de toxicidade (maior que metanol) para algas e invertebrados aquáticos, apresentando elevado potencial de dano a este ecossistema se liberados na água; os autores mostraram que a toxicidade aumenta com o tamanho da ramificação catiônica. Além disso, estudos sobre alguns líquidos iônicos mostram efeitos biológicos como: toxicidade em mamíferos (PERNAK & CZEPUKOWICZ, 2001; SWATLOSKI et al., 2003); alteração de atividade antimicrobiana (PERNAK et al., 2003; PERNAK et al., 2004); resistência à biodegradação (GATHERHOOD et al., 2004).

Contudo, Wasserscheid & Welton (2002) (*apud* ROGERS, R. **Chemical and Engineering News**. 80, 29 de abril, p. 4-6. 2002) citam que pode ser “projetado” um solvente líquido iônico

muito tóxico, porém, se forem utilizados os princípios da química verde neste campo de pesquisa, pode-se garantir que líquidos iônicos e os processos desenvolvidos com líquidos iônicos, são de fato verdes.

2.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Muitos compostos líquidos (ou às vezes sólidos), quando misturados em uma dada temperatura e pressão, e de acordo com a composição de cada um na mistura, formam uma solução líquida heterogênea, com duas fases de composições diferentes. Em vários casos, a diferença de densidade entre as fases é tal que há a formação de uma interface bem definida entre elas e diz-se que as fases estão em equilíbrio líquido-líquido (ELL).

O ELL é caracterizado pela igualdade de temperaturas, de pressões e de potenciais químicos dos componentes ao longo das fases; ou seja, o equilíbrio se caracteriza pela ausência de transferência líquida de calor, quantidade de movimento e massa entre as fases. Realizando o balanço total de massa ou molar num dado sistema bifásico, tem-se:

$$M_T = M^I + M^{II} \quad (2.1)$$

$$N_T = N^I + N^{II} \quad (2.2)$$

E por componente:

$$M_i = w_i^I M^I + w_i^{II} M^{II} \quad (2.3)$$

$$N_i = x_i^I N^I + x_i^{II} N^{II} \quad (2.4)$$

Onde M, N, w e x são a massa, o número de mols, a fração mássica e a fração molar do componente “i” nas fases I e II. O subscrito “T” se refere a total.

De acordo com Sandler (2006), de uma forma geral, o equilíbrio de fases é representado pela condição de isofugacidade, isto é, as fugacidades de cada um dos componentes da mistura devem ser iguais em cada fase. Esta condição, que é equivalente à igualdade dos potenciais químicos, pode ser representada por:

$$\bar{f}_i^I(T, P, x^I) = \bar{f}_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad (2.5)$$

As fugacidades ($\bar{f}$) são geralmente representadas pelo coeficiente de fugacidade (ϕ), quando há uma fase vapor envolvida ou pelo coeficiente de atividade (γ), quando há uma fase líquida envolvida, ou seja,

$$\bar{f}_i^I(T, P, x^I) = x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) f_i(T, P) \quad (2.6)$$

onde $f_i(T, P)$ é a fugacidade do componente “i” puro, igual para cada fase e se cancela na igualdade. Portanto, a condição de isofugacidade no caso do ELL se transforma em:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad (2.7)$$

Desta equação, vê-se que a separação de fases é um fenômeno que ocorre para soluções não ideais. Pois se estas fossem ideais, $\gamma_i^I = \gamma_i^{II} = 1$, e então $x_i^I = x_i^{II}$ para todos os compostos envolvidos, existindo somente uma fase no sistema.

De posse das equações do balanço de massa (ou molar), da condição de isofugacidade, e dos dados experimentais das composições no equilíbrio (frações mássicas ou molares) pode-se calcular os coeficientes de atividade. Este sistema de equações pode ser difícil de ser resolvido, pois para um sistema ternário, por exemplo, há seis equações acopladas para serem resolvidas, e ainda a dependência do coeficiente de atividade com a fração molar tem um comportamento não linear (SANDLER, 2006).

Existe na literatura uma série de modelos termodinâmicos que se baseiam na energia livre de Gibbs em excesso para expressar a dependência do coeficiente de atividade com a composição; alguns são completamente empíricos, como os modelos de Margules ou Van Laar (PRAUSNITZ et al., 1986), outros incorporam o conceito da composição local, como os modelos Wilson (WILSON, 1964) e NRTL (RENON & PRAUSNITZ, 1968), outros têm alguma base teórica na Mecânica Estatística, como UNIQUAC (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975); por último, alguns utilizam a idéia da contribuição de grupos, como os métodos UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1977) e ASOG (KOJIMA & TOCHIGI, 1979). Neste trabalho, o

modelo NRTL (*non random, two liquid*) será utilizado para correlacionar os dados experimentais. As equações do modelo são descritas no Item 3.4.

Para se representar graficamente o comportamento das fases em equilíbrio de um sistema ternário, são construídos diagramas triangulares ou retangulares. A vantagem de se usar a forma triangular é que a concentração do terceiro componente é obtida por medição direta num dos lados do triângulo. A Figura 2.4 o mostra o diagrama ternário para o sistema água + acetona + metil-isobutil-cetona (MIC).

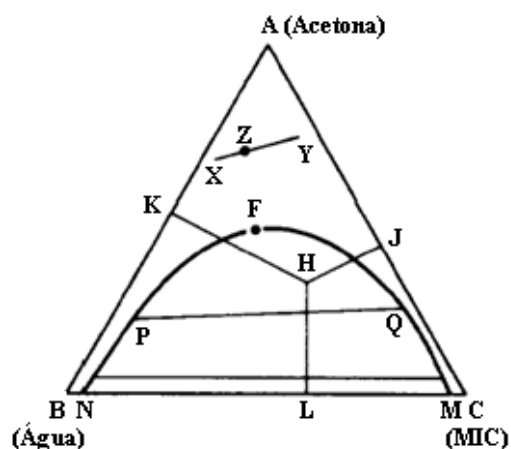


Figura 2.4. Relação de equilíbrio para a acetona distribuída entre água e metil isobutil cetona. (Fonte: Richardson et al., 2002.)

Conforme Richardson et al. (2002), o soluto (acetona) é completamente miscível com os dois solventes, embora os dois solventes sejam parcialmente miscíveis um no outro. Uma mistura ternária representada pelo ponto Z é um líquido homogêneo. Já uma mistura indicada pelo ponto H consiste nos três componentes (presentes na proporção das perpendiculares HL, HJ, HK) distribuídos em duas fases. A distância BN representa a solubilidade da MIC em água, e MC a da água em MIC. A área sob a linha curvada NPFQM, a curva binodal ou curva de solubilidade, representa a região de duas fases em equilíbrio. Estas fases tem composições situadas sobre a curva binodal, como os pontos P e Q, e a reta PQ que conecta as composições das fases em equilíbrio é conhecida como linha de amarração (*tie line*). Estas composições devem ser encontradas experimentalmente. O ponto F na curva binodal é conhecido como ponto crítico (*plait point*) e é um ponto limite que representa uma linha de amarração de comprimento zero, que conecta duas fases com composições idênticas (quer dizer, uma mistura homogênea). Este

ponto é fixo se a temperatura ou a pressão é fixa. Dentro da área sob a curva, a temperatura e a composição de uma fase determinam a composição da outra. Aplicando a regra das fases de Gibbs (SMITH et al., 2007) ao sistema de três componentes com temperatura e pressão constantes, o número dos graus de liberdade é igual a 3 menos o número das fases (estas condições eliminam dois graus de liberdade T e P). Na área onde existe somente uma fase líquida, dois graus de liberdade (duas composições) devem ser indicados. Em um sistema onde há duas fases líquidas, existe apenas um grau de liberdade.

Existem vários tipos de diagramas ternários; de acordo com Treybal (1963) estes são:

a) *Tipo 0 – nenhum par imiscível.* A região bifásica fica totalmente envolta pela região homogênea e todos os pares binários são totalmente miscíveis, conforme mostra a Figura 2.5.

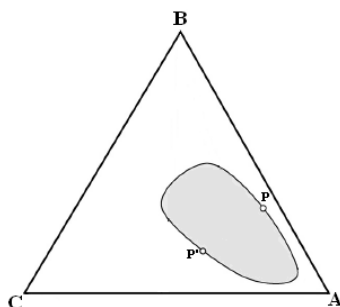


Figura 2.5. Diagrama ternário tipo 0. (Fonte: Olaya et al., 2008.)

b) *Tipo 1 – um par imiscível.* Na literatura sobre extração líquida, é o tipo mais comum (Figura 2.6), com uma região bifásica que inclui um dos eixos; dois dos três pares binários são totalmente miscíveis e a região apresenta um ponto crítico (P).

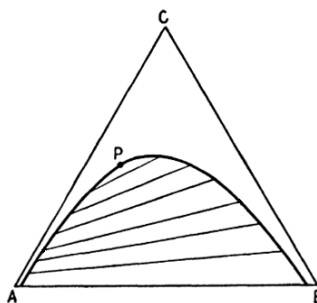


Figura 2.6. Diagrama ternário tipo 1. (Fonte: Treybal, 1951.)

c) *Tipo 2 – dois pares imiscíveis*. Conforme mostra a Figura 2.7, a região bifásica inclui dois dos três pares binários.

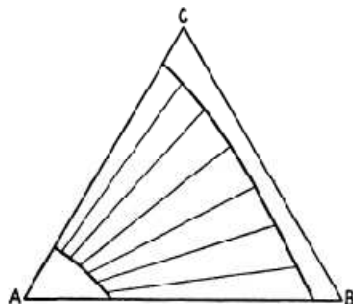


Figura 2.7. Diagrama ternário tipo 2. (Fonte: Treybal, 1951.)

A Figura 2.8 mostra a evolução esquemática de um diagrama ternário tipo 2. Com a variação da temperatura, as duas regiões com pontos críticos definidos (P_1 e P_2) se fundem formando uma única região de heterogeneidade.

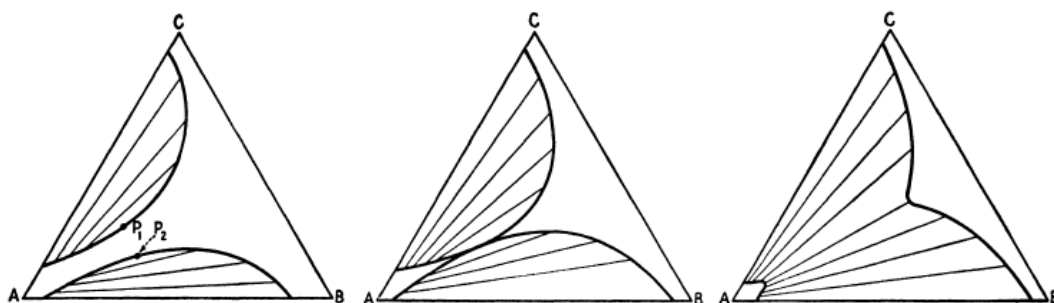


Figura 2.8. Evolução do diagrama ternário tipo 2. (Fonte: Treybal, 1951.)

d) *Tipo 3 – três pares imiscíveis*. Estes diagramas apresentam três regiões bifásicas. Sua evolução com a variação da temperatura pode formar uma região onde se formam três fases líquidas em equilíbrio (TREYBAL, 1963), conforme ilustra a Figura 2.9.

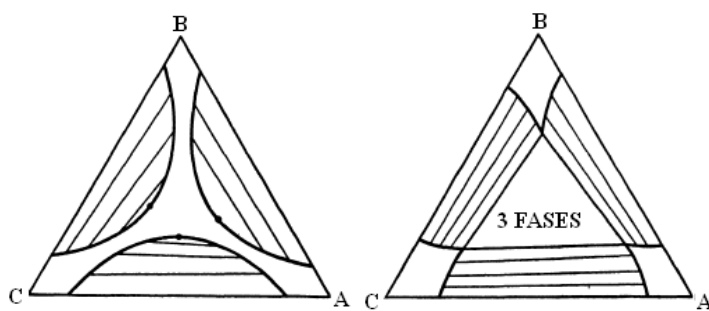


Figura 2.9. Evolução do diagrama ternário tipo 3. (Fonte: Treybal, 1963)

e) *Tipo 4 – formação de fase sólida.* Sistemas que apresentam este tipo de diagramas são muito complexos. A Figura 2.10 esquematiza a distribuição de um sólido (B) em dois líquidos parcialmente miscíveis. Nesta figura, na região onde se formam três fases, ocorre o equilíbrio sólido-líquido-líquido (ESLL) entre o sólido B puro e as soluções saturadas D e E.

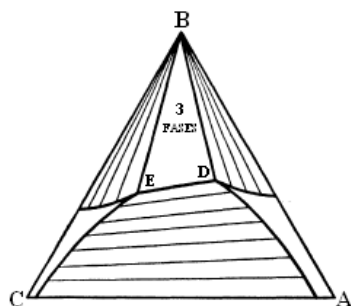


Figura 2.10. Esquema de diagrama ternário tipo 4 (Fonte: Treybal, 1963).

2.2.1. Coeficiente de distribuição de Nernst

Embora estes diagramas sejam fundamentais para apresentar os dados de equilíbrio, o diagrama de distribuição mostrado na Figura 2.11 é mais útil para determinar a preferência de solubilidade que um soluto tem em um ou outro solvente. As variáveis deste diagrama são as frações mássicas (ou molares) de um soluto B nas fases A (diluyente) e C (extratante). Analiticamente, a razão entre estas variáveis é definida como o coeficiente de distribuição (fator de separação) do soluto, ou coeficiente de distribuição de Nernst (K_N):

$$K_N = \frac{w_B^C}{w_B^A} \quad (2.8)$$

onde w_B^A e w_B^C são as frações mássicas de B nas duas fases (A e C). Conforme a Figura 2.11, se $K_N > 1$, o soluto B prefere a fase C; se $K_N < 1$, B prefere A. Quando $K_N = 1$, a separação é impossível, pois neste ponto se encontra o ponto crítico. Para poucos sistemas o K_N tende a ser constante dentro de uma certa faixa de composições em uma dada fase, e geralmente seus valores variam com a composição.

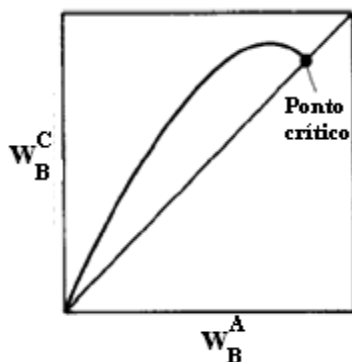


Figura 2.11. Distribuição no equilíbrio do soluto B na fase rica em A, e na fase rica em C.
(Fonte: Richardson et al., 2002.)

2.2.2. Seletividade de um solvente

Também pode-se calcular a seletividade do solvente, cujo valor indica se o solvente solubiliza preferencialmente o soluto ou o diluente. O cálculo da seletividade é dado pela razão entre os coeficientes de partição para o soluto e para o diluente entre as fases de diluente e solvente:

$$S = \frac{\frac{w_B^C}{w_A^C}}{\frac{w_B^A}{w_A^A}} \quad (2.9)$$

Para valores de $S > 1$, o solvente é adequado para a separação, pois o soluto solubiliza no solvente mais que o diluente; $S = 1$ significa que o solvente solubiliza diluente e soluto com a

mesma intensidade; $S < 1$, significa que o diluente solubiliza no solvente mais que soluto. Busca-se sempre valores de S maiores que 1.

2.2.3. Testes de Hand e Othmer-Tobias

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas binários ou ternários não podem ser analisados por testes de consistência termodinâmica derivados da equação de Gibbs-Duhem. Conforme citado por Carniti et al. (1978), esses testes são baseados na avaliação dos coeficientes de atividade ou da energia livre de Gibbs para uma única fase. Para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) os coeficientes de atividade são facilmente calculados através das relações de equilíbrio, porém as relações de ELL, aplicadas a cada fase, permitem somente a avaliação da razão dos coeficientes de atividades em cada fase. Por estas razões, testes empíricos ou semi-empíricos como os de Hand (1930) e Othmer e Tobias (1942) são utilizados.

O teste de Hand é aplicado para sistemas líquido-líquido em que os componentes A e C são muito pouco solúveis um no outro, e o soluto (componente C) tem baixa concentração em cada fase. Treybal (1944) demonstrou que a correlação de Hand, inicialmente proposta para frações mássicas, também pode ser aplicada para frações molares. A equação de Hand em frações molares é escrita como:

$$\log \left(\frac{x_B^A}{x_A^A} \right) = k_H \log \left(\frac{x_B^C}{x_C^C} \right) + \text{const}_H \quad (2.10)$$

O teste de Othmer-Tobias é derivado da equação empírica proposta por Bachman (1940) para incluir sistemas com líquidos muito imiscíveis. Segundo Carniti et al. (1978), uma demonstração análoga à de Treybal (1944) não é possível para a equação de Othmer-Tobias, porém os autores a aplicam em frações molares devido ao seu caráter empírico. A equação de Othmer-Tobias em frações molares é dada por:

$$\log \left(\frac{1-x_A^A}{x_A^A} \right) = k_{OT} \log \left(\frac{1-x_C^C}{x_C^C} \right) + \text{const}_H \quad (2.11)$$

A correlação linear destes testes é feita graficando-se, para Hand, $\log(x_B^A/x_A^A)$ versus $\log(x_B^C/x_C^C)$ e, para Othmer-Tobias, $\log(1 - x_A^A/x_A^A)$ versus $\log(1 - x_C^C/x_C^C)$ e aplicando a regressão de mínimos quadrados. Portanto o objetivo é obter gráficos lineares e quanto mais próximo da linearidade estiver o gráfico ($R^2 = 1$), melhor será a qualidade dos dados experimentais.

Carniti et al. (1978) testaram cada uma destas equações em 83 sistemas aquosos e 26 sistemas não aquosos e observaram que, para o teste de Hand, 94% dos sistemas apresentam $R^2 > 0,90$. Para o teste de Othmer-Tobias em frações molares, os autores verificaram que 91% dos sistemas apresentaram $R^2 > 0,90$.

2.2.4. Extração líquida

A extração líquida é uma operação unitária de transferência de massa baseada no equilíbrio líquido-líquido, onde a separação dos componentes de uma mistura líquida é feita pela ação de outro líquido no qual um ou mais dos componentes desejados da mistura inicial são preferencialmente solúveis. Assim o número mínimo de componentes neste processo é três:

- diluente: líquido do qual se deseja extrair um determinado soluto;
- soluto: componente que se deseja separar do diluente – pode ser sólido ou líquido;
- solvente ou extratante: líquido com o qual se extrai o soluto.

Nesta operação, é essencial que o diluente e o solvente sejam parcial, ou completamente imiscíveis e que três estágios estejam envolvidos:

- a) Agitação: para que a mistura diluente + soluto e o solvente entrem em contato íntimo;
- b) Decantação: para separação das duas fases resultantes, geralmente por ação da gravidade, embora também pode ser usada centrifugação;
- c) Recuperação: para separar o produto desejado e reciclar o solvente de cada fase.

É possível combinar os dois primeiros estágios em um único equipamento, tal como uma coluna que seja operada de maneira contínua (RICHARDSON et al., 2002); esta operação é

conhecida como *contato diferencial*. Outra forma é utilizar um equipamento de uma só etapa, e o exemplo principal é uma unidade misturadora-sedimentadora (*mixer-settler*), em que as características principais são a mistura das duas fases líquidas pela agitação (a temperatura pode variar como resultado do calor de solução), seguida da sedimentação pela ação da gravidade dentro de um mesmo equipamento.

Normalmente se usa o modo contínuo dentre os dois modos básicos, contínuo e o por etapas. Quando o processo acontece em uma única etapa, se realizam operações sucessivas de mistura do solvente com a alimentação e posterior separação por decantação dos dois líquidos imiscíveis. No processo em batelada de estágio simples ilustrado na Figura 2.12, o solvente e a solução são misturados e postos a separar em duas fases – o extrato E que contém o soluto requerido no solvente adicionado e o refinado R, a solução com menos soluto e algum solvente dissolvido. Com este simples arranjo, a mistura e a separação ocorrem no mesmo meio.



Figura 2.12. Extração em batelada. (Fonte: Richardson et al., 2002.)

Um esquema em série com duas fases é mostrada na Figura 2.13, onde os misturadores e os decantadores são mostrados como equipamentos separados.

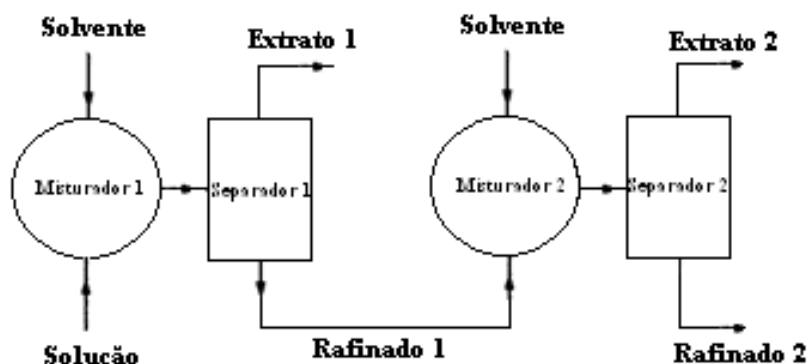


Figura 2.13. Sistema de múltiplo contato com solvente fresco. (Fonte: Richardson et al., 2002.)

A extração líquida é usada, por exemplo (TREYBAL, 1955):

- a) onde a destilação apresenta desvantagens, como:
 - em soluções diluídas nas quais o solvente deve ser separado por evaporação;
 - quando há formação de azeótropo (PINTO et al., 2005);
- b) a temperaturas moderadas em processos onde produtos que sofrem degradação térmica são manipulados.

Este processo é de várias maneiras complementar à destilação, tendo vantagens sobre esta nos seguintes casos quando:

- a) a destilação requer quantidades excessivas de calor, como, por exemplo, quando a volatilidade relativa dos compostos é perto da unidade;
- b) há formação de azeótropos limitando o grau de separação obtido na destilação;
- c) o aquecimento deve ser evitado;
- d) os componentes a serem separados têm natureza muito diferente.

Em todos os processos de extração, a característica importante é a natureza seletiva do solvente, na qual a separação dos compostos está baseada em diferenças de solubilidades, ao invés de diferenças nas volatilidades como na destilação. Além disso, as instalações para a extração são mais simples.

Como na separação líquido-vapor, o equipamento empregado na extração líquida contínua é usualmente uma coluna em contracorrente, que consta de um determinado número de etapas de equilíbrio interconectadas na configuração contracorrente. Em teoria, as fases atingem o equilíbrio em cada prato, mas como na prática isto não acontece, define-se uma eficiência do prato, em relação ao equilíbrio termodinâmico. Geralmente, o solvente mais leve é introduzido no fundo da coluna e, por gravidade, entra em contato com a solução do solvente mais pesado inserida na parte superior. O mecanismo de transferência de soluto de uma fase para a outra, que se dá por difusão molecular e/ou convecção, e os conceitos do equilíbrio de fases, de área interfacial, e renovação superficial, são todos similares no princípio àqueles encontrados na destilação e na absorção, mesmo que, na extração, a dispersão seja efetuada por meios mecânicos incluindo bombeamento e agitação, excetuando as operações em colunas recheadas (SCHEIBEL & KARR, 1950).

A porcentagem de extração, ou porcentagem de remoção, em base mássica, de um soluto de uma solução diluente é obtida através da Equação 2.12:

$$\text{Remoção(\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 = \frac{w_{\text{solute}}^{\text{alim}} - w_{\text{solute}}^{\text{refinado}}}{w_{\text{solute}}^{\text{alim}}} \times 100 \quad (2.12)$$

onde C é a concentração do soluto (g/kg); w é a fração mássica; o sobrescrito “alim” significa alimentação; e os subscritos “0” e “f” indicam inicial e final, respectivamente.

2.3. DESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DO DIESEL

O enxofre se encontra nas moléculas dos compostos alifáticos e alicíclicos que estão presentes na composição dos óleos combustíveis. Há mais de sessenta compostos orgânicos sulfurosos no óleo diesel (MA et al., 1994). Eles são basicamente representados por alquilbenzotiofenos, alquildibenzotiofenos, mercaptanos, sulfetos, dissulfetos, tióis e outros compostos poliaromáticos (SHAFI & HUTCHINGS, 2000). Compostos como o dibenzotiofeno (DBT) e especialmente seus compostos ramificados, 4-alkil-DBT e 4,6-dialquil-DBT, estão entre os mais difíceis de serem eliminados pelo processo convencional de hidrodessulfurização (HDS) e, portanto, são objeto de estudo para técnicas alternativas e complementares.

Os estudos que tratam da remoção do enxofre do óleo diesel envolvem a contaminação de alcanos (óleo diesel modelo) com um composto sulfuroso e a remoção deste com alguma técnica adequada. Há muitos casos em que é utilizado óleo diesel real, naturalmente contaminado com enxofre. O óleo diesel modelo costuma ser representado por alcanos de 12 a 16 carbonos na cadeia, sendo o n-dodecano ($C_{12}H_{26}$) um dos mais utilizados. Geralmente, para os estudos de dessulfurização, a contaminação do óleo modelo é feita com os compostos aromáticos sulfurosos refratários (*sterically hindered compounds*) ao processo HDS (Figura 2.14): dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

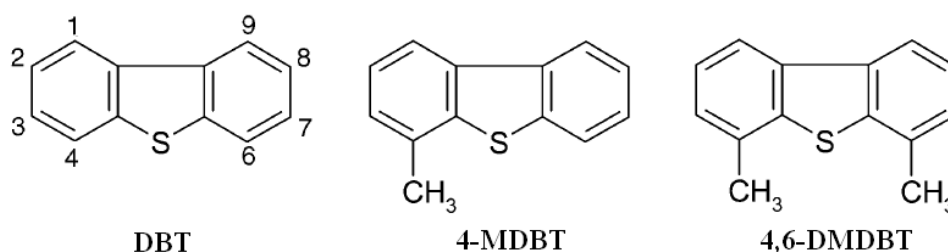


Figura 2.14. Estrutura dos dibenzotiofenos: compostos aromáticos sulfurosos contaminantes do óleo diesel. (Fonte: Shafi & Hutchings, 2000.)

A partir do óleo contaminado, a literatura apresenta várias técnicas estudadas para a remoção destes contaminantes. Abaixo serão comentadas as técnicas de HDS e de EDS com líquidos iônicos, processo foco deste trabalho.

2.3.1. Hidrodessulfurização

A hidrodessulfurização (HDS) é o principal processo responsável pela remoção de enxofre da maior parte dos combustíveis na indústria do petróleo (LIMA et al., 2003). Neste processo, compostos sulfurosos são convertidos a H_2S (SHAFI & HUTCHINGS, 2000) conforme mostra a Figura 2.15.

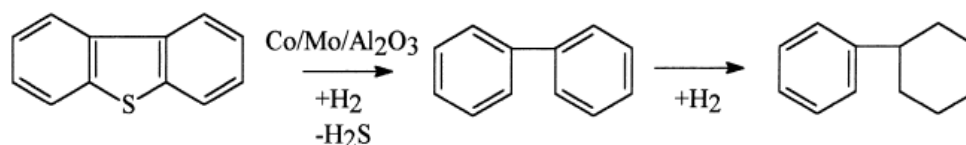


Figura 2.15. Mecanismo sequencial da reação de HDS do DBT utilizando $Co/Mo/Al_2O_3$ como catalisador. (Fonte: Shafi & Hutchings, 2000.)

O que define a reação HDS é a reatividade, dependente da localização do átomo de enxofre na molécula do composto sulfuroso e da configuração espacial do mesmo (TOPSOE et. al, 1996). Conforme Kabe et al. (1992), o teor remanescente de composto sulfuroso no meio reacional é representado pelas espécies de difícil remoção, nas quais os radicais metil destas moléculas inibem a adsorção do átomo de S na superfície do catalisador.

Visando a redução da concentração destas moléculas menos reativas no combustível para os níveis de S tolerados atualmente, o processo de HDS profunda (avançada) tem recebido muita atenção (KWAK et al., 2000). Algumas propostas desenvolvidas para a HDS profunda, segundo Szklo (2005), são:

- a) desenvolver catalisadores mais seletivos ou que reduzem a ocorrência de reações paralelas indesejáveis na HDS;
- b) desenvolver reatores avançados que incluem também suportes especiais para os catalisadores;
- c) combinar o hidrotratamento com outras operações, como:
 - destilação catalítica (GARDNER et al., 2001; REEDY et al., 2002; BABICH & MOULIJN, 2003);
 - alquilação dos compostos sulfurados para aumento do ponto de ebulição;
 - aromatização (BABICH & MOULIJN, 2003);
 - aumento da octanagem (BABICH & MOULIJN, 2003).

A principal desvantagem da HDS é que este processo requer elevadas condições operacionais para retirar os componentes refratários, de forma que é necessário complementar com outros processos, como por exemplo ODS, BDS ou EDS. Além disso, a HDS necessita de elevados custos nas instalações por, por exemplo, requerer temperatura de 350°C e pressões elevadas de 30 a 100 bar (JESS & EßER, 2005), utilizar H₂ em excesso e catalisadores a base de cobalto e molibdênio (SALEM, 1994), e gerar produtos indesejáveis como olefinas saturadas, o que causa uma perda considerável da octanagem do combustível (exceção para o caso de combinação com aumento da octanagem), um aumento da formação de coque e uma diminuição da vida útil do catalisador (SHOREY et al., 1999; SZKLO, 2005).

Sendo assim, pesquisas sobre dessulfurização estão recebendo bastante atenção para desenvolver processos alternativos, sendo todos eles baseados na melhoria da qualidade do produto final e na diminuição dos custos operacionais.

2.3.2. Dessulfurização extrativa

Este processo consiste em uma extração líquida, onde o soluto (composto sulfuroso contaminante) tem preferência pelo solvente em relação ao diluente, contanto que o solvente possua as características desejadas, tanto em termos de processo quanto de meio ambiente. Na literatura existem reportados trabalhos sobre a extração dos contaminantes do diesel com líquidos iônicos, geralmente a temperaturas e pressões mais brandas que na HDS. Como principais resultados são mostradas curvas de extração e de coeficiente de partição, e níveis de S no óleo diesel abaixo de 100 ppm. Portanto, estes estudos, que envolvem tanto óleo diesel como gasolina, mostram que esta alternativa pode ser viável como complemento à HDS num processo de dessulfurização profunda.

Segundo Bösmann et al. (2001), os líquidos iônicos removem os aromáticos sulfurosos por interação química. Por possuírem uma parte catiônica e outra aniônica, há dois tipos de interações diferentes com o soluto sulfuroso: química e estrutural. A análise da interação para diferentes misturas de cátions e ânions leva a crer que o tamanho das estruturas contribui mais que a natureza química. Assim, cátions e ânions maiores apresentam maior poder de dessulfurização. Por outro lado, interações ácido-base de Lewis também aumentam o poder de extração do líquido iônico. As Tabelas 2.3 e 2.4 mostram isto.

Tabela 2.3. Comparação de diferentes cátions no processo de dessulfurização de um óleo diesel modelo (500 ppm de DBT em n-dodecano) por extração com líquidos iônicos do tipo [cátion][BF₄].

Cátion	Teor final de S (ppm)
[emim]	450
[bmim]	420
[omim]	380

Condições gerais: 50°C, razão mássica n-dodecano/líquido iônico = 5, tempo de mistura 15 min, [moim]: 1-metil-3-octil imidazólio. (Fonte: Bösmann et al., 2001.)

Tabela 2.4. Comparação de diferentes ânions no processo de dessulfurização de um óleo diesel modelo (500 ppm de DBT em n-dodecano) por extração com líquidos iônicos do tipo [bmim][ânion].

Ânion	Teor final de S (ppm)
[PF ₆]	440
[CF ₃ SO ₃]	430
[BF ₄]	420
[Cl]	410
[MeSO ₄]	410
[MeSO ₃]	410
[OcSO ₄]	350

Condições gerais: 60°C (exceto para o ânion Cl⁻: 80°C), razão mássica n-dodecano/líquido iônico = 5, tempo de mistura 15 min. (Fonte: Bösmann et al., 2001.)

Além disso, o mecanismo para a extração dos sulfurosos aromáticos com líquidos iônicos de imidazólio é baseado nas interações π - π entre as ligações insaturadas do composto sulfuroso e o anel de imidazólio do líquido iônico. À medida que o anel conjugado do composto sulfuroso ou as ramificações alquila no anel de imidazólio se tornam maiores, mais forte é a interação entre o composto sulfuroso e o líquido iônico (JIANG et al., 2008).

Um fator importante para a aplicabilidade de um extratante é a solubilidade mútua com o diluente. Jiang et al. (2008) ressaltam que a solubilidade de um líquido iônico de imidazólio na gasolina pode contaminar o combustível e resultar em poluição com NO_x, e que a solubilidade do óleo no líquido iônico leva a um aumento nos custos do processo. Porém, segundo os autores, uma quantidade razoável do óleo no líquido iônico ajuda na regeneração do solvente por diluição em água, uma vez que a fase oleosa presente no líquido iônico atuaria como agente de extração, tornando a separação do composto sulfuroso do líquido iônico mais fácil.

Os mesmos autores também reportam que a solubilidade dos compostos sulfurosos 3-metil-tiofeno (3-MT), benzotiofeno (BT) e DBT no líquido iônico dietilfosfato de n-etil-n-etilimidazólio ([eeim][DEtPO₄]) decresce muito com o aumento do teor de umidade no líquido iônico, e sugerem que os compostos sulfurosos dissolvidos podem precipitar e separar por um processo de diluição em água; além disso, 50% em massa de água em líquido iônico é suficiente para transferir completamente o composto sulfuroso para a fase do óleo.

Bösmann et al. (2001) também usaram líquidos iônicos para obter dados de extração seletiva dos compostos aromáticos sulfurosos de n-dodecano como óleo diesel modelo em diferentes temperaturas. Além de dados de extração em uma única etapa, para atingir a

dessulfurização profunda os autores realizaram o processo em várias etapas à temperatura ambiente. Diluindo 500 ppm de DBT em n-dodecano, e em seguida adicionando [bmim][Cl/AlCl₃]:0,35/0,65 à mistura nas razões 1/2, 1/5 e 1/10 com relação à massa de óleo adicionada, verificaram que o líquido iônico e o n-dodecano formam uma mistura bifásica e que o processo de extração se dá rapidamente, isto é, após cinco minutos de agitação não houve variação do teor final de composto sulfuroso em n-dodecano. O [bmim][Cl/AlCl₃]:0,35/0,65 foi escolhido pois mostra melhores resultados de extração que os outros solventes estudados pelos autores. A Figura 2.16 mostra que maiores razões líquido iônico/óleo dão melhores resultados na extração.

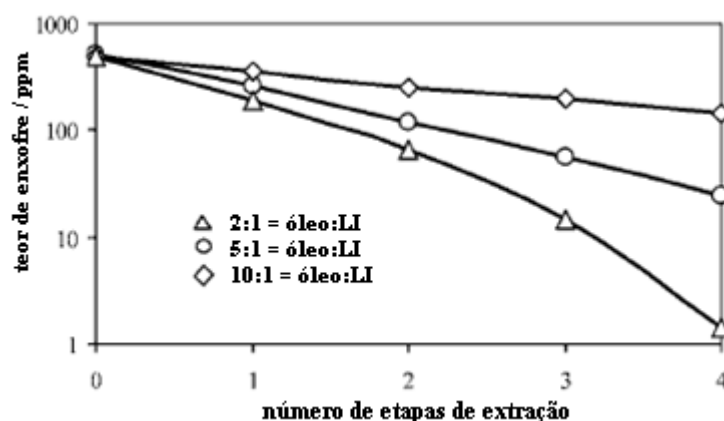


Figura 2.16. Dessulfurização em multi-estágio de óleo diesel modelo (500 ppm de S em n-dodecano) pelo líquido iônico [bmim][Cl/AlCl₃]:0,35/0,65 para diferentes razões mássicas óleo/líquido iônico a temperatura ambiente. (Fonte: Bösmann et al., 2001.)

Na extração do enxofre do diesel real pré-dessulfurizado, mostrado na Tabela 2.5, o líquido iônico [bmim][Cl/AlCl₃]:0,35/0,65, mostra também melhores resultados comparado com outros solventes, como uma mistura de metanosulfonados e [bmim][OcSO₄]; porém, verificou-se que a extração do óleo real é mais complicada que a do óleo modelo, devido à complexa composição química e presença de impurezas.

Tabela 2.5. Dessulfurização em multiestágio de óleo diesel real pré-dessulfurizado^a.

Estágio	[bmim][Cl]/[AlCl ₃]	[HN(C ₆ H ₁₁)Et ₂][MeSO ₃]/[HNBu ₃][MeSO ₃] = 1/1	[bmim][OcSO ₄]
1	375	375	375
2	220	330	320
3	160	300	280
4	130	270	260
5	75	240	235

^a 60°C, razão mássica n-dodecano/líquido iônico = 5, tempo de mistura 15 min. (Fonte: Bösmann et al., 2001.)

O conceito de uma unidade de extração líquida para remoção de compostos sulfurosos aromáticos de óleo diesel utilizando um líquido iônico como agente extratante foi proposto por Jess et al. (2003), conforme mostra a Figura 2.17. Os autores apresentam resultados da extração de dodecanotiol, DBT, 4-MDBT, e 4,6-DMDBT de n-dodecano e de um óleo com 18% de hidrocarbonetos aromáticos, utilizando como solventes octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][OctSO₄]) e tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][AlCl₄]). A utilização de um líquido iônico halogenado mostra melhores resultados do que com um livre de halogênios.

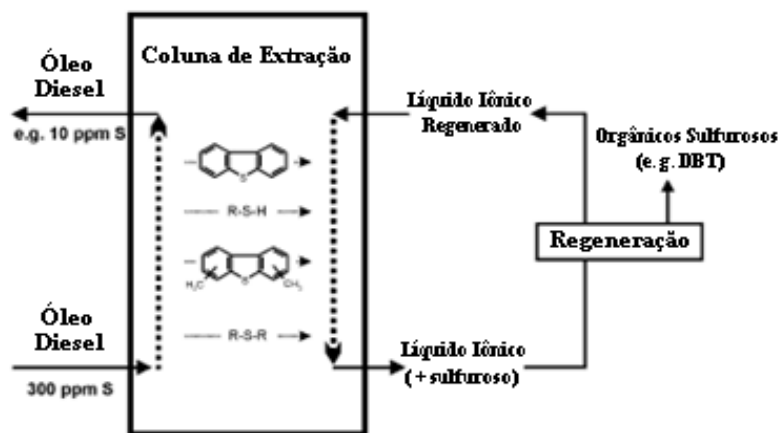


Figura 2.17. Conceito de dessulfurização profunda em correntes de refinarias por extração com líquidos iônicos. (Fonte: Jess et al., 2003.)

Porém, numa razão mássica de líquido iônico/óleo igual = 1, utilizando [bmim][OcSO₄], é obtida uma redução no teor de DBT de 500 para 4 ppm, em cinco etapas de extração (em cada etapa, líquido iônico fresco sendo colocado). Além disso, a seletividade deste líquido iônico para a extração dos derivados do DBT é praticamente a mesma que para o DBT, o que é uma vantagem com relação à HDS.

Os resultados com óleo diesel real (375 ppm) apresentam valores para o coeficiente de partição 50% menores do que com óleo diesel modelo. Considerando aspectos de engenharia, os autores concluem que, para uma fração final de compostos sulfurosos no óleo de 10 ppm, uma alimentação com 300 ppm e uma razão mássica de líquido iônico/n-dodecano igual a 1,33, o número de pratos teóricos é igual a seis, considerado um valor aceitável para uma coluna de extração líquida.

Operações conjuntas com a EDS também vêm sendo estudadas. Lo et al. (2003) reportaram dados de dessulfurização de óleo combustível leve envolvendo duas operações: extração seguida de oxidação. Utilizaram tetradecano como diesel modelo, DBT como contaminante, e os líquidos iônicos hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][PF₆]) e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][BF₄]) como solventes para a extração. O resultado da extração é a redução do teor de DBT em tetradecano de 758 ppm para 400 e 466 ppm, com [bmim][PF₆] e [bmim][BF₄], respectivamente.

Zhang et al. (2004) apresentam a potencialidade de dessulfurização dos líquidos iônicos [emim][BF₄], [bmim][BF₄], [bmim][PF₆], [hmim][PF₆] e AlCl₃-TMAC (1,5:1,0 e 2,0:1,0) tendo, o último, capacidade de absorção de sulfurosos mais elevada em se tratando de óleos reais. Para a remoção de DBT e 4,6-DMDBT foram utilizados três líquidos iônicos e os resultados são mostrados na Figura 2.18.

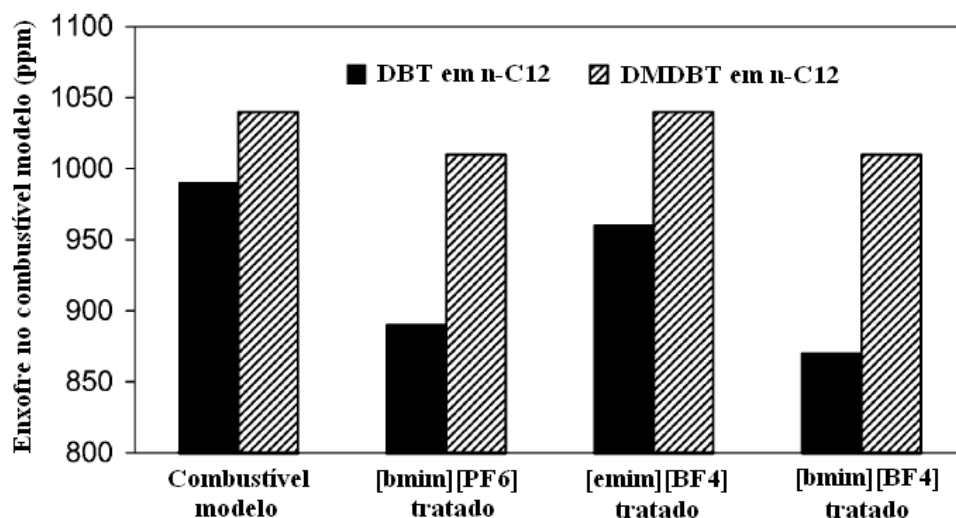


Figura 2.18. Extração de DBT/DMDBT de n-dodecano usando diferentes líquidos iônicos.
(Fonte: Zhang et al., 2004)

Segundo Zhang et al. (2004), um tempo de agitação de 30 minutos é mais que suficiente para o estabelecimento do equilíbrio e para a adequada absorção dos compostos sulfurosos de n-dodecano. Os melhores resultados, em base mássica, são para o [bmim][BF₄], porém, em base molar, o melhor resultado é do [bmim][PF₆], embora a diferença é pequena entre os dois solventes. Comprova-se que o derivado metilado do DBT mostra maior resistência à remoção. Mesmo assim, verifica-se, comparando com os resultados de Jess et al. (2003), que o tipo de DBT extraído influencia pouco na capacidade de extração do líquido iônico.

Ainda de acordo com Zhang et al. (2004), a elevada afinidade do líquido iônico para os compostos aromáticos sulfurosos se dá pela alta polaridade dos primeiros. As moléculas de DBTs com densidade eletrônica muito deslocada podem ser rapidamente polarizadas e absorvidas através da interação com os líquidos iônicos. Os efeitos, já mencionados, do cátion e do ânion do líquido iônico, e o efeito estérico dos compostos absorvidos, na capacidade de absorção do solvente são citados pelos autores.

Esta afinidade do composto sulfuroso pelo líquido iônico ao invés do óleo é quantificada com o cálculo do coeficiente de distribuição. Do modo como são tratados os valores deste coeficiente (se constante, ou dependente da composição, etc) se obtém um número de pratos teóricos para uma operação de extração baseada em dados de equilíbrio líquido-líquido. Sendo assim, Eßer et al. (2004) determinaram valores de K_N para sistemas líquido iônico + composto aromático sulfuroso + óleo modelo à temperatura ambiente. Utilizando [bmim][OcSO₄] + n-dodecano + DBT ou 4-MDBT ou 4,6-DMDBT, obtiveram valores para K_N iguais a 1,90, 1,30, e 0,90, respectivamente. Considerando os três contaminantes simultaneamente (100 ppm cada), os valores para K_N são 1,90 para o DBT, 1,2 para o 4-MDBT, e 0,8 para o 4,6-DMDBT.

Numa solução de n-dodecano + DBT (500 ppm), os autores analisaram a influência da razão mássica de óleo/líquido iônico na dessulfurização em vários estágios. A Figura 2.19 mostra que a extração é mais eficiente quanto menor a razão óleo/líquido iônico, e que o processo é controlado por um valor constante de $K_N = 2,0$, conforme indicado pela linha reta do logaritmo da concentração de DBT *versus* o número de etapas.

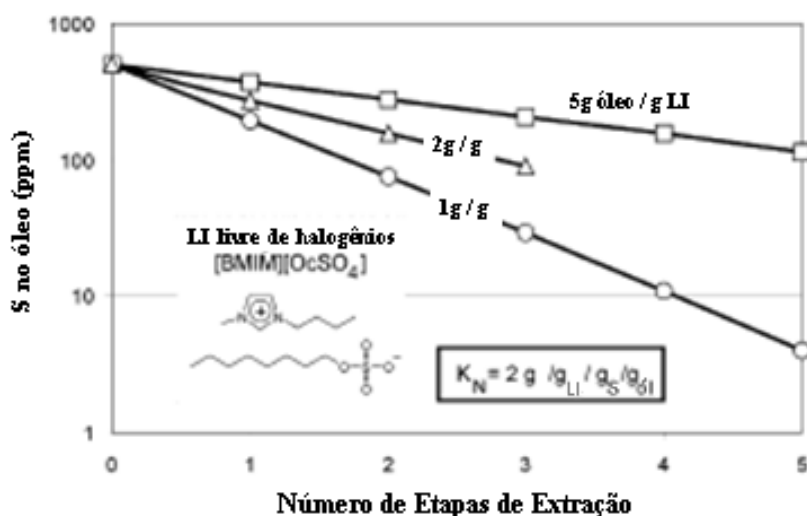


Figura 2.19. Influência da razão mássica óleo/líquido iônico para a extração em contra corrente de um óleo modelo (500 ppm de DBT em n-dodecano) com o líquido iônico [bmim]OcSO₄; temperatura ambiente. (Fonte: Eßer et al. 2004.)

Também foi constatado que, junto com o composto sulfuroso, uma fração de óleo modelo é solubilizada na fase rica em líquido iônico. Nos líquidos iônicos [bmim][OcSO₄] e [emim][EtSO₄], a solubilidade do n-dodecano é de 4% e 1%, mássicos, respectivamente. Porém, os valores da solubilidade da fase rica em óleo na fase rica em líquido iônico variam com a fração de DBT.

Nos testes com óleo diesel real, não foi possível aos autores determinar o K_N de cada contaminante do combustível. Sendo assim, foi encontrado um valor de K_N médio baseado no teor total de compostos sulfurosos no óleo real e comparado com o valor para o óleo modelo (Tabela 2.6).

Tabela 2.6. Remoção de compostos sulfurosos do óleo diesel real pré-dessulfurizado e de óleo modelo.

	K_N	
	Óleo diesel real ^a	Óleo modelo ^b
[bmim][BF ₄]	0,2	0,7
[bmim][OcSO ₄]	0,3-0,8	1,6
[emim][EtSO ₄]	0,1-0,4	0,7

^aDiferentes amostras de óleo diesel real pré-dessulfurizado com 200-400 ppm de S, razão mássica de óleo/líquido iônico = 1, tempo de mistura de 15 min, temperatura ambiente. ^bÓleo modelo Fluka com DBT, razão mássica óleo/líquido iônico = 1, tempo de mistura de 15 min, temperatura ambiente. (Fonte: Eßer et al., 2004.)

Além disso, em experimentos com uma unidade *mixer-settler* de dois estágios em escala laboratorial para o sistema modelo [emim][EtSO₄] + DBT + ciclohexano, de 305 ppm iniciais, o teor de contaminante no óleo modelo caiu para 130 ppm, valor idêntico ao ideal determinado experimentalmente para um $K_N = 0,7$, mostrando que o conceito de EDS com líquidos iônicos é factível.

Dados de ELL envolvendo n-dodecano + DBT (e derivados metilados) + os líquidos iônicos tratados neste trabalho não existem até o momento na literatura revisada. Na Tabela 2.7 encontram-se os autores citados acima como revisão bibliográfica e os compostos tratados em seus estudos de dessulfurização.

Um estudo mais aprofundado com o fornecimento de dados de equilíbrio líquido-líquido, junto com uma análise da viabilidade econômica e da regeneração do solvente, e por fim a simulação computacional do processo com os sistemas apresentados aqui, elucidaria ainda mais uma possibilidade de aplicação da técnica de EDS como complemento ou alternativa para dessulfurização profunda do diesel em escala industrial. E isto é, em parte, a proposta deste trabalho.

Tabela 2.7. Componentes de sistemas modelos utilizados na literatura pesquisada.

Referência	Óleo modelo	Contaminante	Líquido iônico
		Dodecanotiol	
Jess et al. (2003)	n-dodecano	DBT MDBT 4,6-DMDBT	[bmim][AlCl ₄] [bmim][OcSO ₄]
Lo et al. (2003)	tetradecano	DBT	[bmim][PF ₆] [bmim][BF ₄]
Zhang et al. (2004)	n-dodecano	DBT 4,6-DMDBT	[emim][BF ₄] [bmim][BF ₄] [bmim][PF ₆]
Eßer et al. (2004)	n-dodecano	BT DBT 4-MDBT 4,6-DMDBT	[bmim][Cl/AlCl ₃] [bmim][BF ₄] [bmim][PF ₆] [bmim][OcSO ₄] [emim][EtSO ₄]

3. EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES

A Tabela 3.1 mostra os compostos utilizados neste trabalho e suas propriedades físicas. Não é possível obter o índice de refração de substâncias sólidas.

3.1.1. Purificação dos líquidos iônicos

Boa parte dos líquidos iônicos reportados são fortemente higroscópicos, como é o caso do [emim][DEtPO₄] e do [emim][EtSO₄] utilizados neste trabalho, e têm sua pureza alterada pela presença de umidade. Por esta razão, Wasserscheid e Keim (2000) afirmam que a maior pureza possível de um líquido iônico é obtida durante o processo de síntese deste. Assim, é necessária a purificação do líquido iônico através da redução desta umidade para que não exista influência significativa nos dados de ELL ternário. A presença de umidade pode afetar os diagramas, já que o equilíbrio passa a ser quaternário pela aparição da água como mais um componente.

Por este motivo, foi desenvolvido e montado um sistema de remoção de umidade baseado na destilação a vácuo. Aproximadamente 50 g de líquido iônico são colocados dentro de um recipiente apropriado e submetidos a vácuo (8 kPa ou 60 mmHg) durante 24 horas sob agitação magnética e aquecimento (50°C). Decorrido este tempo, insere-se nitrogênio e o frasco é fechado e guardado. O recipiente possui tampa com rosca superior e coletor lateral que permite a retirada do líquido iônico com o frasco fechado. A Figura 3.1 mostra uma foto do sistema para purificação de líquido iônico. Este sistema foi desenvolvido por Álvarez & Oliveira (2009). A Figura 3.2 mostra uma foto do recipiente contendo líquido iônico.

Tabela 3.1. Propriedades físicas dos compostos utilizados neste trabalho.

Composto	Massa molar (g/mol)	ρ (g/cm ³) ^a		n_D ^a		PF ^b (°C)	PE ^b (°C)	Pureza ^b (%)	Marca
		25°C	40°C	25°C	40°C				
[emim][EtSO ₄]	236,29	1,236834	1,226378	1,4789	1,4745	-	-	95	Fluka
[emim][DEtPO ₄]	264,26	1,157841	1,148013	1,4733	1,4691	-	-	≥98	Aldrich
DBT	184,26	1,35 ^c		-	-	97-100	332-333	≥98	Fluka
4-MDBT	198,28	1,27 ^d		-	-	64-68	298	96	Aldrich
4,6-DMDBT	212,31	-		-	-	153-157	-	97	Aldrich
n-dodecano	170,33	0,745150	0,734325	1,4196	1,4131	-9,6	215-217	99,6	Fluka

^a média de três valores

^b fornecido pelo fabricante

^c Schaffrin e Trotter (1970)

^d Freitas et al. (2010)



Figura 3.1. Sistema de purificação de líquido iônico. (À direita: bomba de vácuo; à esquerda: recipiente contendo líquido iônico sob agitação magnética.)



Figura 3.2. Recipiente para purificação, coleta e armazenamento dos líquidos iônicos utilizados nesta pesquisa.

Com este sistema de purificação, é possível chegar teores de água inferiores a 500 ppm, tanto para o $[\text{emim}][\text{DEtPO}_4]$ quanto para o $[\text{emim}][\text{EtSO}_4]$. Estes teores de água foram medidos pela titulação potenciométrica de Karl-Fischer, comentada no Item 3.2.5.

3.2. EQUIPAMENTOS

3.2.1. Célula de equilíbrio

Consiste em uma câmara encamisada, feita de vidro e provida de coletores laterais para retirada das amostras de ambas as fases. A coleta é feita com o uso de seringas. Os septos permitem a introdução da seringa sem que haja perda de massa por vazamento no sistema.

Um modelo de célula de equilíbrio, com 23 ml de volume interno, projetada por Stragevitch (1997) foi testado inicialmente, mas não foi satisfatória para os experimentos com líquidos iônicos, por dois motivos:

- a) O coletor inferior está acima da base da parte interna da célula, havendo um volume “morto” abaixo do nível do coletor, o que acarreta em perdas de aproximadamente 2 ml da fase inferior. Devido ao alto custo e pouca quantidade dos líquidos iônicos, 2 ml por célula é uma perda considerável;
- b) Possui diâmetro interno pequeno, e como os líquidos iônicos são muito viscosos a agitação fica prejudicada, o que não permite que a fase rica em líquido iônico entre em contato com a fase rica em n-dodecano, nem que n-dodecano seja solubilizado na fase rica em líquido iônico, para determinações de pontos de névoa (ver Item 3.3.1).

Então, com base em um desenho proposto por Sandler (2006), uma nova célula, também com aproximadamente 23 ml de volume interno, foi projetada para atender as necessidades específicas dos experimentos com líquidos iônicos. A Figura 3.3 mostra os dois modelos de célula. A letra C no desenho I mostra o volume “morto” da fase inferior que não pode ser analisado e acaba sendo descartado. Isto não ocorre no novo projeto (desenho II), pois o coletor se situa no mesmo nível da base do espaço interno da célula, permitindo a coleta da maior parte da fase inferior, diminuindo a quantidade desta fase que não é analisada.

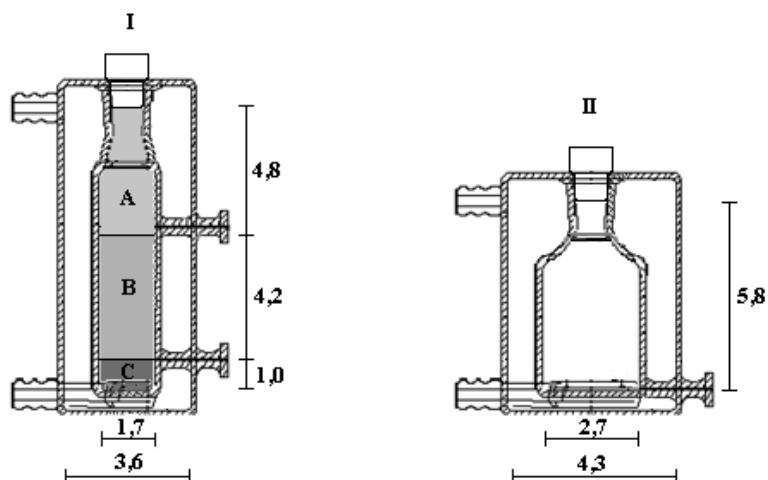


Figura 3.3. Vistas laterais dos modelos de célula de equilíbrio utilizadas neste trabalho. I: modelo proposto por Stragevitch (1997); II: modelo baseado no proposto por Sandler (2006); A: fase superior; B: fase inferior; C: volume descartado da fase inferior. Medidas em centímetros.

Para a fase superior, se utilizado o modelo I, a coleta é feita pelo coletor superior. Para o modelo II a coleta é feita pelo topo da célula. Além disso, já que o novo modelo tem um diâmetro maior, a agitação é mais fácil e tanto a dispersão da fase rica em líquido iônico na fase rica em n-dodecano (e vice-versa) quanto a solubilização do soluto sólido (DBT, 4-MDBT ou 4,6-DMDBT) e de n-dodecano em líquido iônico podem ser realizadas de forma adequada.

Geralmente, numa rodada de experimentos, é feita uma conexão entre as células com mangueiras envoltas com lã de vidro e papel alumínio para que a temperatura não varie de uma célula para outra com perdas térmicas para o exterior (Figura 3.4).

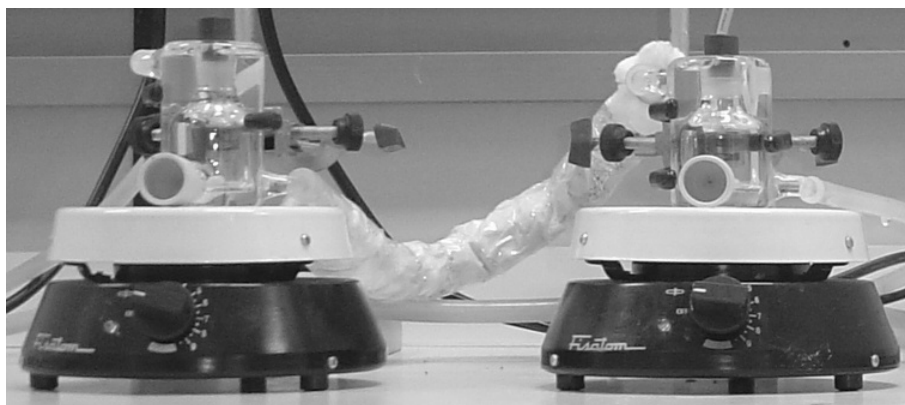


Figura 3.4. Conexão entre células de equilíbrio usando mangueira envolta com lã de vidro. (Células vazias, foto ilustrativa.)

3.2.2. Agitador magnético

A agitação dos componentes no interior da célula foi realizada com agitador magnético Fisatom, modelo 752 (Figura 3.5), que possui rotação mínima de 100 rpm, e máxima de 1800 rpm.



Figura 3.5. Agitador magnético Fisatom, modelo 752. (Fonte: Rilab, 2009.)

3.2.3. Banho termostático e termômetro

O equipamento responsável para que a temperatura no interior da célula seja mantida constante é o banho termostático TECNAL, modelo TE 184 (Figura 3.6). Este possui uma câmara interna onde é inserida água, que é utilizada como fluido térmico; na sua parte traseira tem uma saída e uma entrada para a água que é utilizada no condicionamento do interior da célula, ou células de equilíbrio, mantendo a temperatura desejada com uma variação de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.



Figura 3.6. Banho termostático TECNAL, modelo TE 184. (Fonte: Tecnal, 2009.)

Calibra-se a temperatura desejada no interior da célula com a do interior do banho da seguinte maneira:

- a) Enche-se as células com água e coloca-se no seu interior um termômetro de vidro;

- b) Regula-se a temperatura do banho de maneira que a temperatura da célula seja a desejada. Por exemplo, 24,2°C no banho = 25,0°C na célula (este valor é calibrado mensalmente com termômetros de vidro com precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$);
- c) Para um *set* de três células conectadas num mesmo banho, acopla-se as células com mangueiras envoltas com lã de vidro e papel alumínio (como dito no Item 3.2.1, Figura 3.4) e ajusta-se a temperatura da primeira célula como dito acima. Neste caso verifica-se uma queda de temperatura de 0,1°C entre a primeira e a terceira célula;
- d) Periodicamente é feita a calibração do banho com termômetro de vidro.

3.2.4. Balança

Neste trabalho foi utilizada uma balança Shimadzu, modelo AX200 (Figura 3.7) com precisão de 1×10^{-4} g, com medição de até 200 g.



Figura 3.7. Balança analítica Shimadzu, modelo AX200. (Fonte: Shimadzu, 2009.)

3.2.5. Titulador Potenciométrico de Karl Fischer

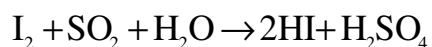
Neste trabalho, as análises do teor de água nas amostras de líquido iônico purificado foram realizadas com metanol seco (Sigma-Aldrich, pureza GC $\geq 99,9\%$) como solvente. Como titulante foi utilizado o reagente CombiTitrant 5.0 (Sigma-Aldrich, eficiência $> 5,0 \text{ mgH}_2\text{O/ml}$). O equipamento utilizado é um titulador potenciométrico de Karl Fischer Mettler-Toledo, modelo

DL 31, versão 2.12 (Figura 3.8), com precisão para a faixa de medição estudada de 0,5% na fração mássica.



Figura 3.8. Titulador potenciométrico de Karl Fishcher, Mettler-Toledo, modelo DL 31. (Fonte: Mettler-Toledo, 2008a.)

A determinação do conteúdo de água é baseada na reação descrita por Bunsen em 1853 (Mettler-Toledo, 1999):



É preciso ter cuidado para não permitir a entrada de umidade na amostra, o que evidentemente forneceria um resultado errôneo na determinação do teor de água.

3.2.6. Densímetro

O equipamento utilizado para medição da densidade das amostras é um densímetro Anton-Paar, modelo DMA 5000 (Figura 3.9), equipado com um tubo em U vibrante. A precisão do equipamento é de $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ e a repetibilidade igual a $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$.



Figura 3.9. Densímetro Anton Paar, modelo DMA 5000. (Fonte: Anton Paar, 2008a.)

A cada dois meses é necessário fazer a calibração do equipamento com água bidestilada ou deionizada. Todo dia é realizada uma *density check* a 20°C com água deionizada para ver se o valor fornecido pelo equipamento corresponde ao fornecido na literatura e deste modo preparar o equipamento para as medições das amostras. Tanto a calibração quanto a *density check* devem ter desvio padrão menor que 5×10^{-5} com relação ao valor da literatura.

Antes de cada amostragem é realizada a limpeza do tubo em U com solvente, diferente da amostra (geralmente um álcool), seguido de lavagem com água e detergente, e novamente com água seguido de secagem por 10 minutos. Em cada análise tem que se evitar a formação de ar no interior do tubo e estar certo de que a seringa utilizada está isenta de contaminação de qualquer espécie. É necessário aproximadamente 0,9 ml de amostra numa medição.

O princípio de medição é a oscilação de um tubo em U onde se encontra a amostra líquida. Medidas óticas do período de oscilação fornecem a densidade a partir de uma equação que relaciona esta com a frequência de oscilação (Anton Paar, 2008b).

3.2.7. Refratômetro

Para as análises de índice de refração, foi utilizado um refratômetro Mettler-Toledo, modelo RE 40 D, conforme Figura 3.10. A precisão do equipamento é 1×10^{-4} . A faixa de medição abrange de 1,32 a 1,70 (n_D), e a faixa de temperatura é de 15 a 70°C.



Figura 3.10. Refratômetro Mettler-Toledo, modelo RE 40 D. (Fonte: Mettler-Toledo, 2008b.)

Aproximadamente 0,2 ml de amostra são necessários para realizar a medição. Como a refração depende do comprimento de onda da luz incidente, a medição é baseada na linha D do sódio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) e simbolizada por n_D . A temperatura padrão de medição é 20°C. Para medição em outra temperatura, por exemplo a 25°C, utiliza-se a nomenclatura n_D^{25} (Mettler-Toledo, 2003).

3.2.8. Seringa e agulha

Para a coleta de amostras das fases em equilíbrio e dos sistemas em ponto de névoa, utilizaram-se seringas de plástico de 3 ml marca Braun equipadas com agulha de metal bitolas 30-7 (mais estreita) e 15-15 (Figura 3.11).



Figura 3.11. Seringas e agulhas utilizadas neste trabalho.

3.3. METODOLOGIA

Para que a obtenção de dados de equilíbrio de fases seja possível e se dê de maneira satisfatória, primeiro é necessário uma técnica com um ou mais *métodos para a quantificação* de amostras, geralmente usando curvas de calibração relacionando a composição do sistema ternário, ou de um componente do sistema, com uma propriedade física medida experimentalmente. E segundo, *a técnica deve ser validada* reproduzindo-se dados de equilíbrio obtidos por outra técnica já validada. Assim, as etapas da metodologia experimental utilizada nesta pesquisa são as seguintes:

- a) Verificação dos equipamentos básicos para os experimentos: vidraria, acessórios (septos, mangueiras, isolantes, etc.), balança, banho termostático, seringa e agulha;
- b) Verificação de equipamentos específicos para quantificação de amostras;
- c) Verificação dos possíveis métodos de quantificação:
 - método de medição direta: sem o uso de curva de calibração;
 - método de medição indireta: com uso de curva de calibração;
 - método de medição gráfica;
- d) Validação da técnica escolhida: reprodução de dados já existentes obtidos por técnica diferente do que está sendo validado;
- e) Determinação dos novos dados de equilíbrio de fases.

3.3.1. Pontos de névoa

A metodologia de obtenção dos pontos de névoa aplicada neste trabalho pode ser aplicada a qualquer sistema onde ocorra o equilíbrio entre duas fases líquidas. Para sistemas ternários, trata-se de um mapeamento da região limitada pela curva binodal através da titulação de uma mistura homogênea binária com o terceiro componente do sistema até o surgimento da segunda fase, manifestado pelo aparecimento de turbidez permanente na mistura inicialmente límpida.

Inicialmente, para sistemas ternários, determinam-se as frações mássicas (ou molares) e calcula-se a massa de cada componente de uma mistura binária a ser inserida na célula de equilíbrio, onde se garante a temperatura desejada. Tais frações são escolhidas graficamente, e o

cálculo das massas se dá pelas equações 3.4 e 3.7, derivadas, respectivamente, do balanço de massa para mistura binária:

$$m_T = m_i + m_j \quad (3.1)$$

$$\frac{m_T}{m_i} = \frac{m_i}{m_i} + \frac{m_j}{m_i} \Rightarrow \frac{m_T}{m_i} = 1 + \frac{m_j}{m_i} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{w_i} - 1 = \frac{m_j}{m_i} \Rightarrow \frac{1 - w_i}{w_i} = \frac{m_j}{m_i} \quad (3.3)$$

$$\frac{w_j}{w_i} = \frac{m_j}{m_i} \quad (3.4)$$

e da equação do volume para misturas ideais:

$$V_{mistura\ i+j} = V_i + V_j = \frac{m_i}{\rho_i} + \frac{m_j}{\rho_j} \quad (3.5)$$

$$V_{mistura\ i+j} = \frac{m_j \frac{w_i}{w_j}}{\rho_i} + \frac{m_j}{\rho_j} = m_j \left(\frac{\frac{w_i}{w_j}}{\rho_i} + \frac{1}{\rho_j} \right) \quad (3.6)$$

$$m_j = \frac{V_{mistura\ i+j}}{\frac{\frac{w_i}{w_j}}{\rho_i} + \frac{1}{\rho_j}} \quad (3.7)$$

onde w, m, V, e ρ representam fração mássica, massa, volume, e densidade, respectivamente. Os subscritos “i” e “j” são os componentes da mistura binária a ser titulada.

Após os cálculos, as massas são pesadas dentro da própria célula e este sistema é colocado sob agitação, conectado ao banho termostático até a estabilização da temperatura desejada. Com o auxílio de uma seringa com agulha, ao invés de uma bureta, o terceiro componente é adicionado gota à gota na mistura inicialmente binária, até que esta se torne levemente turva e

permaneça assim tempo suficiente para se garantir a névoa (turbidez): para os sistemas com fenol, tratados como validação, o tempo suficiente é de 5 min; porém, para os sistemas com líquidos iônicos, este tempo aumenta para 30 min a 2 h, dependendo do líquido iônico e da temperatura utilizada. Então, mede-se a massa do terceiro componente que foi adicionada e calcula-se a composição (frações mássicas ou molares) da mistura ternária obtida.

Na prática, num diagrama ternário, o ponto de névoa se encontra na linha que liga as composições da mistura binária inicial e do terceiro componente puro (Figura 3.12).



Figura 3.12. Esquema gráfico da determinação de um ponto de névoa.

Não ocorrendo perda de massa, mantida constante a temperatura, o erro experimental na determinação da composição do ponto de névoa está na adição do terceiro componente. Como a passagem da região homogênea para a heterogênea (névoa), cruzando a binodal, é infinitesimal, uma única gota é suficiente para tornar a mistura permanentemente turva. Contudo, esta gota deve ter a menor massa possível para que o erro seja mínimo, ou seja, com a composição do ponto de névoa levemente dentro da região bifásica. A massa da menor gota obtida para cada um dos compostos líquidos, e a respectiva agulha utilizada se encontram na Tabela 3.2 (dados a temperatura ambiente). A agulha de 30-7 tem diâmetro muito pequeno e não serve para coletar os líquidos iônicos devido à alta viscosidade.

Tabela 3.2. Massa da menor gota dos compostos líquidos utilizados.

Composto	Agulha	Massa (g)
n-dodecano	30-6	$0,0045 \pm 0,0005$
[emim][EtSO ₄]	15-15	$0,0252 \pm 0,0009$
[emim][DEtPO ₄]	15-15	$0,0142 \pm 0,0003$

Além disso, quanto maior a massa inicial da mistura binária homogênea antes da titulação, menor será a fração mássica correspondente à gota do terceiro componente adicionada, e com isto maior precisão terá o ponto de névoa obtido.

Após a determinação do ponto de névoa, coleta-se uma amostra desta mistura e mede-se a propriedade física de interesse no estudo, para determinação de uma curva de calibração. Obtém-se, assim, um ponto num diagrama tridimensional, que tem como base o diagrama ternário e como altura a propriedade física medida. Com a determinação de vários destes pontos pode-se visualizar a(s) curva(s) de calibração, que é a variação da propriedade física com a composição do sistema na curva binodal.

3.3.2. Dados de equilíbrio líquido-líquido

Para a reprodução de dados de equilíbrio líquido-líquido já existentes na literatura, geralmente frações molares, são utilizadas as equações abaixo (STRAGEVITCH, 1997). Estas fornecem o volume de cada composto num sistema ternário a ser inserido na célula de equilíbrio, de maneira que a interface separe duas fases que tenham aproximadamente o mesmo volume. Com o valor do volume da mistura a ser analisada pode-se localizar a interface de maneira que quantidades mínimas de cada fase sejam coletadas para análise. Porém, como a medida da massa é mais precisa que a do volume, leva-se em conta a densidade dos componentes e, portanto, a massa de cada um a ser inserida na célula.

$$V_1 = \frac{V_{cel}}{2} \left[\frac{x_1^{FA} M_1}{\left(\frac{x_1^{FA} M_1}{\rho_1} + \frac{x_2^{FA} M_2}{\rho_2} + \frac{x_3^{FA} M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_1^{FO} M_1}{\left(\frac{x_1^{FO} M_1}{\rho_1} + \frac{x_2^{FO} M_2}{\rho_2} + \frac{x_3^{FO} M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (3.8)$$

$$V_2 = \frac{V_{cel}}{2} \left[\frac{x_2^{FA} M_2}{\left(\frac{x_1^{FA} M_1}{\rho_1} + \frac{x_2^{FA} M_2}{\rho_2} + \frac{x_3^{FA} M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_2^{FO} M_2}{\left(\frac{x_1^{FO} M_1}{\rho_1} + \frac{x_2^{FO} M_2}{\rho_2} + \frac{x_3^{FO} M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (3.9)$$

$$V_3 = \frac{V_{cel}}{2} \left[\frac{x_3^{FA} M_3}{\left(\frac{x_1^{FA} M_1}{\rho_1} + \frac{x_2^{FA} M_2}{\rho_2} + \frac{x_3^{FA} M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_3^{FO} M_3}{\left(\frac{x_1^{FO} M_1}{\rho_1} + \frac{x_2^{FO} M_2}{\rho_2} + \frac{x_3^{FO} M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (3.10)$$

$$V_1 + V_2 + V_3 = V_{cel} \quad (3.11)$$

onde x , M , V , e ρ representam fração molar, massa molecular, volume, e densidade, respectivamente; os subscritos “1”, “2” e “3” são os componentes da mistura. V_{cel} é o volume interior da célula.

Quando não existem dados na literatura escolhem-se pontos aleatórios dentro da região bifásica. A região pode ser conhecida através de um software de simulação, como o ASPENTM, por exemplo, ou determinada experimentalmente pelo mapeamento da curva binodal, como descrito acima. Caso nenhuma das duas opções sejam possíveis, os pontos devem ser escolhidos por tentativa e erro. A vantagem de se conhecer a região bifásica é que se pode estimar graficamente, por regra da alavanca, um ponto de mistura aproximado que, após a separação, se dividirá em duas fases de quantidades mássicas (ou molares) semelhantes.

A massa de cada componente para a maioria dos sistemas foi medida diretamente no interior da célula de equilíbrio. Esta medida experimental é baseada no valor calculado ou estimado como dito acima.

Após, cada sistema no interior da célula foi agitado com o uso do agitador (Item 3.2.2) por um tempo de 12 horas. A velocidade de agitação deve ser alta, de modo que toda a mistura esteja em contato e que não fique fase homogênea na parte superior sem agitação. Porém, não deve ser alta demais, pois podem se formar caminhos preferenciais no interior da célula, onde parte da mistura também não entra em contato com o todo. Deste modo, ajusta-se cada experimento com uma velocidade a fim de se evitar estas situações.

Cessado o tempo de agitação, o sistema separa-se em duas fases límpidas e permanece assim por 24 horas, tempo suficiente, segundo a literatura (GONZÁLEZ et al., 1986), para que ocorra o equilíbrio químico entre as fases. A interface é bem definida e reta.

Para a amostragem de cada fase, as seringas de plástico e agulhas de aço inox (Item 3.2.8) foram utilizadas para coleta, que é feita à temperatura ambiente, sem que haja o mínimo de

perturbação no sistema, e com rapidez suficiente para se evitar a formação de névoa dentro da seringa. De cada fase, quantidades mínimas necessárias para análise foram coletadas e analisadas.

A pressão em que os experimentos foram feitos é a pressão atmosférica em Campinas – SP, que, segundo o Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas aplicadas à Agricultura da UNICAMP (2008), é de aproximadamente 95,0 kPa.

3.3.3. Dados de equilíbrio sólido-líquido

As misturas em que houve a saturação do soluto sólido (equilíbrio sólido-líquido, ESL) foram agitadas na célula de equilíbrio por três horas e postas a separar por 12 horas. Após a separação das fases, o sólido está decantado e amostras da fase líquida saturada são coletadas para análise de densidade e índice de refração. A Figura 3.13 mostra um frasco com uma mistura binária DBT + n-dodecano em ESL, após ser removida da célula de equilíbrio.

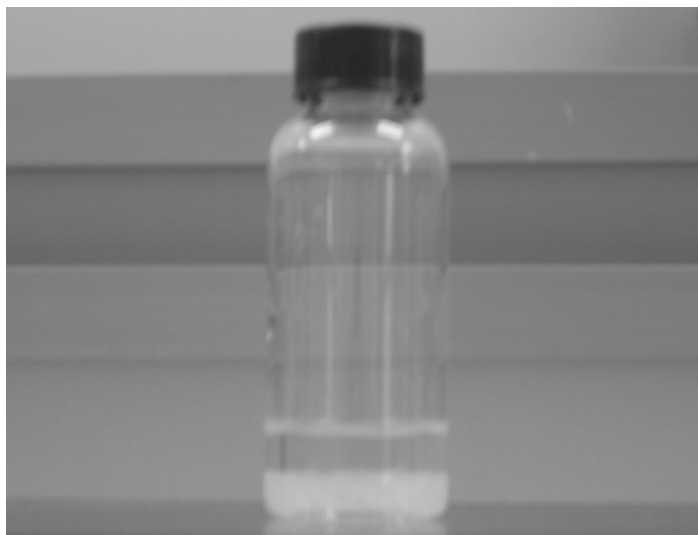


Figura 3.13. Frasco contendo solução saturada de DBT e n-dodecano. (DBT é o sólido branco decantado.)

3.3.4. Dados de equilíbrio sólido-líquido-líquido

Os dados de equilíbrio sólido-líquido-líquido (ESLL) foram obtidos com a mesma metodologia que os dados de ELL; a diferença é que, um dos componentes de uma mistura ternária sendo sólido, ele aparecerá como fase única caso esteja em quantidade superior à sua

solubilidade máxima em cada um dos solventes. O ESLL é apresentado num diagrama de fases sob a forma de um triângulo de amarração, por se tratar de 3 fases em equilíbrio.

Neste trabalho, experimentos de ESLL foram realizados somente para os sistemas com DBT como soluto. Como este sólido é mais pesado que n-dodecano e mais leve que os líquidos iônicos, ele decanta como fase única entre uma fase rica em diesel modelo e outra rica em líquido iônico. Para determinação da composição de cada fase, somente as fases líquidas foram coletadas e analisadas.

3.3.5. Métodos de quantificação

3.3.5.1. Quantificação direta

O único método de quantificação direta utilizado neste trabalho foi a titulação potenciométrica de Karl Fischer, usada para obtenção do teor de umidade dos líquidos iônicos antes da purificação e depois desta, conforme descrito no Item 3.1.1.

3.3.5.2. Quantificação indireta

Durante a realização dos experimentos, inicialmente foi testado um método de quantificação indireta que combina as técnicas de densimetria e refratometria. Este método é descrito por Oliveira & Aznar (2009), que obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas água (1) + fenol (2) + butanóis (3). Por esta metodologia, são obtidas duas curvas de calibração para determinação de duas incógnitas, através de equações do tipo:

$$\text{Prop}_A = \rho = f(w_1, w_2, w_3) \quad (3.12)$$

$$\text{Prop}_B = n_D = g(w_1, w_2, w_3) \quad (3.13)$$

onde Prop_A e Prop_B são as propriedades físicas densidade e índice de refração, respectivamente; w é a fração mássica e os subscritos 1, 2 e 3 se referem aos componentes da mistura. Como os sistemas são ternários, o balanço de massa em cada fase deve ser satisfeito com a expressão:

$$w_3 = 1 - w_1 - w_2 \quad (3.14)$$

Deste modo, as duas propriedades do sistema que são função destas duas variáveis independentes (w_1 e w_2) devem ser analisadas de modo que se tenha um sistema matemático possível e determinado. Como a temperatura e a pressão foram mantidas constantes, o problema consiste na análise e quantificação das composições de cada fase em equilíbrio, de acordo com a Regra das Fases de Gibbs.

Devido a dificuldades encontradas na medição da densidade dos líquidos iônicos, este método foi substituído por outro método de quantificação indireta, mais simples, que é baseado no método utilizado por Letcher & Siswana (1992), o qual é uma versão melhorada do método de Briggs & Comings (1943). Trata-se de quantificar as fases em equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário com a medição de uma única propriedade física, neste caso o índice de refração. O detalhe é que, uma vez que a curva de calibração é obtida com determinação de pontos de névoa, esta curva apresenta o comportamento da propriedade física no local onde se situam os dados de equilíbrio líquido-líquido, ou seja, ao longo da curva binodal.

Este tipo de determinação só é possível porque foi verificado que a curva de calibração se divide em duas, cada uma mostrando, através de regressão de dados, um comportamento linear, quadrático ou exponencial do índice de refração medido no ponto de névoa em função das percentagens de dois dos componentes (soluto e líquido iônico) da mistura ternária. Ou seja,

$$\text{Prop} = n_D = f(w_1) \quad (3.15)$$

$$\text{Prop} = n_D = g(w_2) \quad (3.16)$$

A fração do terceiro componente, n-dodecano, é obtida por diferença, uma vez que o índice de refração não mostra um comportamento definido em relação a esta variável. Os gráficos das curvas de calibração são mostrados mais adiante, no Item 4.

3.3.5.3. Estimativa gráfica

Além dos métodos de quantificação direta e indireta, foi usado um método que utiliza, para a fase rica em n-dodecano, o método anterior, com índice de refração, e, para a fase rica em

líquido iônico, uma estimativa gráfica da composição da fase. Esta estimativa considera inicialmente que não há perda de massa no sistema e necessita que os pontos de névoa para a fase rica em LI sejam muito bem determinados.

Assim, diretamente no gráfico ternário, constrói-se a linha de amarração partindo-se da fase rica em n-dodecano quantificada, passando pelo o ponto de alimentação e terminando num ponto estimado que é interseção da linha construída com a curva binodal dada pelos pontos de névoa. Este método foi utilizado em somente um sistema dos 12 desenvolvidos nesta pesquisa (ver Item 4.1.2).

3.4. CORRELAÇÃO TERMODINÂMICA

Neste trabalho foi utilizado o modelo NRTL para a correlação dos dados de ELL experimentais. De acordo com Renon & Prausnitz (1968), o modelo NRTL utiliza o conceito da composição local para expressar a dependência do coeficiente de atividade com a composição. Este conceito considera que as moléculas presentes em uma fase líquida multicomponente não se encontram aleatoriamente distribuídas, mas que existe certa ordem (não aleatoriedade). Esta não aleatoriedade, que é fruto das interações moleculares, provoca o surgimento de regiões microscópicas com composição diferente da composição global do sistema (daí a expressão “composição local”).

As equações do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade em sistemas multicomponentes são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3.17)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (3.18)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (3.19)$$

O modelo apresenta cinco parâmetros ajustáveis para cada par binário: A_{ij} , A_{ji} , A_{ij} , B_{ji} e B_{ij} . A e B estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo “i” e “j”, enquanto o parâmetro α_{ij} ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) está relacionado ao grau de ordem (ou não aleatoriedade) da mistura. A estimativa do valor de cada um destes cinco parâmetros é feita a partir dos dados experimentais, minimizando uma função objetivo, através de um método numérico de minimização.

Neste trabalho, o Método Simplex Modificado (NELDER & MEAD, 1965), implementado no código Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch (1997) é utilizado para minimizar a função objetivo de composições, F (SØRENSEN et al., 1979):

$$F = \sum_k^D \sum_i^M \sum_j^N \left\{ \left(x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc} \right)^2 \right\} \quad (3.20)$$

Aqui, D é o número de diferentes temperaturas, M é o número de linhas de amarração, e N é o número de componentes; os sobrescritos “exp” e “calc” referem-se às composições experimentais e calculadas.

Com os parâmetros dos modelos NRTL estimados por minimização da função objetivo F, os dados experimentais podem ser correlacionados, perfazendo cálculos *flash* do equilíbrio líquido-líquido; as composições calculadas podem ser comparadas com as composições experimentais através do desvio médio quadrático, dado por:

$$\delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N \left(x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc} \right)^2}{2MN}} \quad (3.21)$$

Aznar (2005) usou o modelo NRTL para representar o equilíbrio líquido-líquido de 18 sistemas ternários envolvendo líquidos iônicos, com desvios na composição das fases em equilíbrio em torno de 1%. Outros trabalhos onde o NRTL é utilizado para dados de ELL com líquidos iônicos são, por exemplo, os de Selvan et al. (2000), Letcher & Deenadayalu (2003), Letcher et al. (2003), Letcher & Reddy (2004, 2005), Alonso et al. (2008).

4. RESULTADOS

4.1. VALIDAÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Através de experimentos preliminares se verificou que a densidade das misturas contendo líquidos iônicos é de difícil medição para a construção das curvas de calibração para a fase rica em líquido iônico, apresentando variações apenas na quarta casa decimal e fazendo com que a dependência da densidade com a composição seja menos confiável que a dependência do índice de refração, para os equipamentos utilizados. Por isso, como dito no Item 3.3.1, neste trabalho foi desenvolvida uma técnica derivada daquela proposta por Letcher & Siswana (1992).

Além disso, para um sistema a densidade e o índice de refração mostraram comportamento errático ao longo da binodal (ver Item 4.2.3.2), e assim, uma outra técnica, a qual utiliza a estimativa gráfica para quantificação de uma das fases, foi determinada também.

A validação de ambas as técnicas, com a reprodução de dados determinados anteriormente por outros métodos, é mostrada nos itens abaixo.

4.1.1. Refratometria

Na continuação, é mostrada a aplicação desta técnica na obtenção de dados de ELL para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. Verificou-se que o índice de refração e a densidade apresentam um comportamento linear ou quadrático com a fração mássica de fenol e com a de 1-butanol ao longo da curva binodal determinada pelos pontos de névoa. A Tabela 4.1 mostra os valores medidos de índice de refração para cada ponto de névoa obtido para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. Também são mostrados os desvios padrão das medidas (σ) e os valores calculados pela regressão múltipla destes dados (Equações 4.1 a 4.2). A Figura 4.1 mostra a representação gráfica destes valores.

As Equações 4.1 e 4.2 foram obtidas por regressão múltipla das medidas experimentais de índice de refração com função das composições na binodal (pontos de névoa) para cada fase.

$$(n_D^{25})^{FO} = 1,3556 + 0,1773 w_2 + 0,0400 w_3 \quad (4.1)$$

$$(n_D^{25})^{FA} = 1,3313 + 0,2178 w_2 + 0,1146 w_3 \quad (4.2)$$

Nestas equações, “FO” representa a fase orgânica, enquanto “FA” representa a fase aquosa; w é a fração mássica. w₁ é obtido por diferença, por isso não aparece indicado.

Tabela 4.1. Frações mássicas, índice de refração médio experimental, desvios padrão e índice de refração calculado pela regressão múltipla das medidas nos pontos de névoa encontrados para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C^a.

Pontos de névoa			n_D^{exp}	$\sigma (\times 10^4)$	n_D^{calc}
w_1	w_2	w_3			
Fase Orgânica					
0,2937	0,7063	0,0000	1,4798	0,5774	1,4808
0,2196	0,6929	0,0875	1,4826	0	1,4819
0,1707	0,6250	0,2043	1,4753	1,0000	1,4746
0,1582	0,5880	0,2539	1,4709	1,1547	1,4700
0,1416	0,5159	0,3425	1,4608	1,7321	1,4607
0,1302	0,4332	0,4366	1,4494	0,5774	1,4498
0,1350	0,3467	0,5183	1,4370	0,5774	1,4378
0,1404	0,2587	0,6009	1,4245	0	1,4255
0,1554	0,1650	0,6796	1,4118	1,0000	1,4120
0,1721	0,0890	0,7388	1,4011	1,0000	1,4009
0,1997	0,0000	0,9528	1,3885	0	1,3876
Fase Aquosa					
0,9176	0,0824	0,0000	1,3493	0,5774	1,3492
0,9249	0,0695	0,0056	1,3469	0,5774	1,3470
0,9304	0,0532	0,0164	1,3447	2,5166	1,3447
0,9378	0,0373	0,0248	1,3423	0,5774	1,3422
0,9404	0,0214	0,0382	1,3404	0,5774	1,3403
0,9293	0,0070	0,0637	1,3399	0,5774	1,3401
0,9235	0,0000	0,0765	1,3401	0,5774	1,3400

^a Fonte: Oliveira e Aznar, 2009.

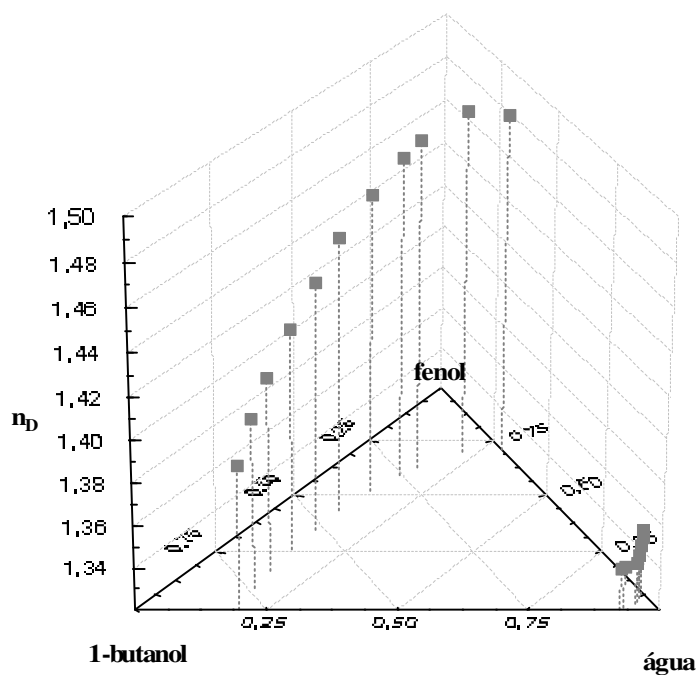


Figura 4.1. Comportamento do índice de refração ao longo das curvas binodais da fase aquosa e orgânica para o sistema água + fenol +1-butanol a 25°C.

A Figura 4.1 mostra o comportamento, em forma tridimensional, do índice de refração em função das composições do sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. Mostrando os planos bidimensionais desta figura, pode-se estabelecer o comportamento do índice de refração em função da composição do fenol e do 1-butanol separadamente, como mostrado nas Figuras 4.2 e 4.3.

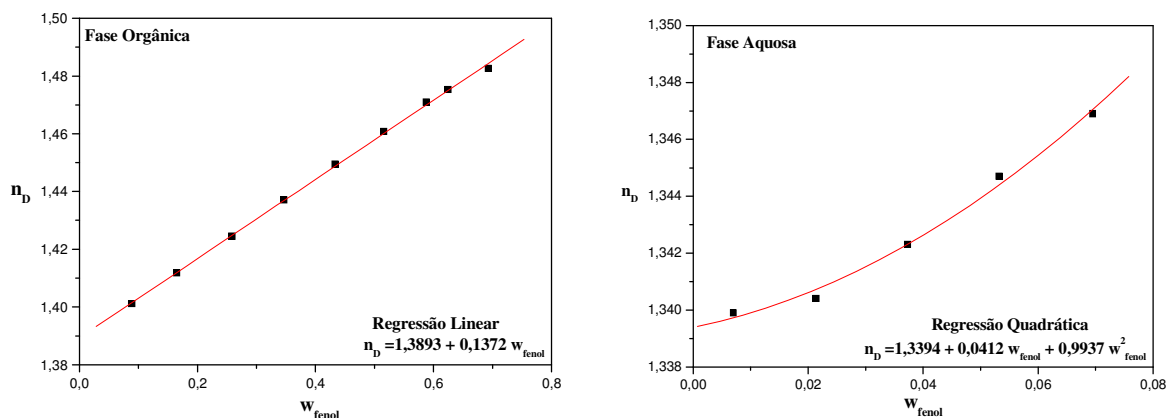


Figura 4.2. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de fenol ao longo das curvas binodais para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C.

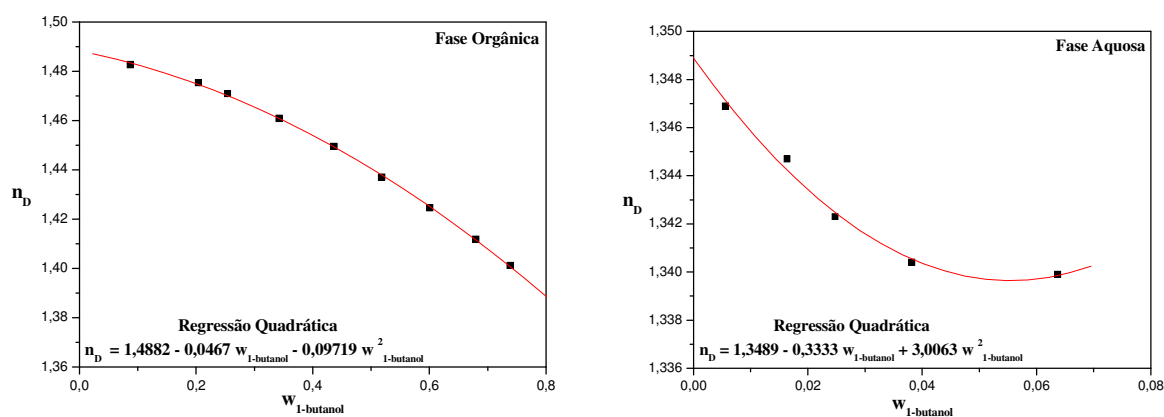


Figura 4.3. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 1-butanol ao longo das curvas binodais para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C.

Nestas figuras fica claro que o índice de refração pode ser representado por equações diferentes em cada fase, uma dependendo do fenol e outra dependendo do 1-butanol, totalizando quatro equações, mostradas em cada uma das figuras acima.

Obtendo a fração mássica de fenol nas fases orgânica e aquosa pelas equações mostradas na Figura 4.2 e a fração mássica de 1-butanol nas fases orgânica e aquosa pelas equações mostradas na Figura 4.3, a fração mássica de água pode ser obtida por diferença. Deste modo, consegue-se determinar a fração mássica de cada componente na mistura ternária com a medição de uma única propriedade, neste caso o índice de refração, na respectiva fase. A primeira vista, esta abordagem parece inconsistente, pois estão sendo determinadas duas composições com uma única propriedade; no entanto, deve-se lembrar que as composições de cada fase estão relacionadas pela equação de equilíbrio, sempre e quando a mistura esteja sobre a curva binodal. Como os dados de ELL pertencem à curva binodal, é possível a determinação destes dados pela nova técnica utilizando só a medição do índice de refração. Portanto, o ponto-chave da técnica é a obtenção de pontos de névoa e a medição do índice de refração neste ponto.

Para verificar se esta técnica é adequada, a mesma foi validada com a reprodução dos dados de ELL para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C, obtidos previamente pela técnica combinada de densimetria e refratometria. A Tabela 4.2 mostra as composições das fases em equilíbrio obtidas por cada técnica, juntamente com as alimentações feitas para cada linha de amarração.

Tabela 4.2. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C (frações mássicas).

Alimentação		Densimetria + Refratometria				Refratometria somente				Refrat. + Est. gráfica			
		Fase Orgânica		Fase Aquosa		Fase Orgânica		Fase Aquosa		Fase Orgânica		Fase Aquosa	
w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2
0,5597	0,0319	0,1772	0,0652	0,9271	0,0014	0,1852	0,0592	0,9373	0,0008	0,1852	0,0592	0,9269	0,0044
0,5360	0,0907	0,1551	0,1683	0,9296	0,0083	0,1566	0,1688	0,9436	0,0146	0,1566	0,1688	0,9323	0,0111
0,5042	0,1744	0,1396	0,3026	0,9348	0,0167	0,1320	0,3077	0,9429	0,0182	0,1320	0,3077	0,9400	0,0217
0,5045	0,2536	0,1360	0,4434	0,9356	0,0295	0,1268	0,4491	0,9389	0,0318	0,1268	0,4491	0,9392	0,0284
0,4908	0,3284	0,1459	0,5524	0,9341	0,0414	0,1452	0,5558	0,9347	0,0438	0,1452	0,5558	0,9383	0,0338
0,5383	0,3833	0,1919	0,6757	0,9264	0,0622	0,2064	0,6658	0,9268	0,0642	0,2064	0,6658	0,9338	0,0457

A Figura 4.4 mostra os dois tipos de resultados no diagrama ternário. Pode-se ver claramente que as linhas de amarração obtidas pelas duas técnicas estão em boa concordância, e que os dados de ELL estão de acordo com os pontos de névoa.

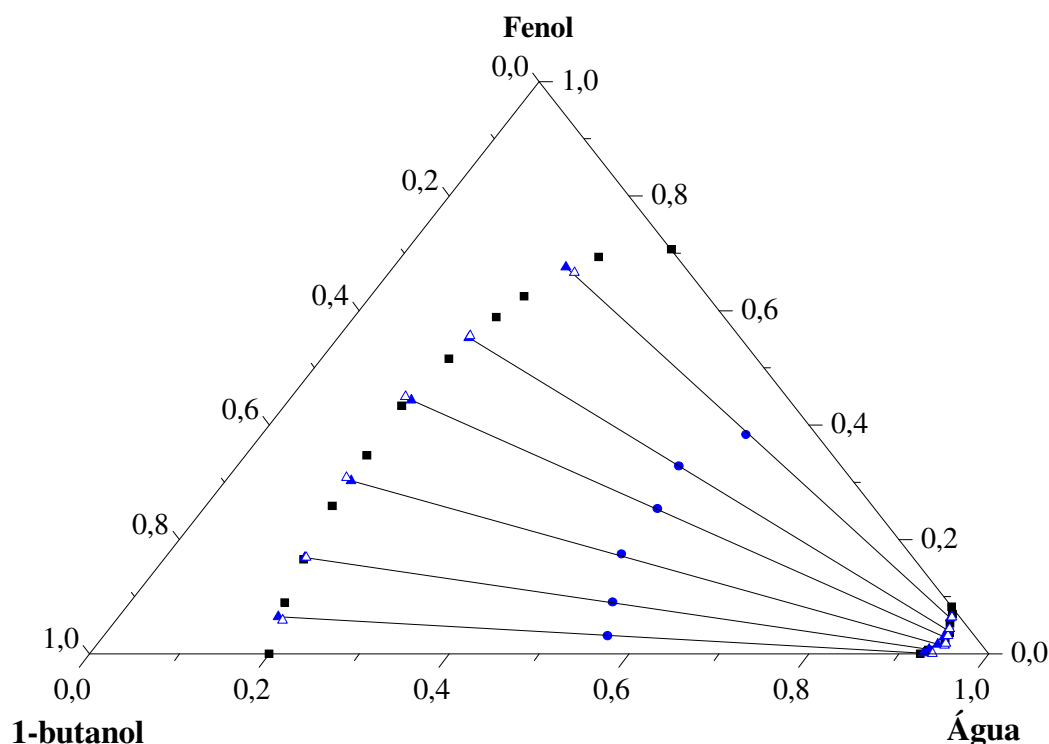


Figura 4.4. ELL para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: densimetria + refratometria; △,: refratometria.

Portanto, a técnica de somente refratometria é considerada validada e será utilizada para a determinação das curvas de calibração e dos dados de ELL nos sistemas envolvendo líquidos iônicos, que são objetivo deste trabalho, com exceção para um único sistema, conforme mostrado no item abaixo.

4.1.2. Refratometria e estimativa gráfica

Este método foi aplicado somente para a obtenção das composições da fase rica em líquido iônico e conseqüente determinação dos dados de ELL do sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C. A justificativa de seu uso neste trabalho está nos seguintes fatores:

- a) a região de ELL é muito pequena, e está limitada pela solubilidade máxima do soluto em n-dodecano (1,28% em massa) e em [emim][EtSO₄] (aprox. 0,1% mássicos);
- b) nestas concentrações as medidas de densidade ou índice de refração não são significativas, pelo mesma explicação dada na técnica somente com refratometria para a densidade;

Duas considerações são feitas para a aplicação deste método:

- a) não há perda de massa no experimento, ou seja, a linha amarração passa exatamente no ponto de alimentação do sistema;
- b) a composição da fase rica em LI é obtida do ponto de interseção da linha de amarração com a linha que une dois pontos de névoa.

Para a validação do método de estimativa gráfica o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C foi utilizado novamente. Os seguintes passos, mostrados na Figura 4.5, foram seguidos até a obtenção dos dados presentes na Tabela 4.2 e graficados na Figura 4.6:

- a) Determina-se a composição da fase rica em solvente (fase orgânica) por refratometria normalmente, como no método anterior;
- b) A partir desta composição da fase orgânica, traça-se uma linha que passa pela alimentação e intercepta a binodal da fase aquosa. Esta binodal é dada pela união pontos de névoa com uma linha.

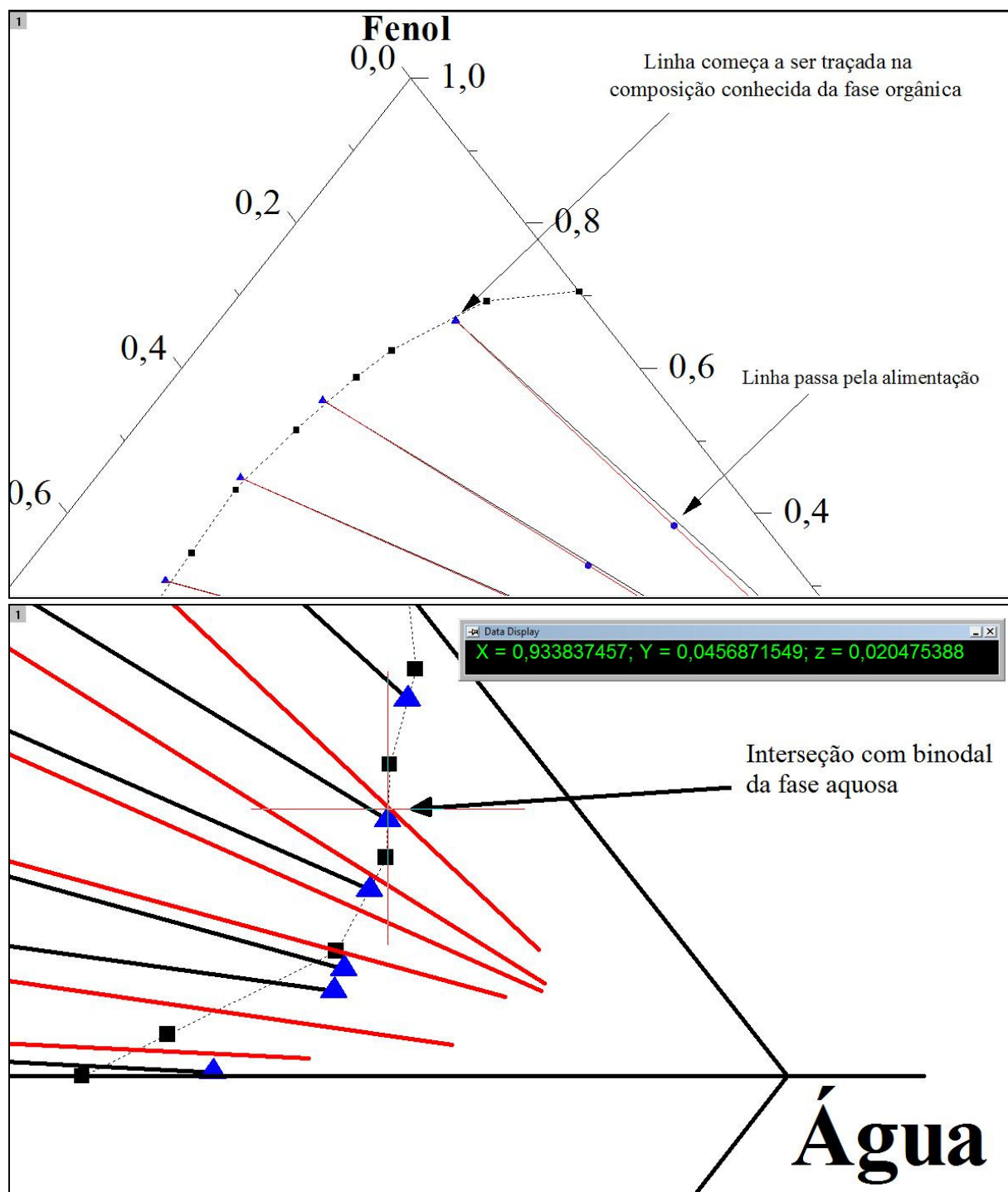


Figura 4.5. Etapas da estimativa gráfica da composição da fase aquosa do sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. Software: Origin 8.0. ▲,—: ELL dado por refratometria somente; ●: alimentações; ■,.....: pontos de névoa e binodal; —: linha para estimativa gráfica

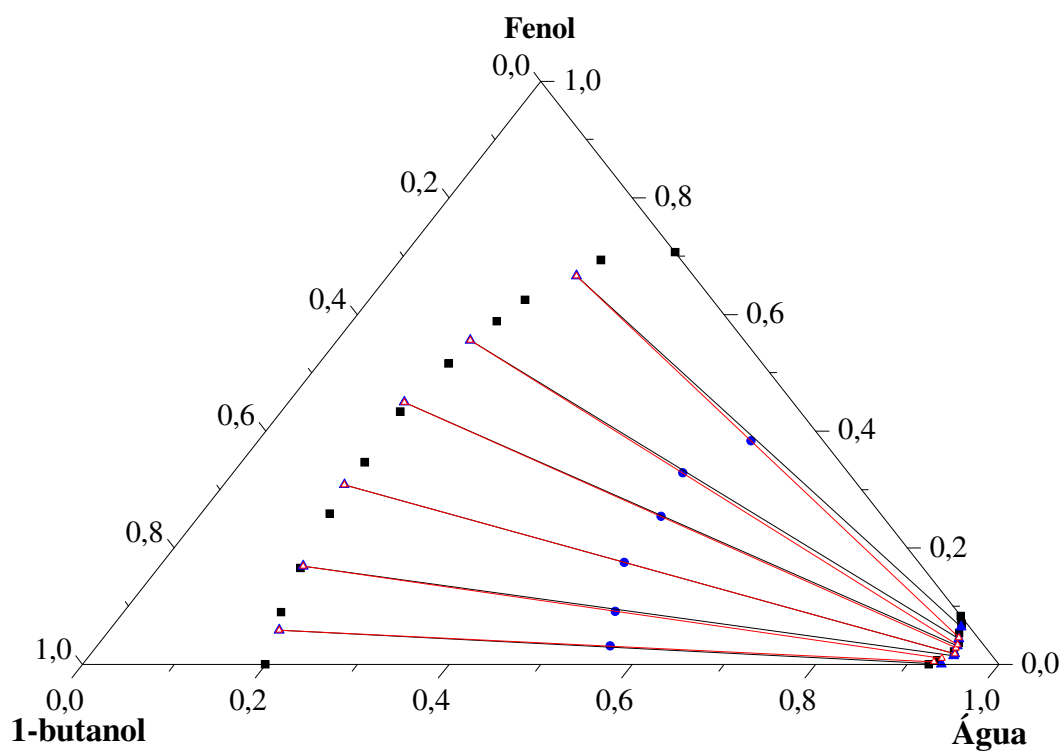


Figura 4.6. ELL para o sistema água (1) + fenol (2) + 1-butanol (3) a 25°C. (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: refratometria; △,—: refratometria + estimativa gráfica.

A qualidade dos dados reportados por estimativa gráfica é boa conforme mostrado na Figura 4.6. Verifica-se que as linhas de amarração determinadas por refratometria + estimativa gráfica estão de acordo com as dadas somente por refratometria, tornando a técnica validada para utilização em outros sistemas.

4.2. DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES COM LÍQUIDOS IÔNICOS

É importante reforçar que, dentro da revisão bibliográfica realizada, não existem dados de ELL para sistemas envolvendo os líquidos iônicos tratados neste trabalho ([emim][EtSO₄] e [emim][DEtPO₄]) visando a dessulfurização extrativa do óleo diesel. Por outro lado, a literatura apresenta dados de extração de compostos sulfurosos com líquidos iônico, porém sem reportar dados de equilíbrio ou de curva binodal (BÖSMANN et al., 2001; EßER et al., 2004; JESS et al., 2003; LO et al., 2003).

Os sistemas estudados neste trabalho são:

Sistema 1: [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano;

Sistema 2: [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano;

Sistema 3: [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano;

Sistema 4: [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano;

Sistema 5: [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano;

Sistema 6: [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano;

Todos estes sistemas foram determinados a duas temperaturas, 25 e 40°C, para um total de doze diagramas de fases.

Inicialmente, foram testadas as condições para a determinação dos dados de equilíbrio. Os testes tratam, principalmente, dos procedimentos de condicionamento dos líquidos iônicos (Item 3.1.1) e da agitação do sistema. Verificou-se que a agitação que proporciona um contato adequado entre as fases para a devida partição do soluto é influenciada por alguns fatores como:

- a) estado físico do soluto (sólido nas temperaturas estudadas);
- b) viscosidade;
- c) diâmetro da célula de equilíbrio;
- d) velocidade de agitação;
- e) razão líquido iônico/n-dodecano.

A determinação da região onde se encontram os dados de ELL é necessária, pois desta informação resultam as curvas de calibração utilizadas na quantificação das amostras. Duas curvas de calibração para cada sistema foram determinadas: uma representando a fase rica em n-dodecano e a outra a fase rica em líquido iônico. O método do ponto de névoa foi empregado somente para obtenção das curvas de calibração – curvas de índice de refração versus composição – da parte da binodal rica em líquido iônico, pois, conforme será discutido abaixo, verificou-se que os líquidos iônicos não dissolvem em n-dodecano a quantidades mensuráveis por densimetria ou refratometria.

Na construção das curvas de calibração da *fase rica em n-dodecano*, misturas binárias de diferentes frações mássicas de soluto em n-dodecano foram preparadas a 25 e 40°C, até não haver mais dissolução completa, formando uma solução supersaturada com excesso de soluto em ESL. Então, o índice de refração e a densidade de cada mistura foram medidos em triplicata; a regressão linear destes pontos de mistura homogênea fornece a equação da curva de calibração para cada par n-dodecano + soluto estudado. Estas equações são mostradas nos Itens 4.2.1-3.

A solubilidade máxima de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT em n-dodecano a 25 e 40°C é obtida medindo o valor do índice de refração (ou densidade) da solução supersaturada de cada soluto e inserindo este valor na respectiva curva de calibração. Para o 4-MDBT, a solubilidade máxima em n-dodecano a 40°C é maior que 30% em massa, mas o valor exato não foi determinado, pois demandaria muita quantidade deste reagente para análise completa deste dado.

Não se constatou solubilidade de nenhum dos líquidos iônicos em n-dodecano ou em misturas de n-dodecano + DBT (ou 4-MDBT, ou 4,6-DMDBT). Para cada temperatura e componente aromático sulfuroso, a curva de calibração da fase rica em n-dodecano é a mesma, independente do líquido iônico, uma vez que a adição de uma gota de líquido iônico (ver Item 3.3.1) em 7 ml de mistura homogênea de n-dodecano + aromático sulfuroso próxima da saturação forma duas fases; além disso, não se verificou mudança na composição do composto sulfuroso na solução de diesel modelo através da refratometria.

Isto está de acordo com Jess & Eßer (2005), que verificaram que a solubilidade de líquido iônico em n-dodecano está abaixo de 1 ppm, valor muito abaixo dos níveis de detecção dos aparelhos utilizados neste trabalho. Tanto para a densidade quanto para o índice de refração, considerou-se o nível de detecção igual a uma variação mínima de 0,0001 na respectiva unidade da propriedade. A Tabela 4.3 mostra os limites de detecção para cada composto sulfuroso a 25 e

40°C. Estes limites são obtidos das próprias curvas de calibração determinadas para cada soluto na fase de n-dodecano, comentadas acima e mostradas nos Itens 4.2.1-3.

Tabela 4.3. Limites de detecção (frações mássicas) de enxofre na fase de óleo diesel modelo. (Entre parênteses estão os valores equivalentes em ppm.)

Sulfuroso	T = 25°C		T = 40°C	
	n_D	ρ	n_D	ρ
DBT	0,0006 (430,25)	0,0003 (249,21)	0,0006 (421,46)	0,0003 (249,21)
4-MDBT	0,0006 (421,46)	0,0003 (250,72)	0,0005 (402,57)	0,0003 (241,97)
4,6-DMDBT	0,0006 (465,43)	0,0004 (275,68)	0,0006 (444,87)	0,0004 (282,14)

Como a fase rica em n-dodecano é binária e já que os contaminantes sulfurados são sólidos nas temperaturas estudadas, o conhecimento da saturação implica também no mapeamento da região onde se encontram o equilíbrio líquido-líquido e o equilíbrio sólido-líquido no diagrama de fases ternário. Também é importante notar que não existem valores reportados de ρ e n_D para soluções de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT em n-dodecano a 25 e 40°C.

Para a construção das curvas de calibração da *fase rica em líquido iônico*, utilizou-se o método do ponto de névoa (ver Item 3.3.1), adicionando-se n-dodecano gota à gota a uma solução binária de aromático sulfuroso + líquido iônico. Diferentemente do que acontece nos sistemas com fenol (OLIVEIRA & AZNAR, 2009), nestes sistemas os tempos necessários para se preparar a solução binária inicial e para se estabelecer a névoa são muito maiores; em média espera-se de duas a seis horas para a obtenção de uma mistura binária homogênea de soluto e líquido iônico; e para cada gota adicionada de n-dodecano espera-se um tempo de 30 min a 2 h para a detecção ou não da névoa, devido à difícil solubilidade de n-dodecano em líquido iônico. A alta viscosidade do líquido iônico torna muito lenta a solubilização do composto sulfuroso (durante o preparo da solução binária homogênea) e do n-dodecano (durante a determinação do ponto de névoa). As curvas de calibração obtidas neste caso são mostradas nos Itens 4.2.1-3, juntamente com os dados de equilíbrio líquido-líquido para cada sistema.

4.2.1. Sistemas com dibenzotiofeno

Neste item, serão mostrados os resultados para os sistemas [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano (sistemas 1 e 2, respectivamente), a 25 e 40°C, onde o objetivo é o estudo do ELL visando a remoção do contaminante sulfuroso DBT do n-dodecano.

Inicialmente obtiveram-se as curvas de calibração para a fase rica em n-dodecano. Os valores da fração mássica de DBT, as médias das densidades (ρ) e dos índices de refração (n_D) e o desvio padrão de cada medida (σ) aparecem na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Densidade e índice de refração versus fração mássica (w) de DBT em dodecano a 25 e 40°C.

w_{DBT}	ρ	$\sigma_\rho (\times 10^5)$	w_{DBT}	n_D	$\sigma_{nD} (\times 10^4)$
25°C					
0,0000	0,745150	0,12	0,0000	1,4196	0,00
0,0101	0,748147	0,15	0,0050	1,4205	0,00
0,0206	0,751276	0,20	0,0106	1,4214	0,00
0,0308	0,754322	0,06	0,0154	1,4223	0,00
0,0408	0,757354	0,25	0,0202	1,4231	0,00
0,0490	0,759777	0,06	0,0259	1,4241	0,00
			0,0329	1,4253	0,00
			0,0496	1,4282	0,00
40°C					
0,0000	0,734325	0,2	0,0000	1,4131	0,00
0,0050	0,735694	0,15	0,0050	1,4140	0,00
0,0106	0,737333	0,15	0,0106	1,4150	0,00
0,0154	0,738752	0,42	0,0154	1,4158	0,00
0,0202	0,740177	-	0,0202	1,4166	0,00
0,0259	0,741874	0,06	0,0259	1,4176	0,00
0,0329	0,743953	0,10	0,0329	1,4188	0,00
0,0351	0,744662	0,21	0,0351	1,4192	0,00
0,0401	0,746081	0,55	0,0401	1,4200	0,00
0,0701	0,755317	4,10	0,0701	1,4255	0,58
0,0808	0,758386	-	0,0810	1,4273	0,58

Da regressão linear destes dados resultam as curvas de calibração representadas pelas Equações 4.3-6. Estes dados são mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8.

$$n_D^{25} = 1,4196 + 0,1732 w_{DBT} \quad R^2 = 0,9999 \quad (4.3)$$

$$\rho^{25} = 0,7451 + 0,2990 w_{DBT} \quad R^2 = 0,9999 \quad (4.4)$$

$$n_D^{40}=1,4131 + 0,1756 w_{DBT} \quad R^2 = 0,9997 \quad (4.5)$$

$$\rho^{40}=0,7342 + 0,2997 w_{DBT} \quad R^2 = 0,9998 \quad (4.6)$$

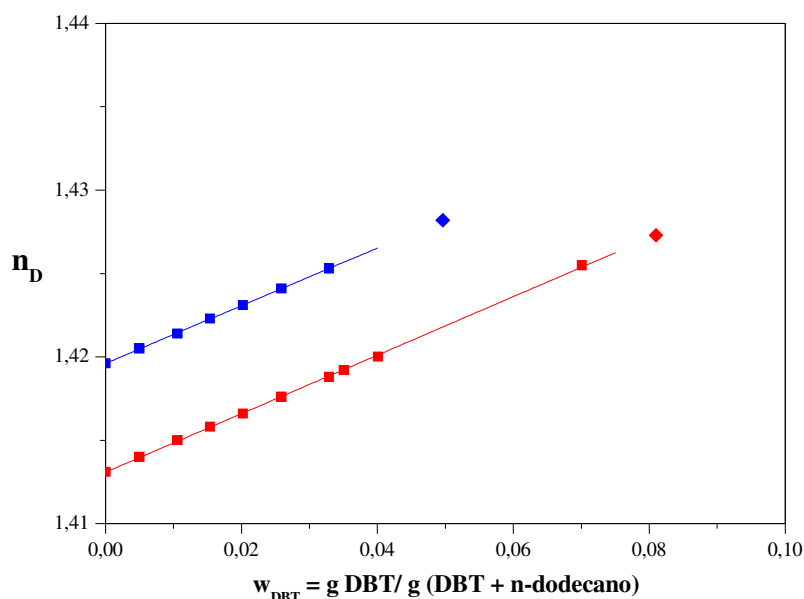


Figura 4.7. Variação do índice de refração com a fração mássica de DBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.

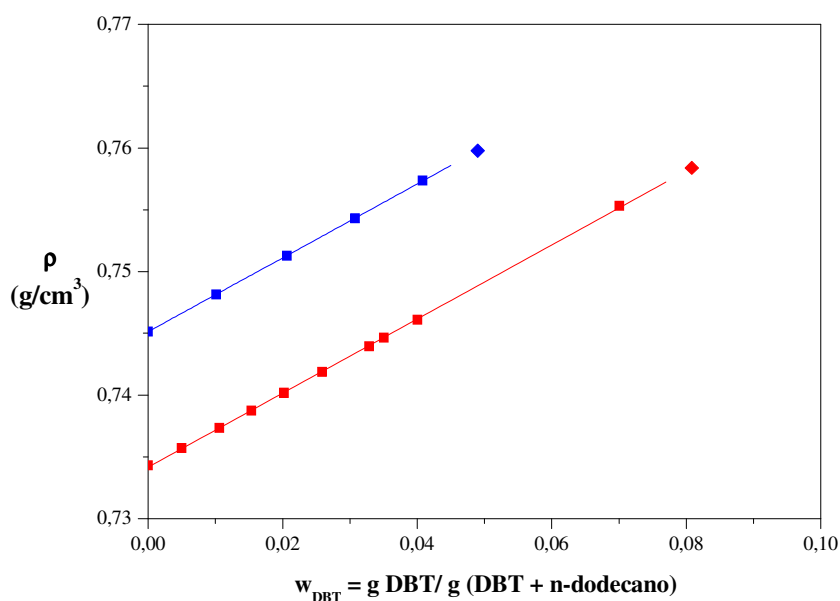


Figura 4.8. Variação da densidade com a fração mássica de DBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.

Os pontos em negrito na Tabela 4.4 representam a solubilidade máxima de DBT em n-dodecano, de acordo com as medições de densidade ou índice de refração. A diferença entre a

densimetria e a refratometria para estes valores de solubilidade máxima é de 6×10^{-3} e 2×10^{-3} , a 25 e 40°C respectivamente. Conforme dito no Item 3.3.3, estes valores são obtidos inserindo-se as medidas de densidade e índice de refração da mistura líquida saturada na equação fornecida pela regressão linear. Este procedimento foi feito para todas as misturas, com exceção do 4-MDBT a 40°C (ver Item 4.2.2).

4.2.1.1. Sistema 1: [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano

Na Tabela 4.5 são mostradas as composições dos pontos de névoa encontradas para a parte da binodal rica em [emim][DEtPO₄] a 25 e 40°C, as respectivas medições experimentais de densidade (ρ) e índice de refração (n_D), e os desvios padrão (σ) destas medidas. As Figuras 4.9 e 4.10 mostram a variação do índice de refração e da densidade com a fração mássica de DBT e [emim][DEtPO₄] ao longo dos pontos de névoa obtidos a 25 e 40°C, respectivamente.

Tabela 4.5. Pontos de névoa: fração mássica, densidade, índice de refração e desvios padrão para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.

Pontos de névoa			ρ	$\sigma_p (\times 10^5)$	n_D	$\sigma_{nD} (\times 10^4)$
w_1	w_2	w_3	(g/cm ³)			
25°C						
0,9967	0	0,0033	1,143744	10,96	1,4727	0,00
0,9840	0,0104	0,0056	1,145938	3,47	1,4753	0,58
0,9741	0,0213	0,0046	1,147062	32,59	1,4775	0,00
0,9649	0,0306	0,0045	1,147708	1,39	1,4797	1,00
0,9556	0,0398	0,0046	1,147963	8,52	1,4818	1,00
40°C						
0,9951	0	0,0049	1,133371	5,56	1,4685	0,58
0,9831	0,0081	0,0088	1,144090	183,60	1,4706	0,58
0,9715	0,0208	0,0077	1,133590	33,92	1,4732	1,00
0,9532	0,0410	0,0059	1,135661	9,81	1,4775	1,15
0,9342	0,0592	0,0066	1,137327	2,42	1,4818	1,53

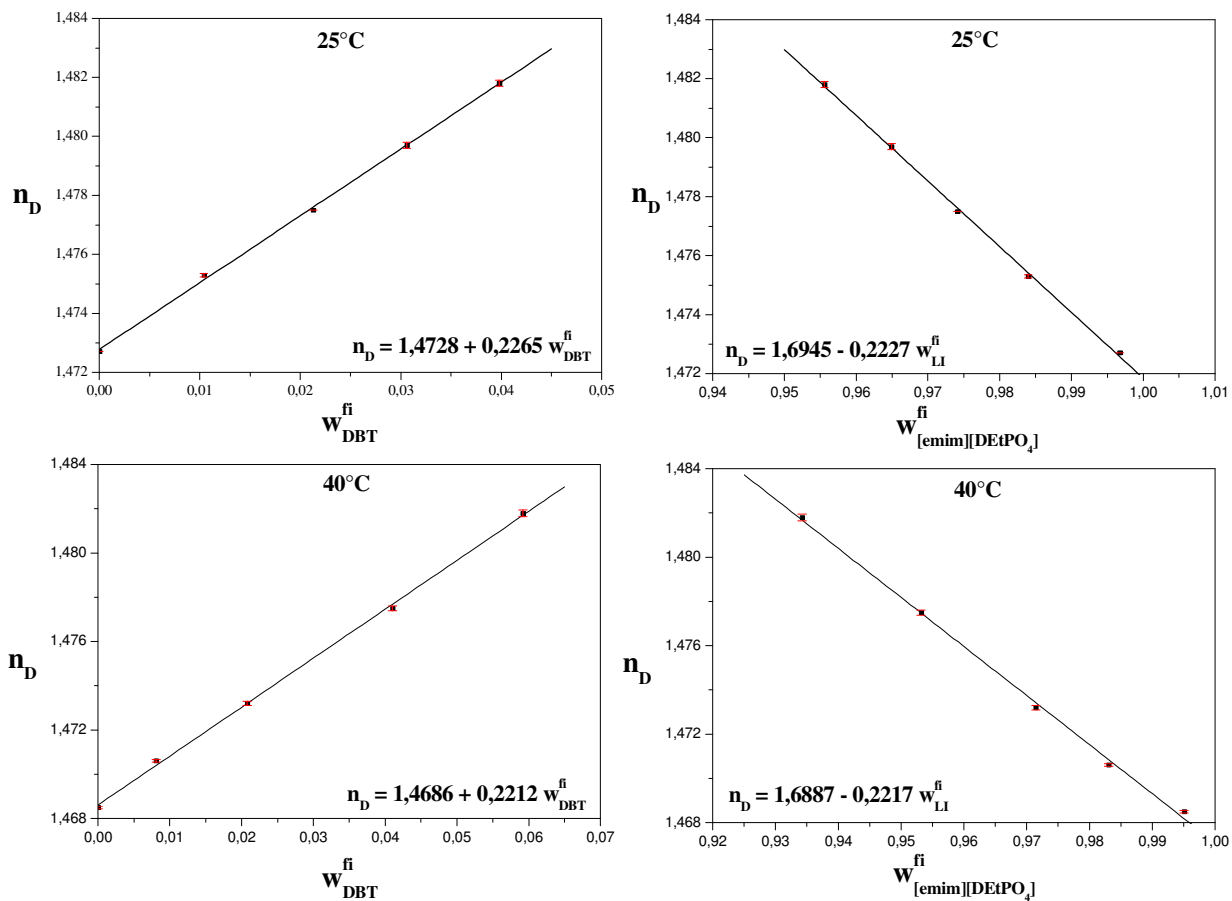


Figura 4.9. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de DBT e [emim][DEtPO₄] ao longo da curva binodal para o sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)

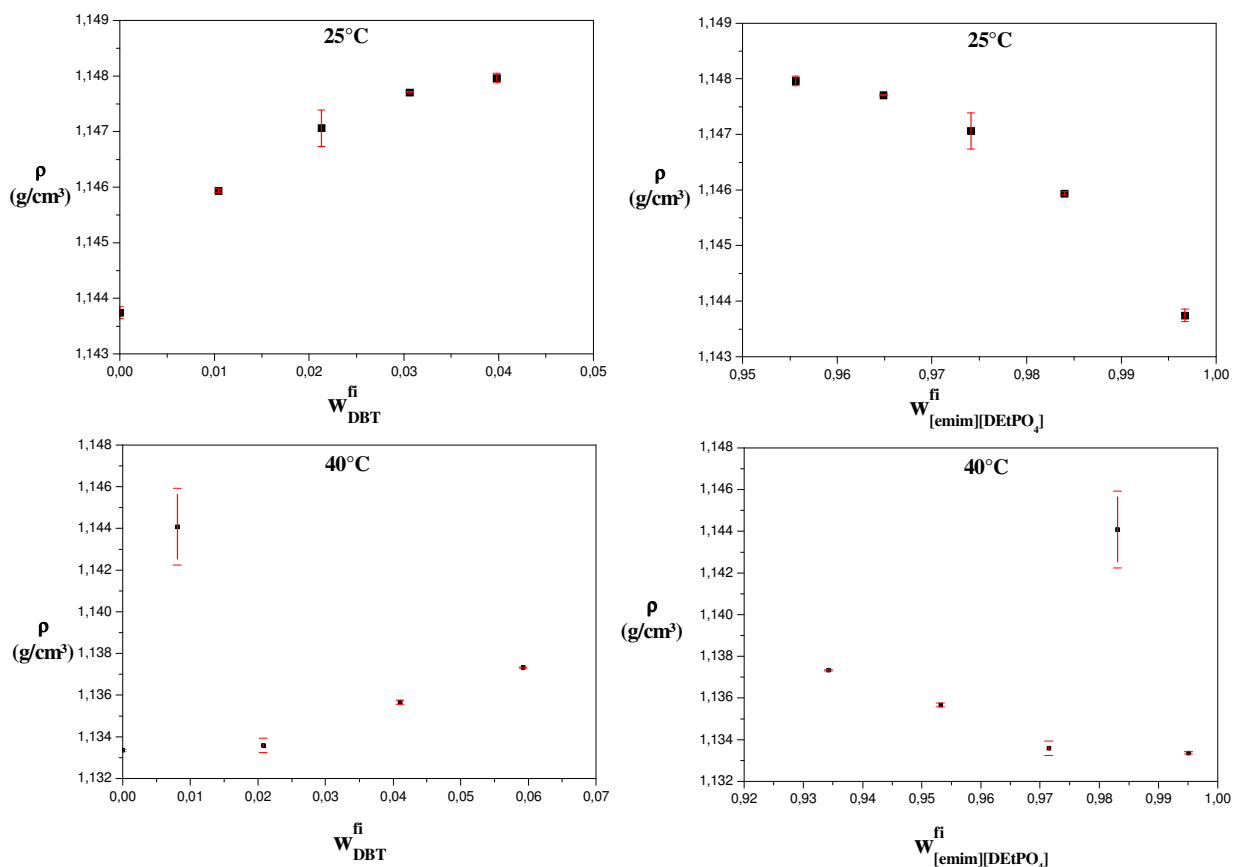


Figura 4.10. Comportamento da densidade em função da fração mássica de DBT e [emim][DEtPO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)

Como pode ser visto na Figura 4.10, a densidade apresenta um comportamento suave com a composição de DBT ou de [emim][DEtPO₄] (exceção para um ponto a 40°C). Porém, devido à dificuldade de medição da densidade para a fase rica em líquido iônico, os dados de densidade da Tabela 4.5 mostram que os desvios padrão das medidas são da mesma ordem de grandeza do desvio padrão de calibração do equipamento ($\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$) para a maioria dos pontos de névoa obtidos para este sistema. Para as medidas de índice de refração, isto não ocorre, sendo que o desvio padrão de calibração do equipamento é de $\pm 1 \times 10^{-4}$.

Como para a fase rica em n-dodecano, o soluto também tem baixa solubilidade máxima no líquido iônico. Estima-se que o DBT solubilize em [emim][DEtPO₄], no máximo, até 6%, a 25°C, e 9% em frações molares, a 40°C, pois misturas com estas porcentagens não formaram fase homogênea em nenhum dos casos, quando fez-se a preparação da solução binária para obtenção dos pontos de névoa. Estas saturações, juntamente com as saturações determinadas para a fase

rica em n-dodecano, limitam a região onde se manifesta o equilíbrio líquido-líquido e a fase homogênea, conforme mostrado pela Figura 4.11. Este mapeamento foi realizado, pois se acredita que o diagrama ternário formado pelos compostos [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C seja do tipo IV (TREYBAL, 1963), no qual, além do ELL, há o ESL, o ESLL e uma pequena região de mistura homogênea, conforme esquematizado na Figura 4.12.

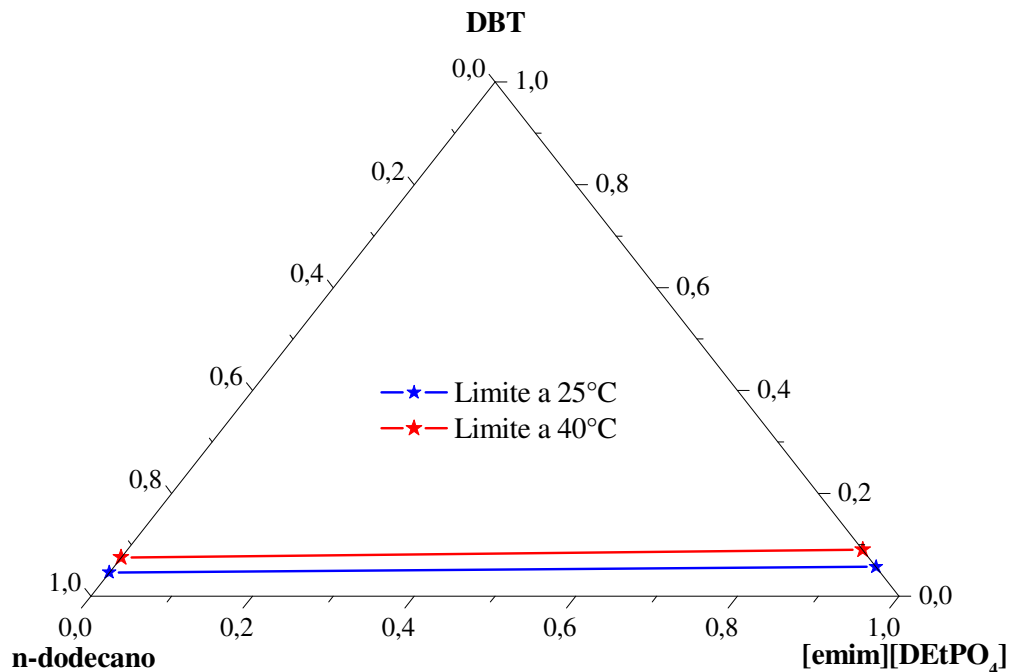


Figura 4.11. Regiões de ELL mapeada para o sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

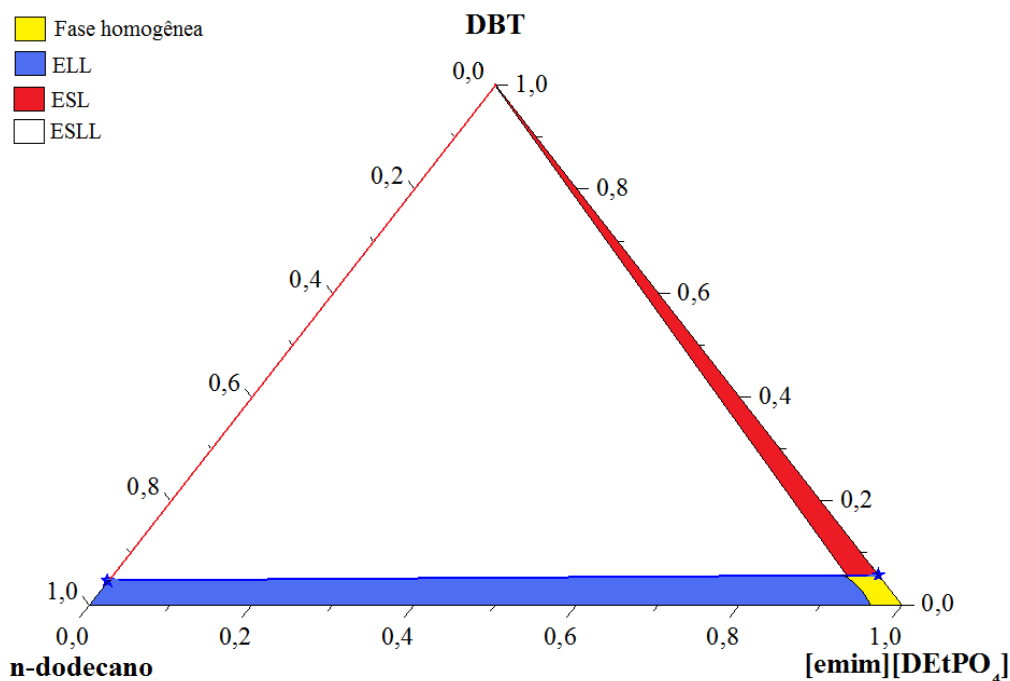


Figura 4.12. Estimativa de diagrama ternário tipo IV para o sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 40°C.

Para os outros sistemas, que serão mostrados nos próximos itens, o formato do diagrama é similar ao explicado para o sistema 1, não havendo necessidade de nova explicação.

Portanto, de posse das curvas de calibração e conhecendo a região bifásica, os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C foram determinados. A Tabela 4.6 mostra estes dados de equilíbrio em frações molares, e os valores molares do coeficiente de distribuição de Nernst (K_N) e da seletividade do solvente (S).

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os gráficos ternários normais e modificados a 25 e 40°C, respectivamente. Os diagramas modificados para o caso de dessulfurização profunda estão de acordo com os propostos por Eßer et al. (2004).

Os dados calculados pelo modelo NRTL e mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14 foram obtidos através dos parâmetros estimados que se encontram no Item 4.3, na página 118.

Tabela 4.6. Dados de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio sólido-líquido-líquido (em negrito) para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).

Temperatura (°C)	Alimentação		Linhas de amarração								K _N ^{DBT}	S
			Fase Covalente				Fase Iônica					
			<i>x_I</i>	<i>x₂</i>	<i>x_I</i>	<i>x₂</i>	<i>n_D</i>	<i>σ</i> (×10 ⁴)	<i>x_I</i>	<i>x₂</i>		
25	0,2591	0,0066	0,0000	0,0053	1,4206	0,00	0,9828	0,0101	1,4744	1,15	1,9057	266,5
	0,2608	0,0127	0,0000	0,0106	1,4216	0,58	0,9758	0,0170	1,4755	1,00	1,5958	218,5
	0,2730	0,0243	0,0000	0,0208	1,4235	0,00	0,9625	0,0300	1,4776	0,00	1,4442	190,1
	0,2418	0,0340	0,0000	0,0304	1,4253	0,00	0,9487	0,0436	1,4798	1,15	1,4326	181,3
	0,2412	0,0498	0,0000	0,0423	1,4275	0,00	0,9313	0,0607	1,4826	0,58	1,4373	173,4
	0,2486	0,0638	0,0000	0,0471	1,4285	0,58	0,9192	0,0727	1,4846	0,58	-	-
40	0,2613	0,0122	0,0000	0,0101	1,4150	0,58	0,9741	0,0148	1,4709	1,00	1,4619	130,8
	0,2599	0,0212	0,0000	0,0196	1,4168	0,58	0,9627	0,0263	1,4727	0,58	1,3393	119,4
	0,2592	0,0321	0,0000	0,0291	1,4186	0,00	0,9508	0,0383	1,4746	0,58	1,3149	116,8
	0,2523	0,0436	0,0000	0,0381	1,4203	0,00	0,9308	0,0584	1,4778	1,00	1,5309	136,2
	0,2384	0,0721	0,0000	0,0631	1,4250	0,58	0,8941	0,0953	1,4838	0,00	1,5116	133,6
	0,2398	0,0885	0,0000	0,0775	1,4277	1,00	0,8799	0,1096	1,4862	0,71	-	-

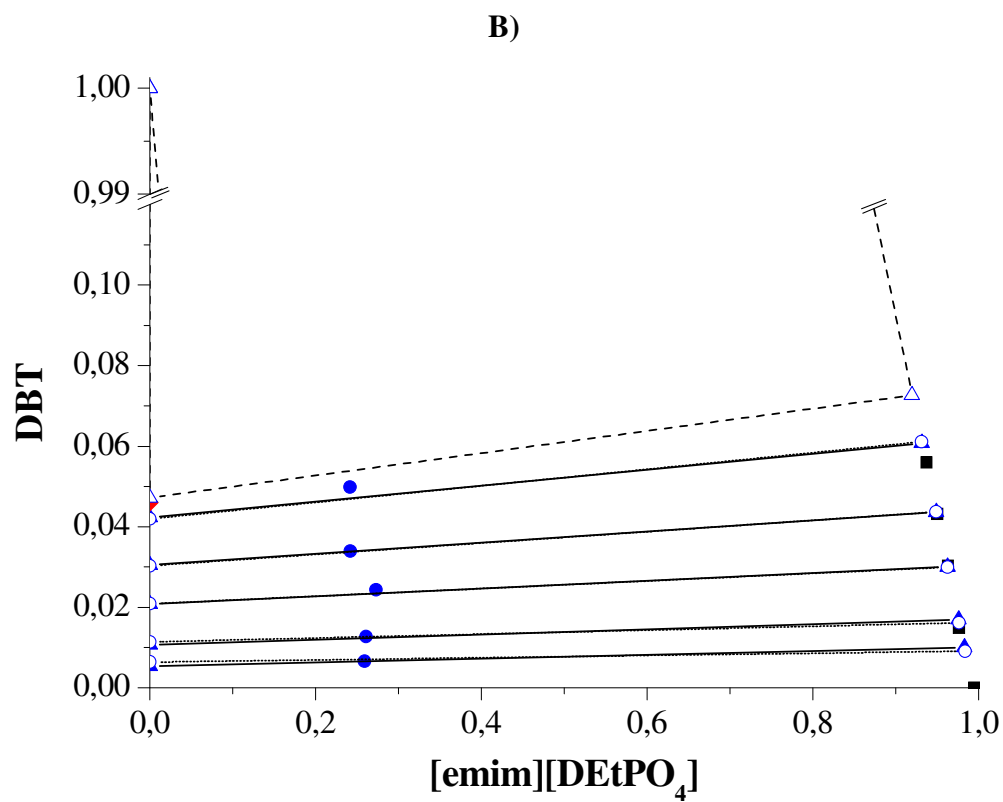
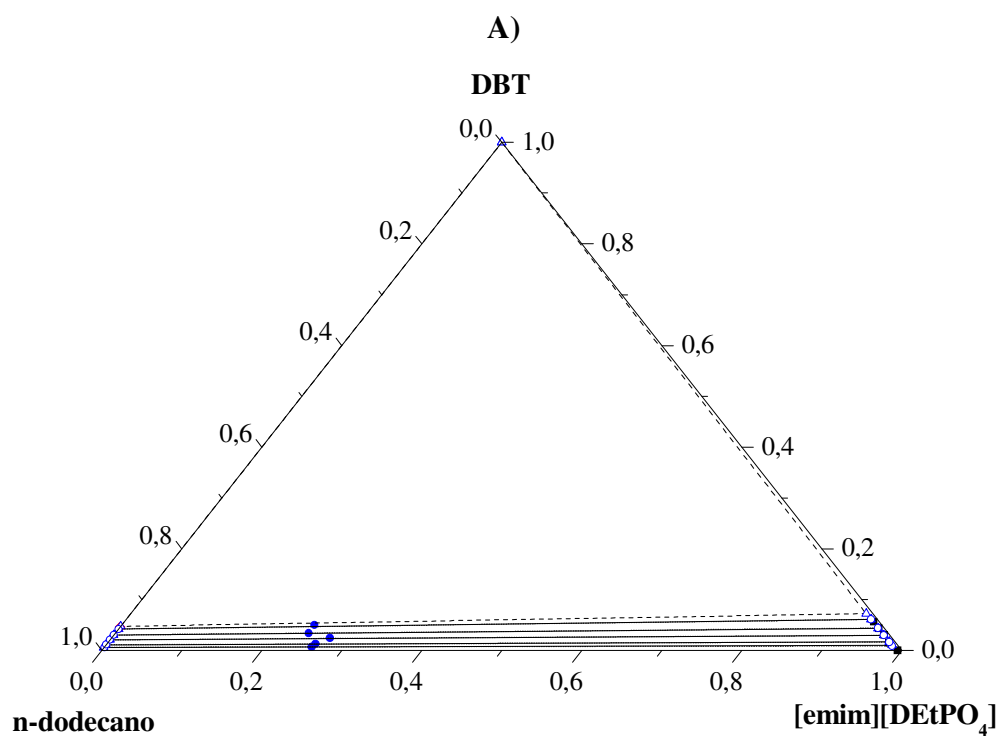


Figura 4.13. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; △, - - -: ESLL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

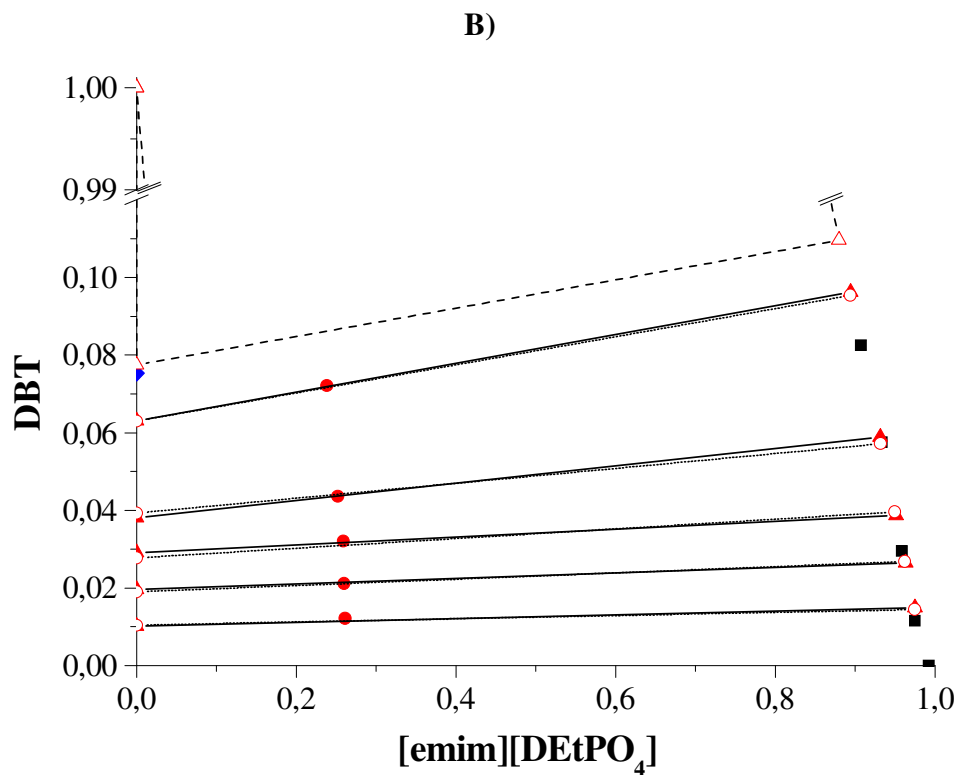
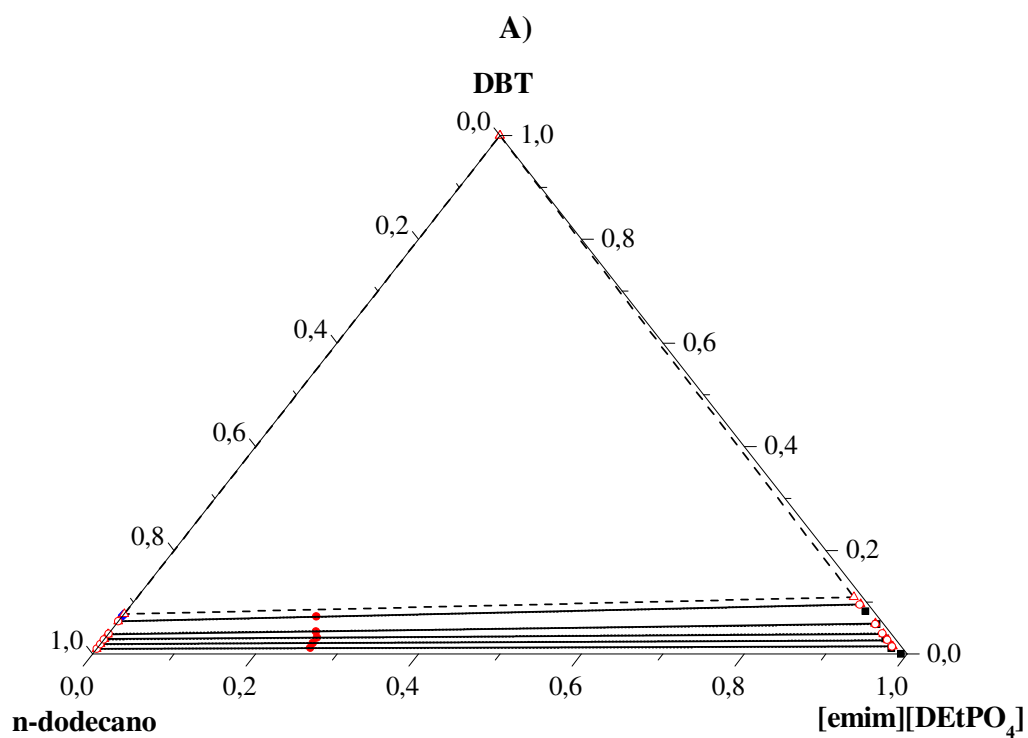


Figura 4.14. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][DEtSO₄] + DBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; △, - - -: ESLL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

Aplicando os testes de Hand e Othmer-Tobias (Equações 2.10-11) para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C, foram obtidos os gráficos da Figura 4.15.

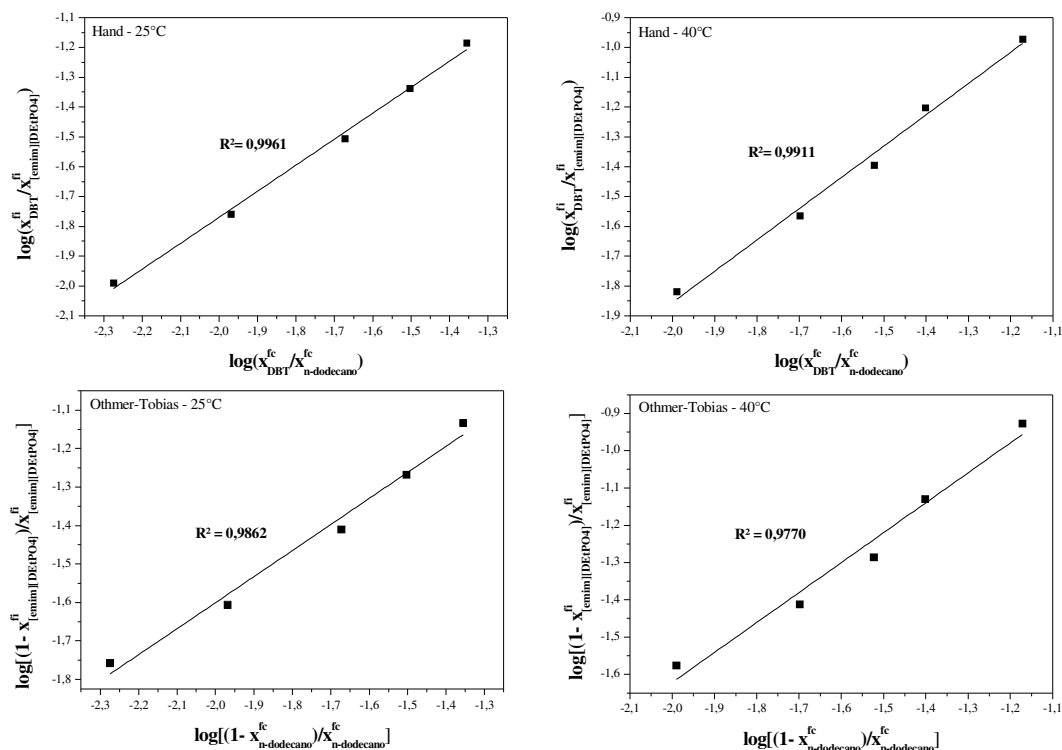


Figura 4.15. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

Da Figura 4.15, verifica-se a linearidade dos dados de ELL para o sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano segundo os testes de Hand e Othmer-Tobias, os quais apresentam $R^2 > 0,977$.

4.2.1.2. Sistema 2: [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano

Na Tabela 4.7 são mostradas as composições dos pontos de névoa encontradas para a parte da binodal rica em [emim][EtSO₄] a 25 e 40°C, as respectivas medições experimentais de densidade (ρ) e índice de refração (n_D), e os desvios padrão (σ) destas medidas. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram a variação do índice de refração e da densidade com a fração mássica de DBT e [emim][EtSO₄] ao longo dos pontos de névoa obtidos a 25 e 40°C, respectivamente.

Tabela 4.7. Pontos de névoa: fração mássica, densidade, índice de refração e desvios padrão para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.

Pontos de névoa			ρ	σ_p	n_D	σ_{nD}
w_1	w_2	w_3	(g/cm ³)	($\times 10^5$)		($\times 10^4$)
25°C						
0,9983	0,0000	0,0017	1,236428	2,32	1,4788	0,00
0,9861	0,0058	0,0081	1,236196	1,63	1,4802	0,58
0,9760	0,0125	0,0115	1,236366	0,64	1,4816	0,00
0,9714	0,0184	0,0103	1,236346	0,71	1,4828	1,15
0,9651	0,0253	0,0096	1,236321	3,39	1,4845	0,71
40°C						
0,9986	0,0000	0,0014	1,226186	1,93	1,4749	0,58
0,9876	0,0093	0,0031	1,224913	59,90	1,4768	0,58
0,9850	0,0111	0,0039	1,225788	7,48	1,4771	1,15
0,9775	0,0199	0,0027	1,225716	9,78	1,4792	0,58
0,9608	0,0330	0,9608	1,225245	9,59	1,4819	0,00
0,9526	0,0398	0,0077	1,225567	2,08	1,4836	0,58

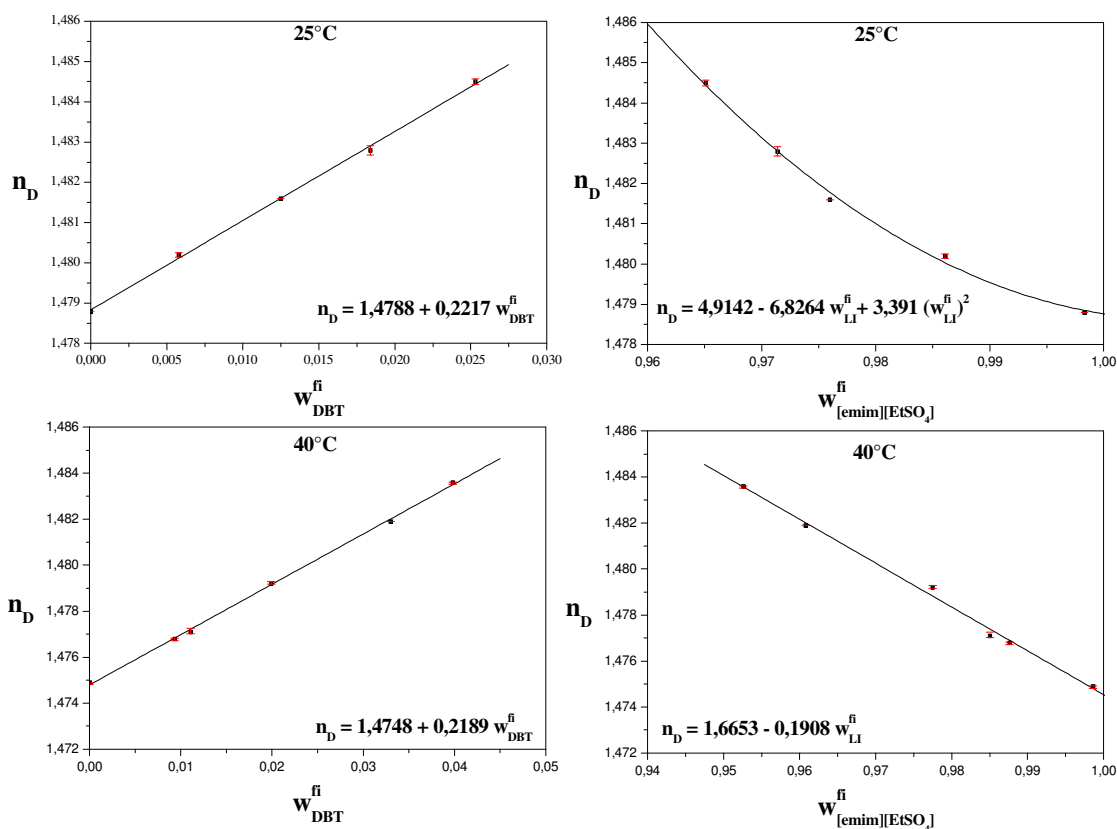


Figura 4.16. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de DBT e [emim][EtSO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)

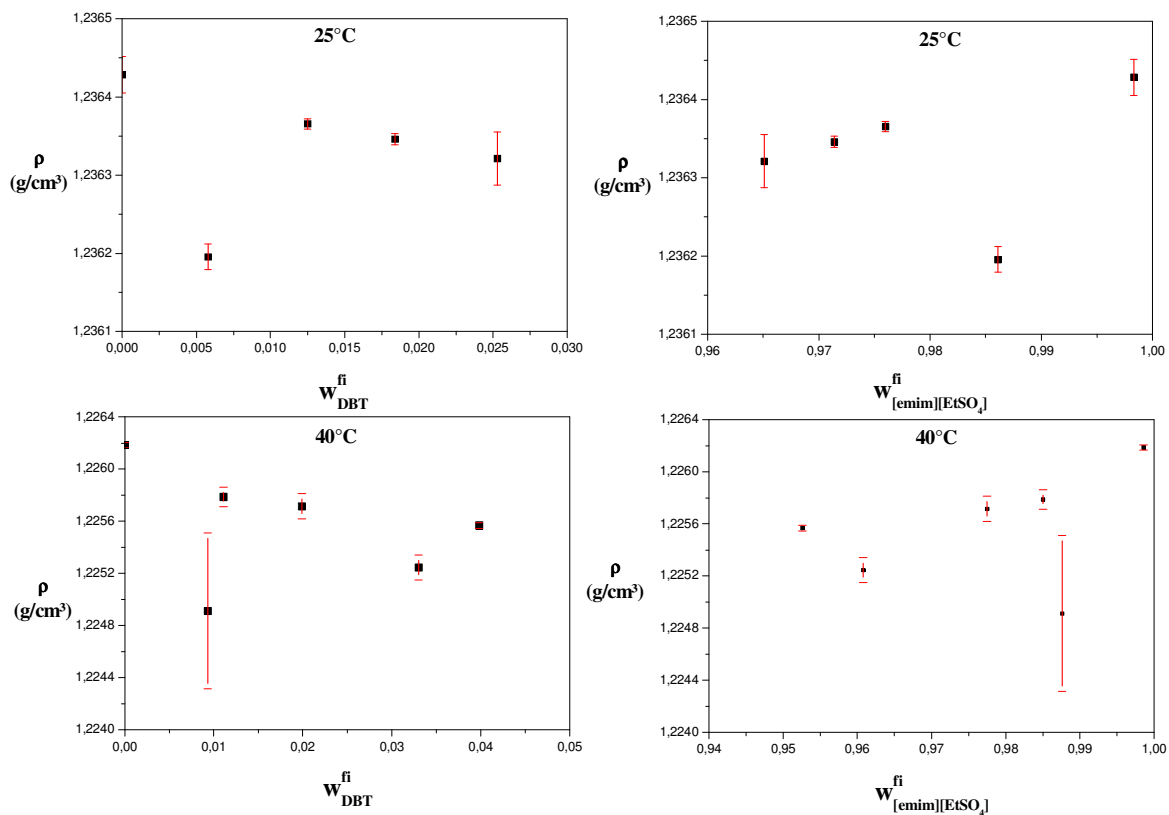


Figura 4.17. Comportamento da densidade em função da fração mássica de DBT e [emim][EtSO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H : incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)

Portanto, de posse das curvas de calibração e conhecendo a região bifásica, os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C foram determinados. A Tabela 4.8 mostra estes dados de equilíbrio em frações molares, e os valores molares do coeficiente de distribuição de Nernst (K_N) e da seletividade do solvente (S).

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram os gráficos ternários normais e modificados a 25 e 40°C, respectivamente. Os dados calculados pelo modelo NRTL e mostrados nestas figuras foram obtidos através dos parâmetros estimados que se encontram no Item 4.3, na página 118.

Tabela 4.8. Dados de equilíbrio líquido-líquido equilíbrio sólido-líquido-líquido (em negrito) para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).

Temperatura (°C)	Alimentação		Linhas de amarração								K _N ^{DBT}	S
			Fase Covalente				Fase Iônica					
			<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>n</i> _D	σ (×10 ⁴)	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>n</i> _D	σ (×10 ⁴)		
25	0,5293	0,0176	0,0000	0,0181	1,4230	0,00	0,9679	0,0178	1,4819	0,71	0,9816	67,3
	0,1984	0,0229	0,0000	0,0235	1,4240	0,00	0,9633	0,0224	1,4827	1,00	0,9523	65,0
	0,5438	0,0259	0,0000	0,0266	1,4248	0,00	0,9588	0,0275	1,4836	1,41	1,0339	73,3
	0,2918	0,0301	0,0000	0,0310	1,4254	0,00	0,9574	0,0292	1,4839	1,00	0,9424	68,0
	0,2901	0,0316	0,0000	0,0326	1,4257	0,00	0,9565	0,0303	1,4841	0,71	0,9308	68,2
	0,2818	0,0514	0,0000	0,0471	1,4284	1,00	0,9501	0,0389	1,4856	0,58	-	-
40	0,2999	0,0154	0,0000	0,0154	1,4160	0,00	0,9825	0,0132	1,4771	0,58	0,8592	197,7
	0,2943	0,0241	0,0000	0,0254	1,4179	0,00	0,9729	0,0215	1,4785	1,00	0,8471	147,5
	0,3121	0,0299	0,0000	0,0307	1,4189	0,00	0,9677	0,0260	1,4793	1,53	0,8456	130,1
	0,2864	0,0433	0,0000	0,0455	1,4217	0,58	0,9535	0,0382	1,4814	3,00	0,8398	97,1
	0,2756	0,0603	0,0000	0,0636	1,4251	1,00	0,9372	0,0523	1,4839	1,53	0,8230	73,5
	0,2350	0,1004	0,0000	0,0801	1,4282	0,00	0,9304	0,0582	1,4849	0,71	-	-

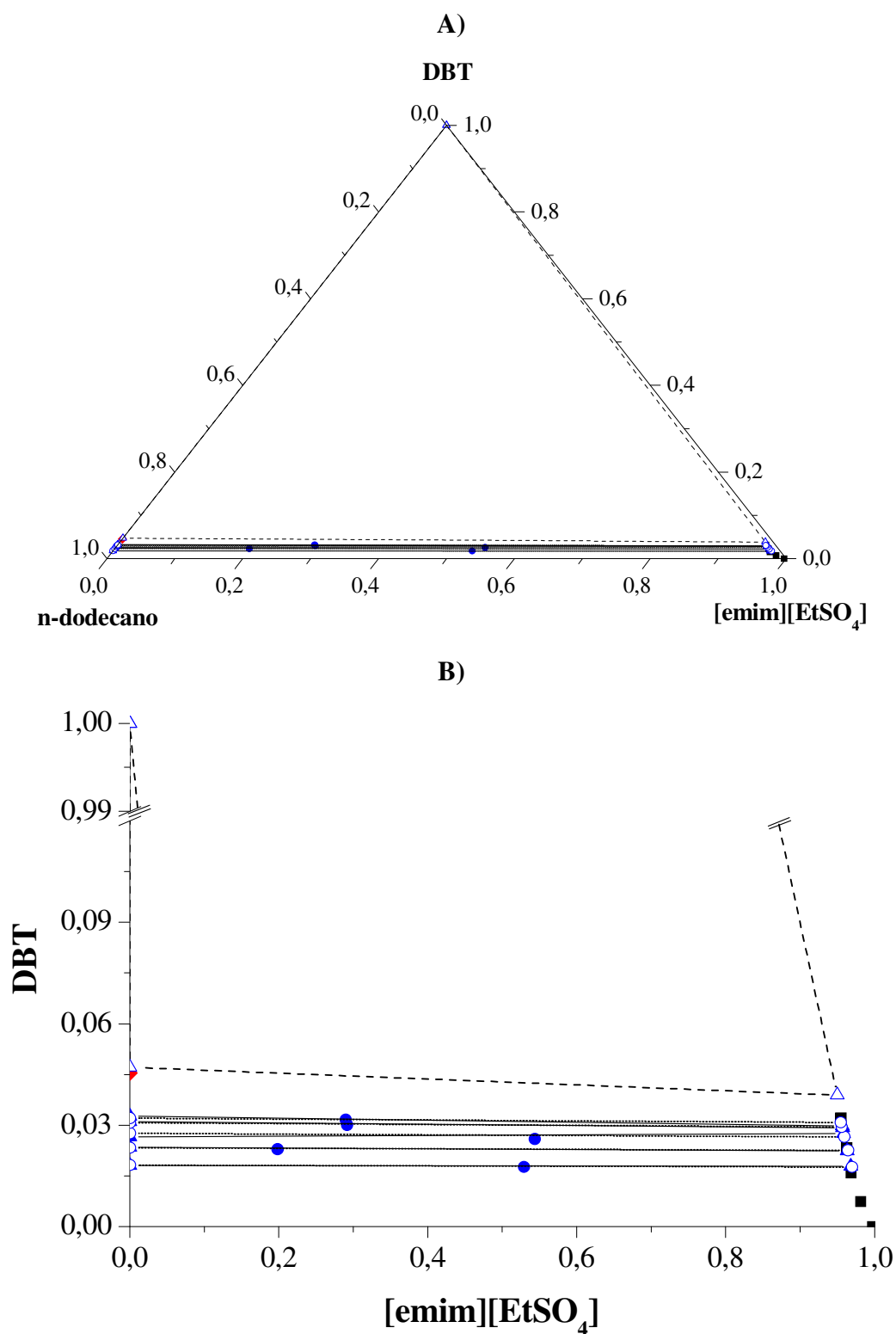


Figura 4.18. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; △, - - -: ESLL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

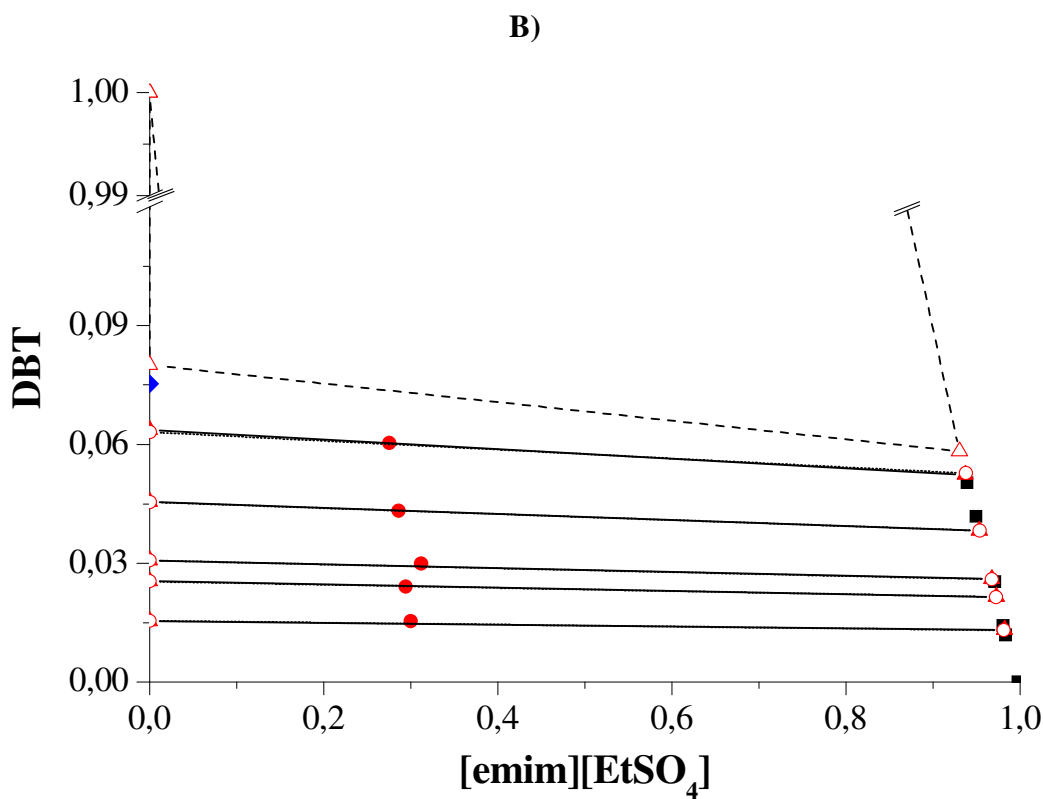
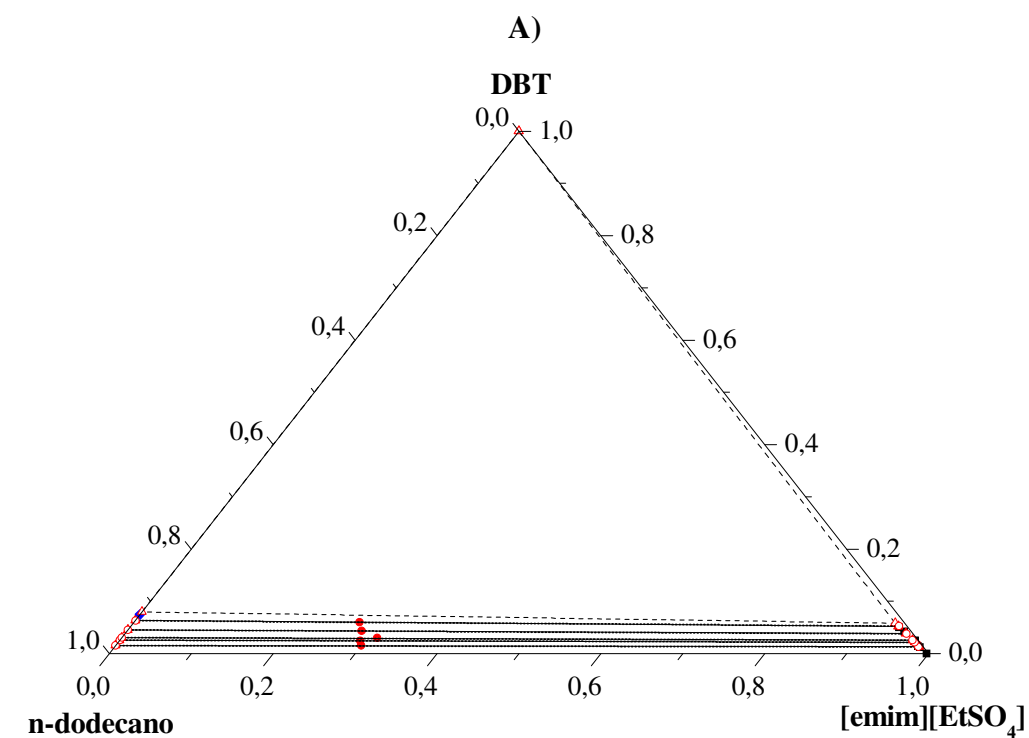


Figura 4.19. Dados de equilíbrio de fases para o sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do DBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; △, - - -: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

Aplicando os testes de Hand e Othmer-Tobias (Equações 2.10-11) para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C foram obtidos os gráficos da Figura 4.20.

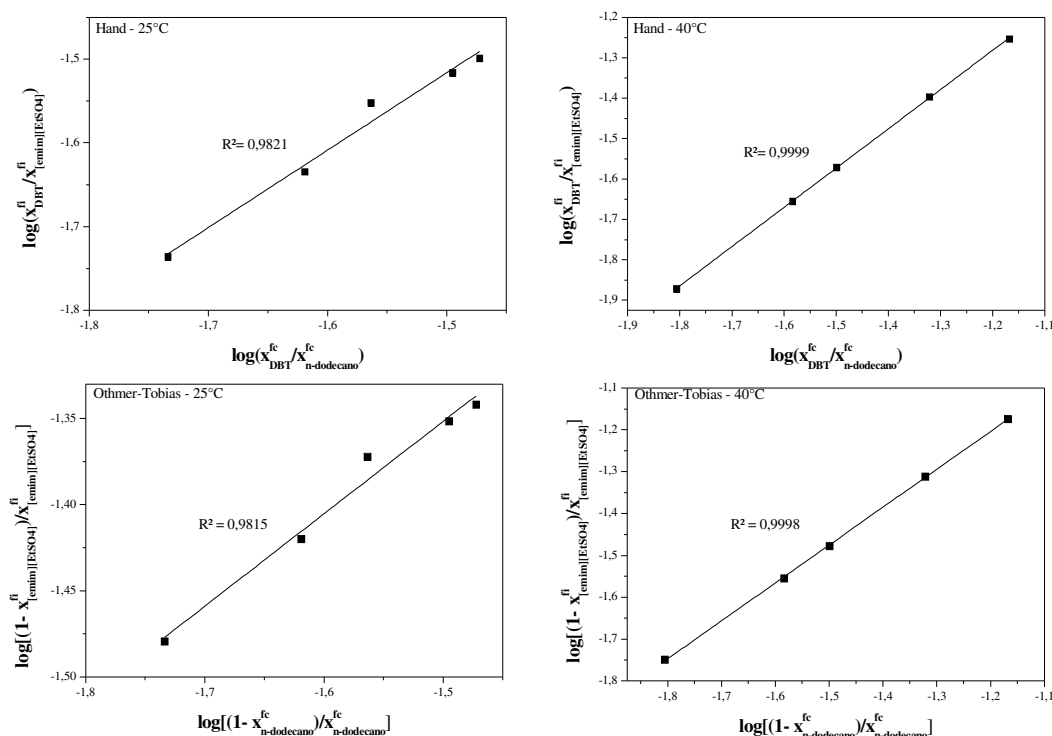


Figura 4.20. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

Verifica-se na Figura 4.20 que os dados de ELL para o sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C apresentam tendência linear com $R^2 > 0,9815$.

4.2.1.3. Distribuição, seletividades e remoção do DBT

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram a distribuição do DBT nas duas fases (coeficiente de distribuição) e a seletividade dos solventes [emim][DEtPO₄] e [emim][EtSO₄], a 25 e 40°C. Os dados calculados pelo modelo NRTL (parâmetros estimados mostrados no Item 4.3, página 118) são mostrados como linhas nestas figuras.

Na Tabela 4.9 estão as porcentagens de remoção do DBT via dessulfurização extrativa, utilizando-se uma razão mássica de líquido iônico/n-dodecano = 0,6 do DBT, para os dois

solventes a 25 e 40°C. A Figura 4.23 mostra as porcentagens graficamente. Estes dados são obtidos das próprias linhas de amarração.

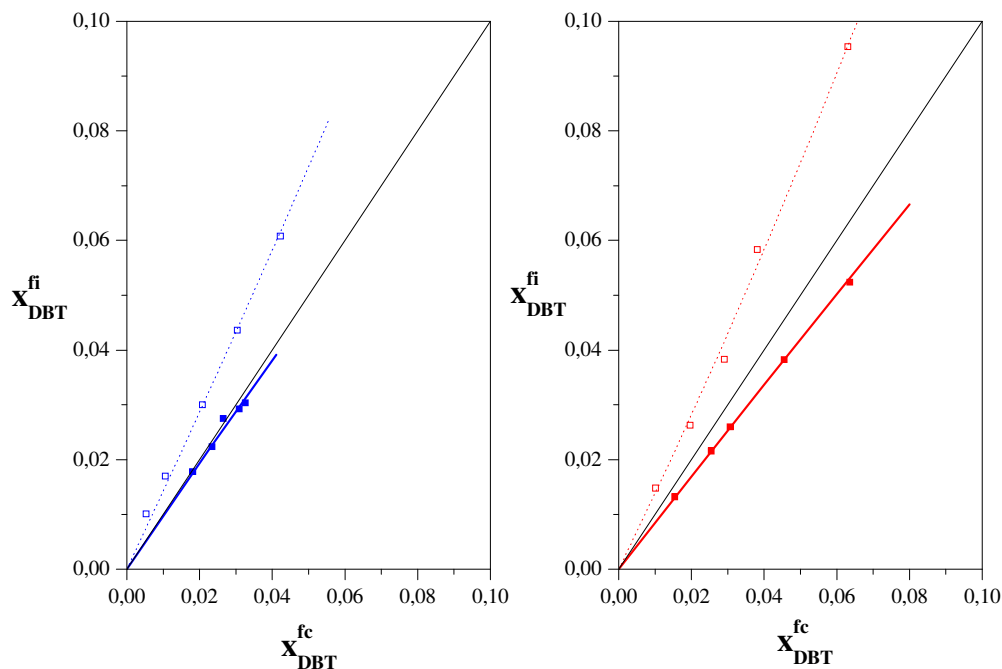


Figura 4.21. Distribuição do DBT entre as fases iônica e covalente para os solventes [emim][DEtPO₄] (□,) e [emim][EtSO₄] (■, —) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL.

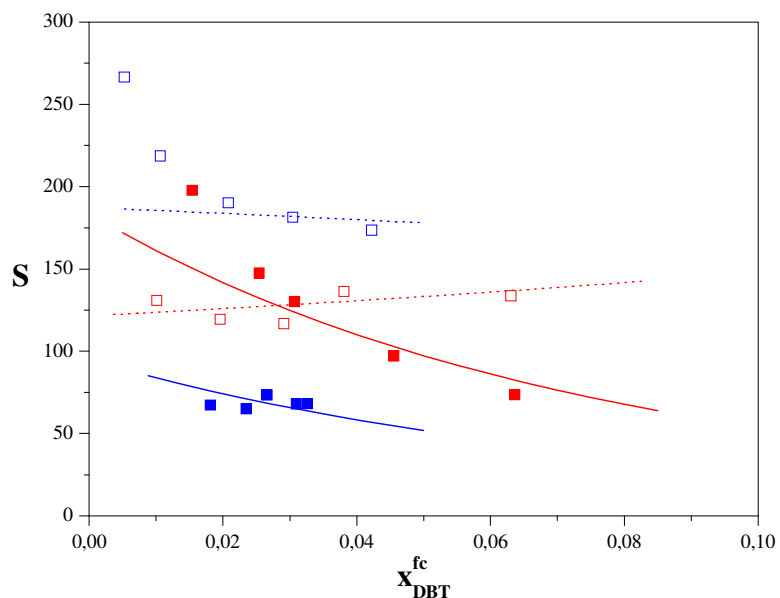


Figura 4.22. Seletividade dos solventes: [[emim][DEtPO₄] (□,) e [emim][EtSO₄] (■, —) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL..

Nas Figuras 4.21 e 4.22, nota-se que o modelo NRTL descreve bem os coeficientes de partição, porém a representação das seletividades não é boa. Isto ocorre, pois, o modelo calcula uma pequena solubilidade do líquido iônico em n-dodecano, o que, segundo os dados experimentais, não acontece.

Tabela 4.9. Dados de remoção do DBT de n-dodecano pelos solventes [emim][DEtPO₄] e [emim][EtSO₄] a 25 e 40°C.

Temperatura (°C)	[emim][DEtPO ₄]		[emim][EtSO ₄]	
	w _{DBT} ^{alim}	Remoção (%)	w _{DBT} ^{alim}	Remoção (%)
25	0,0096	40,40	0,0458	26,99
	0,0186	38,18	0,0480	26,70
	0,0361	37,74		
	0,0483	31,95		
40	0,0178	38,60	0,0238	30,10
	0,0309	31,36	0,0368	25,49
	0,0467	32,62	0,0469	29,30
	0,0628	34,49	0,0653	24,88

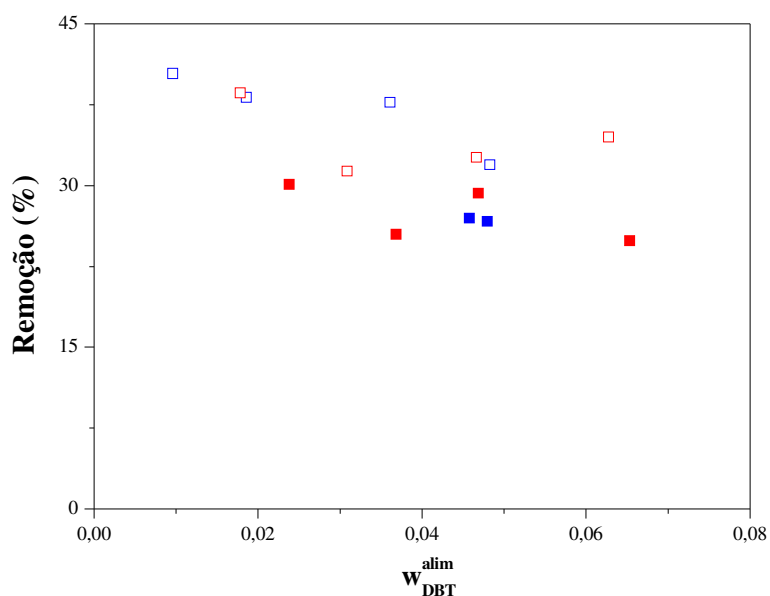


Figura 4.23. Porcentagem de remoção de DBT de n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho) pelos solventes [emim][DEtPO₄] (Δ) e [emim][EtSO₄] (▲) na remoção.

A escala do eixo das ordenadas da Figura 4.23 será mantido nas Figuras 4.38 e 4.53, para comparação do grau de extração obtido para cada soluto por cada líquido iônico.

4.2.2. Sistemas com 4-metil-dibenzotiofeno

Neste item, serão mostrados os resultados para os sistemas [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano (sistemas 3 e 4, respectivamente), a 25 e 40°C, sendo que objetivo é a determinação de dados de ELL visando a remoção do contaminante sulfuroso 4-MDBT do n-dodecano.

Para os pontos de névoa determinados, os valores da fração mássica de 4-MDBT, as médias das densidades (ρ) e dos índices de refração (n_D), e o desvio padrão de cada medida (σ) aparecem na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Densidades e índice de refração versus fração mássica de 4-MDBT em dodecano a 25 e 40°C.

w_{4-MDBT}	ρ	$\sigma_\rho (\times 10^5)$	w_{4-MDBT}	n_D	$\sigma_{nD} (\times 10^4)$
25°C					
0,0000	0,745150	0,12	0,0000	1,4196	0,00
0,0072	0,747197	0,17	0,0072	1,4208	0,58
0,0139	0,749098	0,76	0,0139	1,4219	0,00
0,0209	0,751069	0,15	0,0209	1,4231	0,00
0,0280	0,753104	0,06	0,0280	1,4243	0,00
0,0349	0,755131	0,85	0,0349	1,4255	0,00
0,0607	0,762606	0,44	0,0607	1,4300	0,00
0,0991	0,774082	0,17	0,0991	1,4368	0,00
0,1515	0,790240	4,19	0,1515	1,4464	0,00
0,2332	0,812185	-	0,2313	1,4592	0,00
40°C					
0,0000	0,734325	0,20	0,0000	1,4131	0,00
0,0072	0,736260	0,12	0,0072	1,4143	0,00
0,0139	0,738169	-	0,0139	1,4155	-
0,0209	0,740129	0,62	0,0209	1,4166	0,58
0,0280	0,742156	0,15	0,0280	1,4178	0,58
0,0349	0,744204	2,56	0,0349	1,4190	0,00
0,0607	0,751621	0,50	0,0607	1,4234	0,00
0,0991	0,763057	-	0,0991	1,4302	0,00
0,1515	0,777581	0,71	0,1515	1,4388	0,00
0,2994	0,827245	0,22	0,2994	1,4691	0,58

Da regressão linear dos dados da Tabela 4.10 resultam as curvas de calibração representadas pelas Equações 4.7-10. Estes dados são mostrados nas Figuras 4.24 e 4.25.

$$n_D^{25} = 1,4194 + 0,1768 w_{4-MDBT} \quad R^2 = 0,9998 \quad (4.7)$$

$$\rho^{25} = 0,7449 + 0,2972 w_{4-MDBT} \quad R^2 = 0,9998 \quad (4.8)$$

$$n_D^{40} = 1,4125 + 0,1851 w_{4-MDBT} \quad R^2 = 0,9978 \quad (4.9)$$

$$\rho^{40} = 0,7334 + 0,3076 w_{4-MDBT} \quad R^2 = 0,9985 \quad (4.10)$$

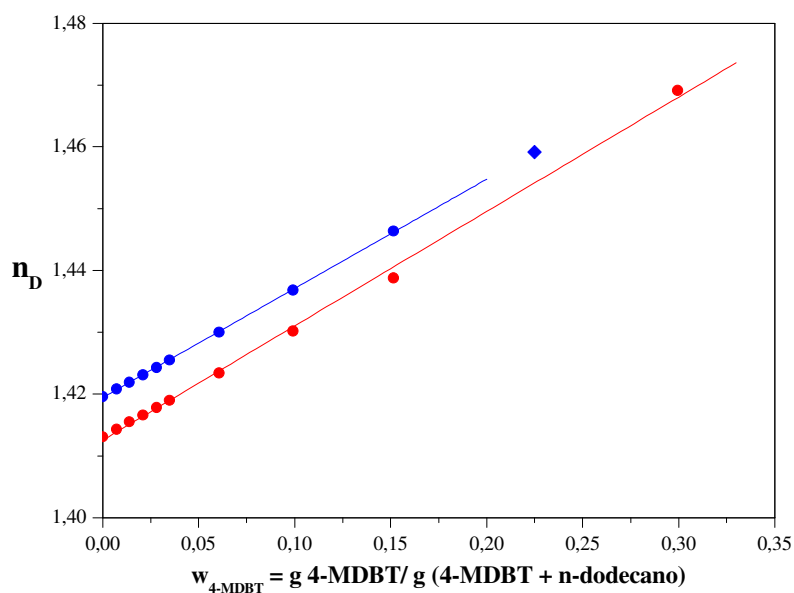


Figura 4.24. Variação do índice de refração com a fração mássica de 4-MDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.

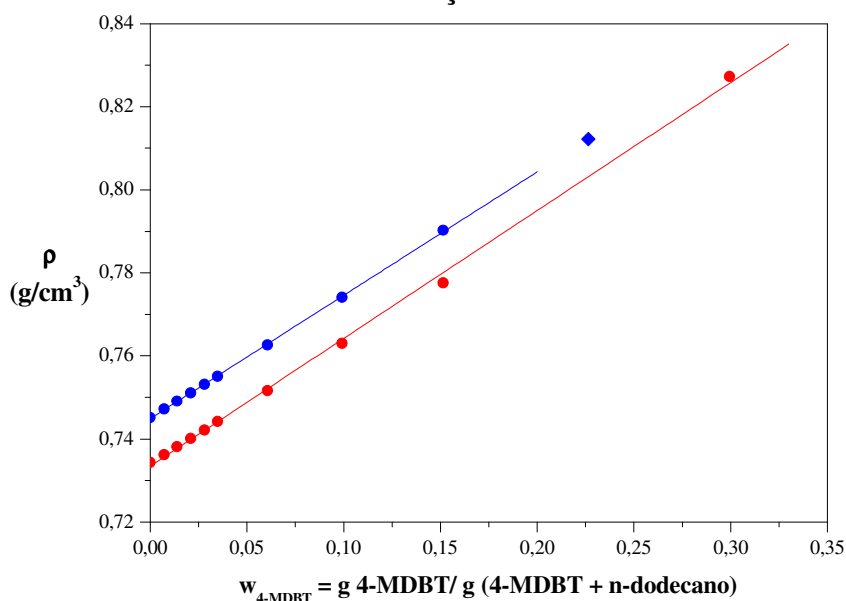


Figura 4.25. Variação da densidade com a fração mássica de 4-MDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): Linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.

Na Tabela 4.10, está destacado em negrito a saturação do 4-MDBT em n-dodecano a 25°C. A diferença entre a densimetria e refratometria para este valores é de $1,9 \times 10^{-3}$.

4.2.2.1. Sistema 3: [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano

Na Tabela 4.11 são mostradas as composições dos pontos de névoa encontradas para a parte da binodal rica em [emim][DEtPO₄] a 25 e 40°C, as respectivas medições experimentais de densidade (ρ) e índice de refração (n_D), e os desvios padrão (σ) destas medidas.

Tabela 4.11. Pontos de névoa: fração mássica, densidade, índice de refração e desvios padrão para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.

Pontos de névoa			ρ	$\sigma_p (\times 10^5)$	n_D	$\sigma_{nD} (\times 10^4)$
w ₁	w ₂	w ₃	(g/cm ³)			
25°C						
0,9967	0,0000	0,0033	1,143744	1,10	1,4724	0,00
0,9736	0,0225	0,0039	1,145085	8,37	1,4770	1,15
0,9522	0,0434	0,0044	1,146056	21,02	1,4812	0,00
0,9312	0,0627	0,0061	1,146674	16,29	1,4852	1,73
0,9096	0,0808	0,0095	1,147418	20,55	1,4905	0,00
40°C						
0,9951	0,0000	0,0049	1,133371	5,56	1,4685	0,58
0,9731	0,0226	0,0044	1,134417	7,40	1,4728	1,15
0,9486	0,0446	0,0067	1,134247	2,54	1,4775	0,50
0,9269	0,0663	0,0068	1,135563	5,80	1,4819	0,00
0,9022	0,0888	0,0089	1,135858	15,03	1,4866	1,00

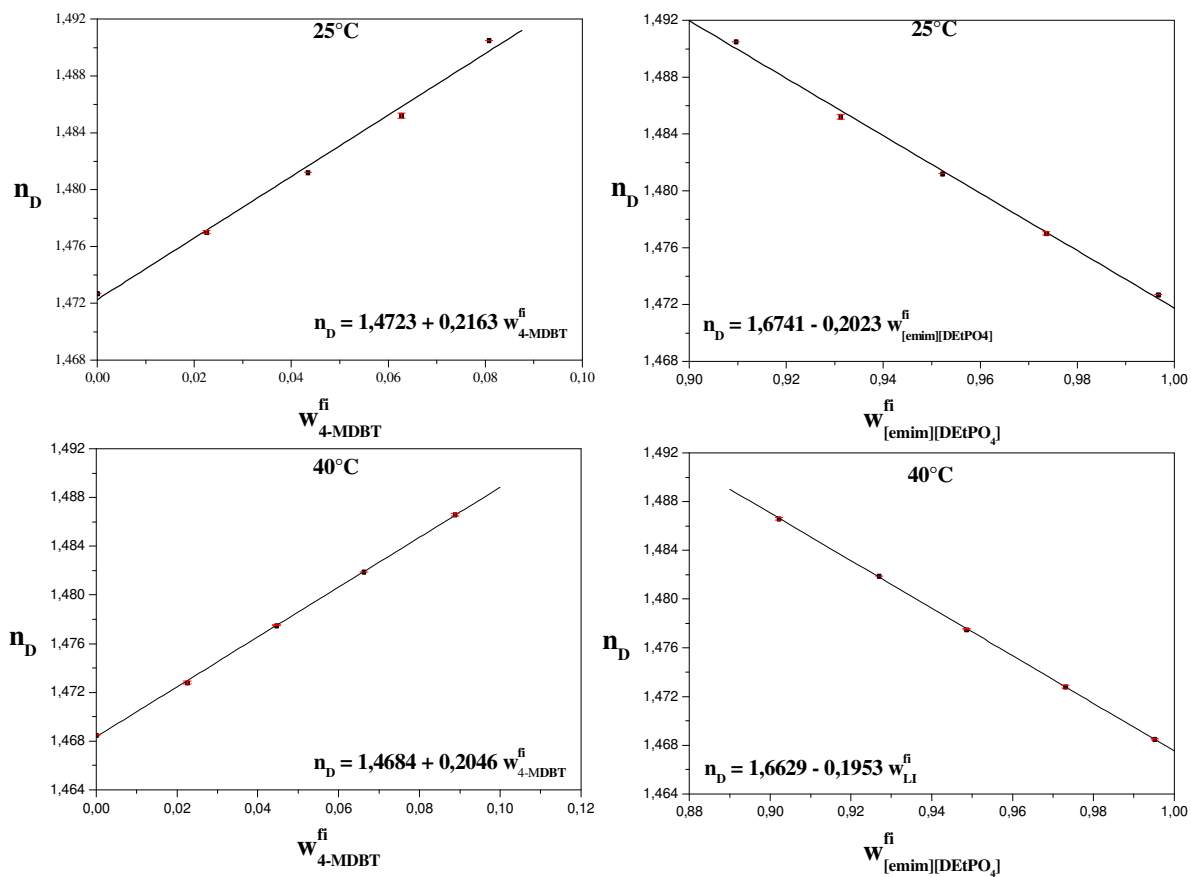


Figura 4.26. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][DEtPO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (H: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)

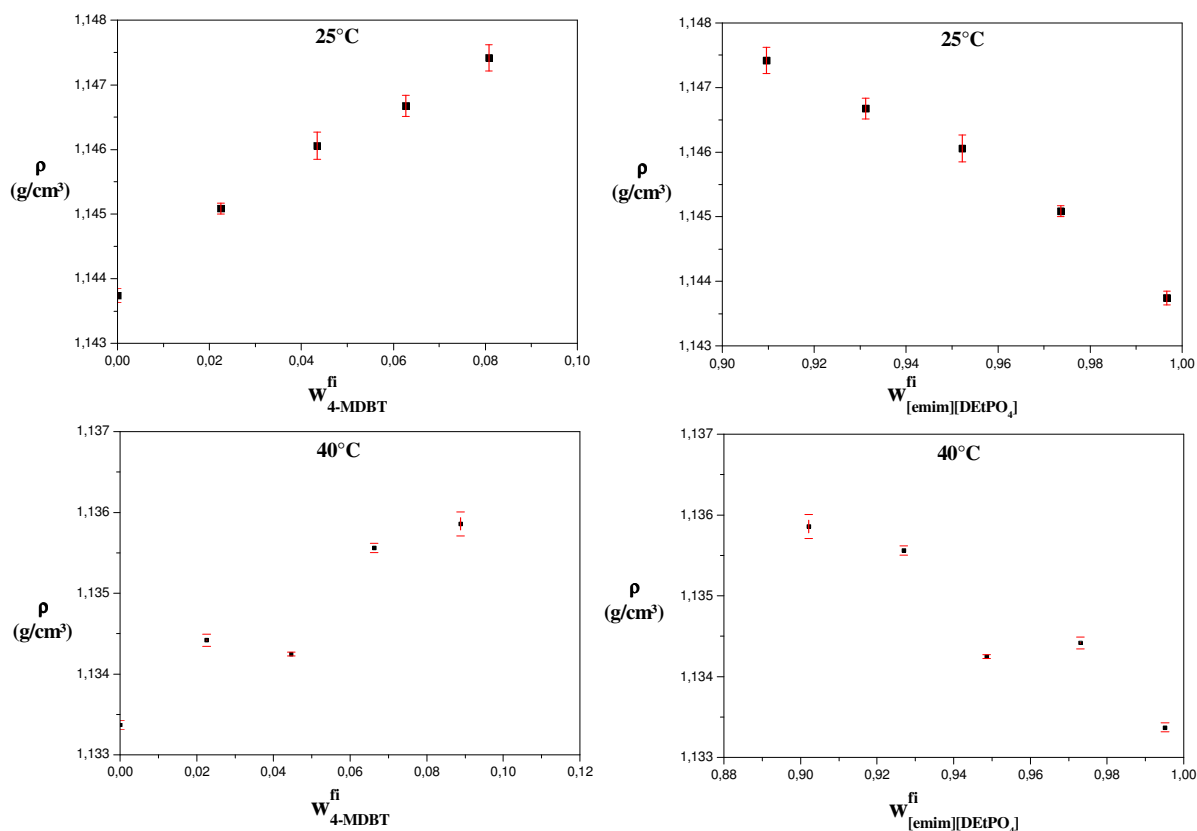


Figura 4.27. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][DEtPO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (H: incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)

Portanto, de posse das curvas de calibração e conhecendo a região bifásica, os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C foram determinados. A Tabela 4.12 mostra estes dados de equilíbrio em frações molares, e os valores molares do coeficiente de distribuição de Nernst (K_N) e da seletividade do solvente (S).

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram os gráficos ternários normais e modificados a 25 e 40°C, respectivamente. Os dados calculados pelo modelo NRTL e mostrados nestas figuras foram obtidos através dos parâmetros estimados que se encontram no Item 4.3, na página 118.

Tabela 4.12. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).

Temperatura (°C)	Alimentação		Linhas de amarração								$K_N^{4\text{-MDBT}}$	S
			Fase Covalente				Fase Iônica					
			x_1	x_2	x_1	x_2	n_D	$\sigma (\times 10^4)$	x_1	x_2		
25	0,2336	0,0143	0,0000	0,0145	1,4224	0,00	0,9810	0,0141	1,4746	0,00	0,9714	193,4
	0,2665	0,0199	0,0000	0,0209	1,4237	0,00	0,9774	0,0174	1,4751	0,58	0,8316	156,3
	0,2433	0,0432	0,0000	0,0434	1,4283	0,00	0,9556	0,0375	1,4785	1,53	0,8642	121,3
	0,2353	0,0800	0,0000	0,0826	1,4362	0,00	0,9277	0,0635	1,4828	0,00	0,7681	79,4
	0,2487	0,1269	0,0000	0,1375	1,4471	0,58	0,8871	0,1011	1,4892	1,00	0,7350	53,4
40	0,2731	0,0317	0,0000	0,0331	1,4196	0,58	0,9638	0,0284	1,4728	0,58	0,8566	105,3
	0,2635	0,0597	0,0000	0,0624	1,4258	0,00	0,9450	0,0462	1,4756	0,00	0,7411	78,8
	0,2569	0,1025	0,0000	0,1086	1,4355	0,58	0,9151	0,0745	1,4801	0,58	0,6859	59,1
	0,2412	0,1343	0,0000	0,1425	1,4425	0,00	0,8858	0,1024	1,4846	0,00	0,7186	52,0

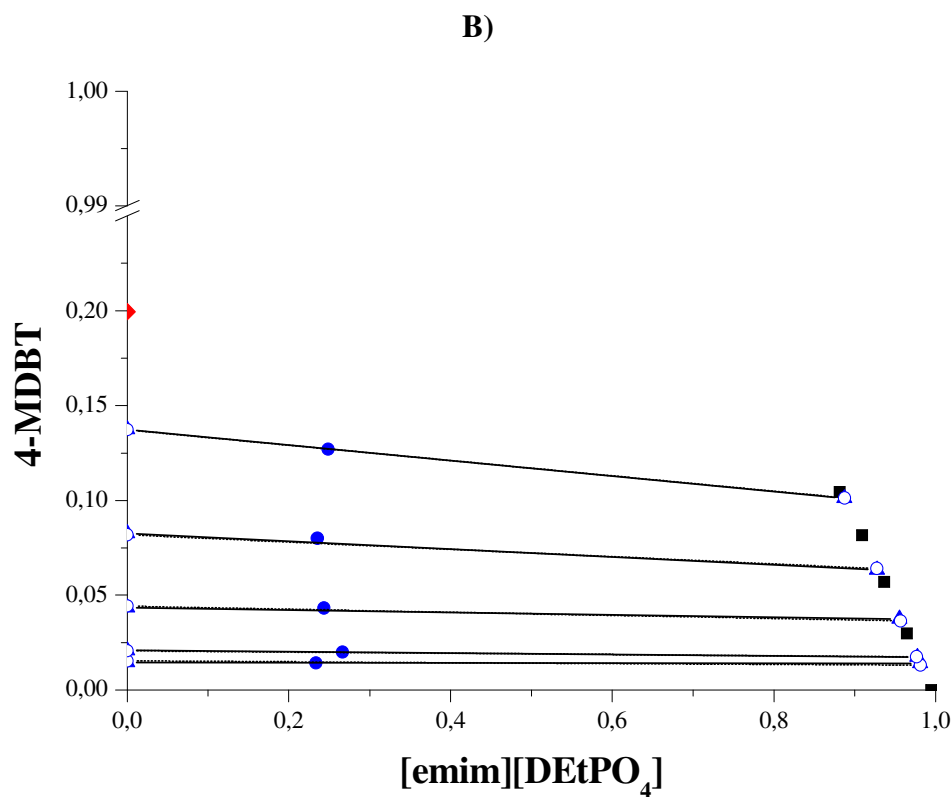
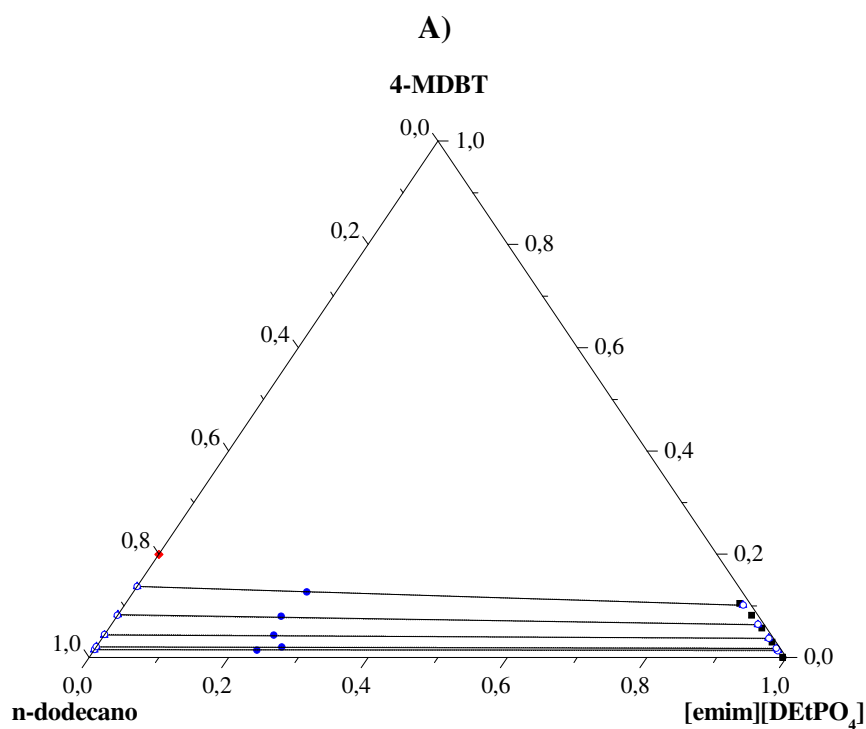


Figura 4.28. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4-MDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,.....: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

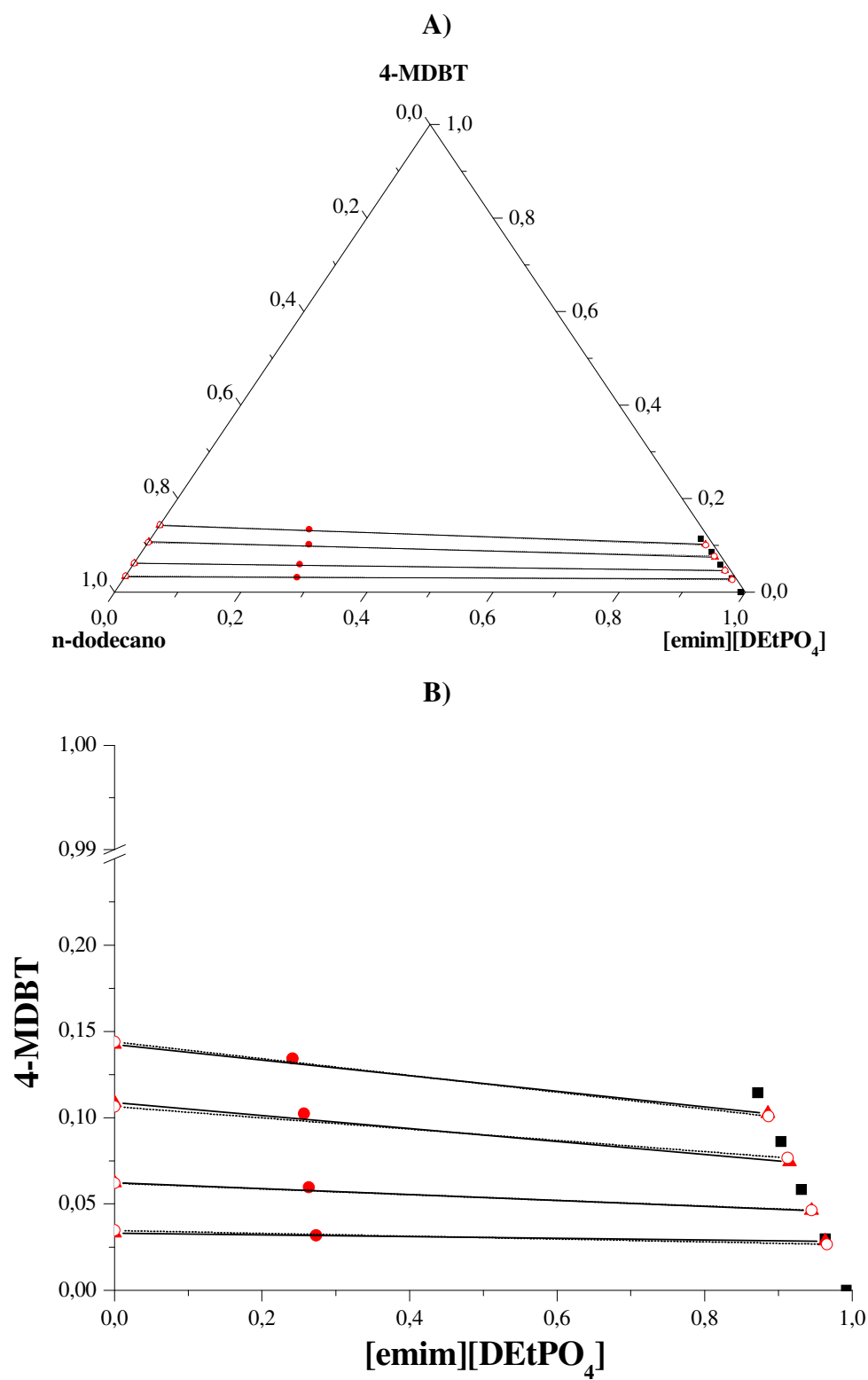


Figura 4.29. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema $[\text{emim}][\text{DEtPO}_4] + 4\text{-MDBT} + \text{n-dodecano}$ a 40°C . (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

Aplicando os testes de Hand e Othmer-Tobias (Equações 2.10-11) para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C, foram obtidos os gráficos da Figura 4.30.

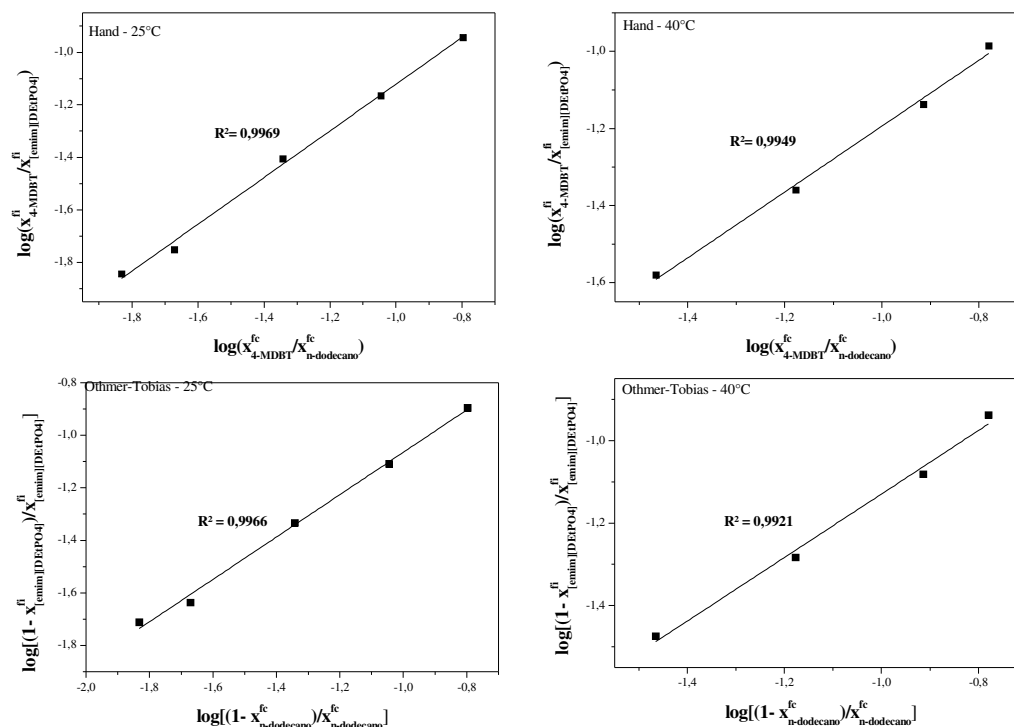


Figura 4.30. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

É mostrado na Figura 4.30 que os dados de ELL para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C apresentam $R^2 > 0,9921$ para os testes de Hand e Othmer-Tobias.

4.2.2.2. Sistema 4: [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano

Na Tabela 4.13 são mostradas as composições dos pontos de névoa encontrados para a parte da binodal rica em [emim][EtSO₄] a 25 e 40°C, as respectivas medições experimentais de densidade (ρ) e índice de refração (n_D), e os desvios padrão (σ) destas medidas. As Figuras 4.31 e 4.32 mostram a variação do índice de refração e da densidade com a fração mássica de 4-MDBT e [emim][EtSO₄] ao longo dos pontos de névoa obtidos a 25 e 40°C, respectivamente.

Tabela 4.13. Fração mássica, densidade, índice de refração e desvio para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.

Pontos de névoa						
w ₁	w ₂	w ₃	ρ (g/cm ³)	σ_p (×10 ⁵)	n _D	σ_{nD} (×10 ⁴)
25°C						
0,9983	0,0000	0,0017	1,236428	2,32	1,4788	0,00
0,9852	0,0067	0,0080	1,235808	13,90	1,4799	1,00
0,9795	0,0137	0,0068	1,235106	15,24	1,4813	0,58
0,9755	0,0177	0,0068	1,235159	19,21	1,4821	0,71
0,9494	0,0452	0,0054	1,234003	7,30	1,4878	1,73
40°C						
0,9986	0,0000	0,0014	1,226186	1,93	1,4749	0,58
0,9851	0,0088	0,0062	1,225555	26,18	1,4770	0,58
0,9711	0,0214	0,0075	1,225090	24,32	1,4793	0,58
0,9635	0,0293	0,0072	1,224741	23,42	1,4810	0,58
0,9555	0,0387	0,0059	1,224172	67,34	1,4828	0,58

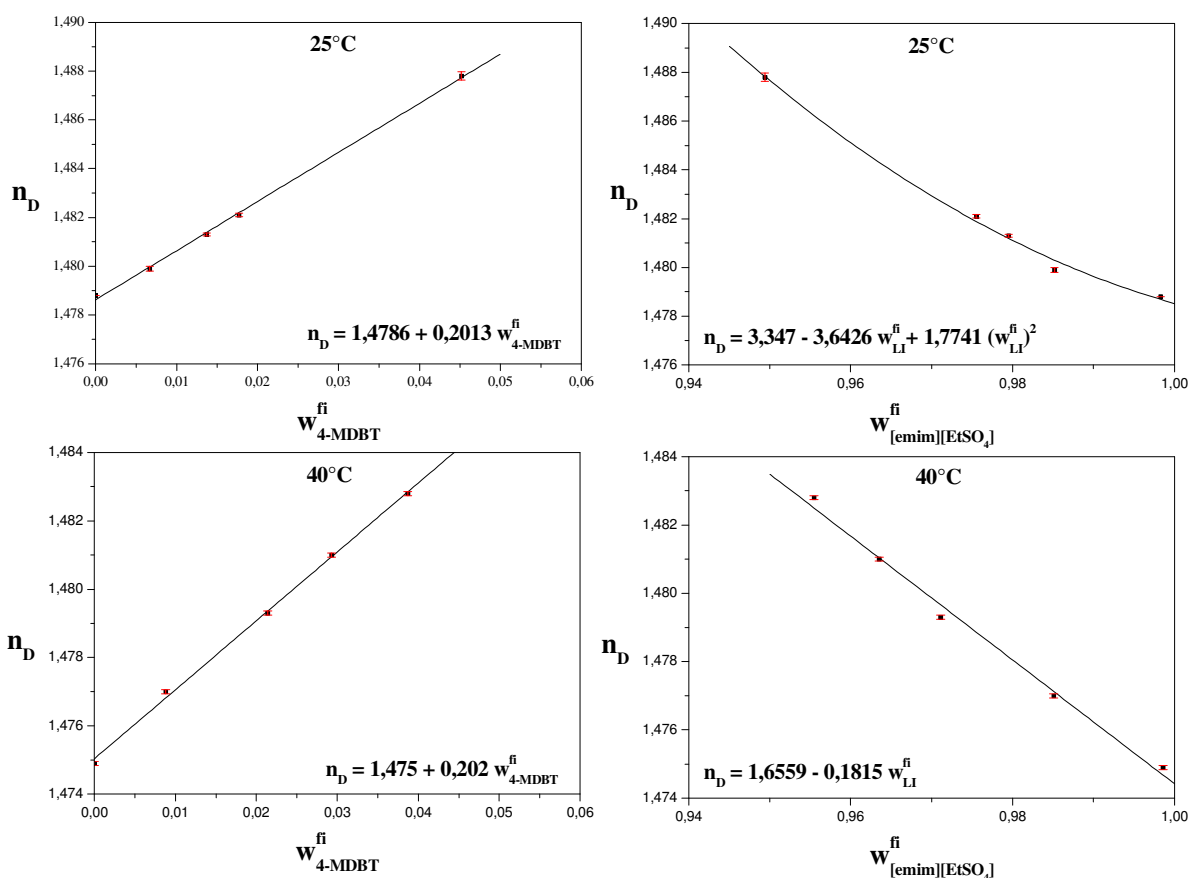


Figura 4.31. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][EtSO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)

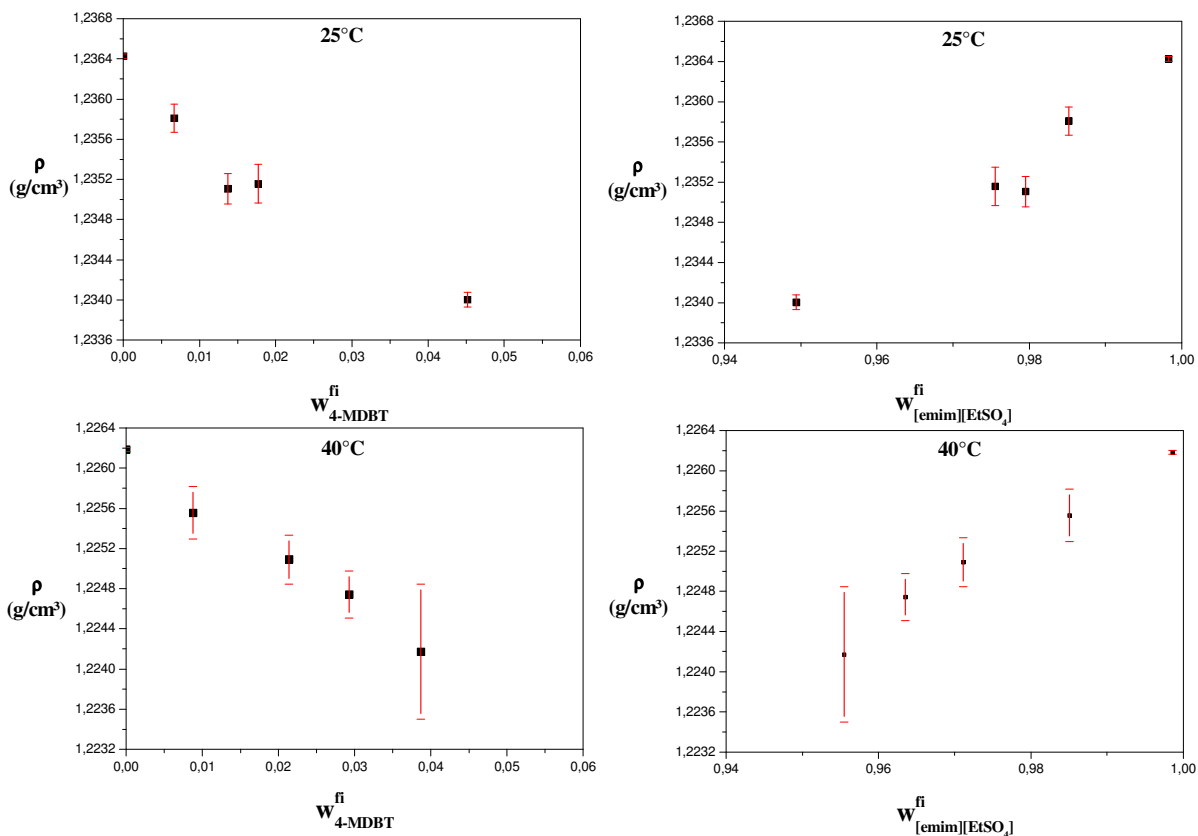


Figura 4.32. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4-MDBT e [emim][EtSO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)

Portanto, de posse das curvas de calibração e conhecendo a região bifásica, os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C foram determinados. A Tabela 4.14 mostra estes dados de equilíbrio em frações molares, e os valores molares do coeficiente de distribuição de Nernst (K_N) e da seletividade do solvente (S).

As Figuras 4.33 e 4.34 mostram os gráficos ternários normais e modificados a 25 e 40°C, respectivamente. Os dados calculados pelo modelo NRTL e mostrados nestas figuras foram obtidos através dos parâmetros estimados que se encontram no Item 4.3, na página 118.

Tabela 4.14. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).

Temperatura (°C)	Alimentação		Linhas de amarração								K _N ^{4-MDBT}	S
			Fase Covalente				Fase Iônica					
			<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>n</i> _D	$\sigma (\times 10^4)$	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>n</i> _D	$\sigma (\times 10^4)$		
25	0,2945	0,0097	0,0000	0,0121	1,4219	0,00	0,9925	0,0030	1,4791	2,00	0,2448	53,7
	0,2919	0,0194	0,0000	0,0235	1,4242	1,00	0,9846	0,0077	1,4799	2,00	0,3267	41,0
	0,2912	0,0476	0,0000	0,0578	1,4312	0,00	0,9679	0,0206	1,4821	1,00	0,3563	29,3
	0,2818	0,0948	0,0000	0,1183	1,4433	0,00	0,9504	0,0393	1,4853	1,00	0,3323	28,4
	0,2657	0,1440	0,0000	0,1849	1,4564	1,00	0,9399	0,0533	1,4877	2,00	0,2882	34,5
40	0,2907	0,0187	0,0000	0,0233	1,4175	0,00	0,9881	0,0065	1,4761	0,58	0,2779	50,0
	0,2868	0,0379	0,0000	0,0454	1,4222	1,00	0,9788	0,0147	1,4775	1,00	0,3238	47,6
	0,2825	0,0578	0,0000	0,0685	1,4271	1,00	0,9676	0,0246	1,4792	1,00	0,3594	42,9
	0,2779	0,0764	0,0000	0,0923	1,4321	1,00	0,9610	0,0305	1,4802	1,00	0,3298	35,0
	0,2429	0,1929	0,0000	0,2392	1,4621	1,00	0,9231	0,0640	1,4860	1,00	0,2675	15,7

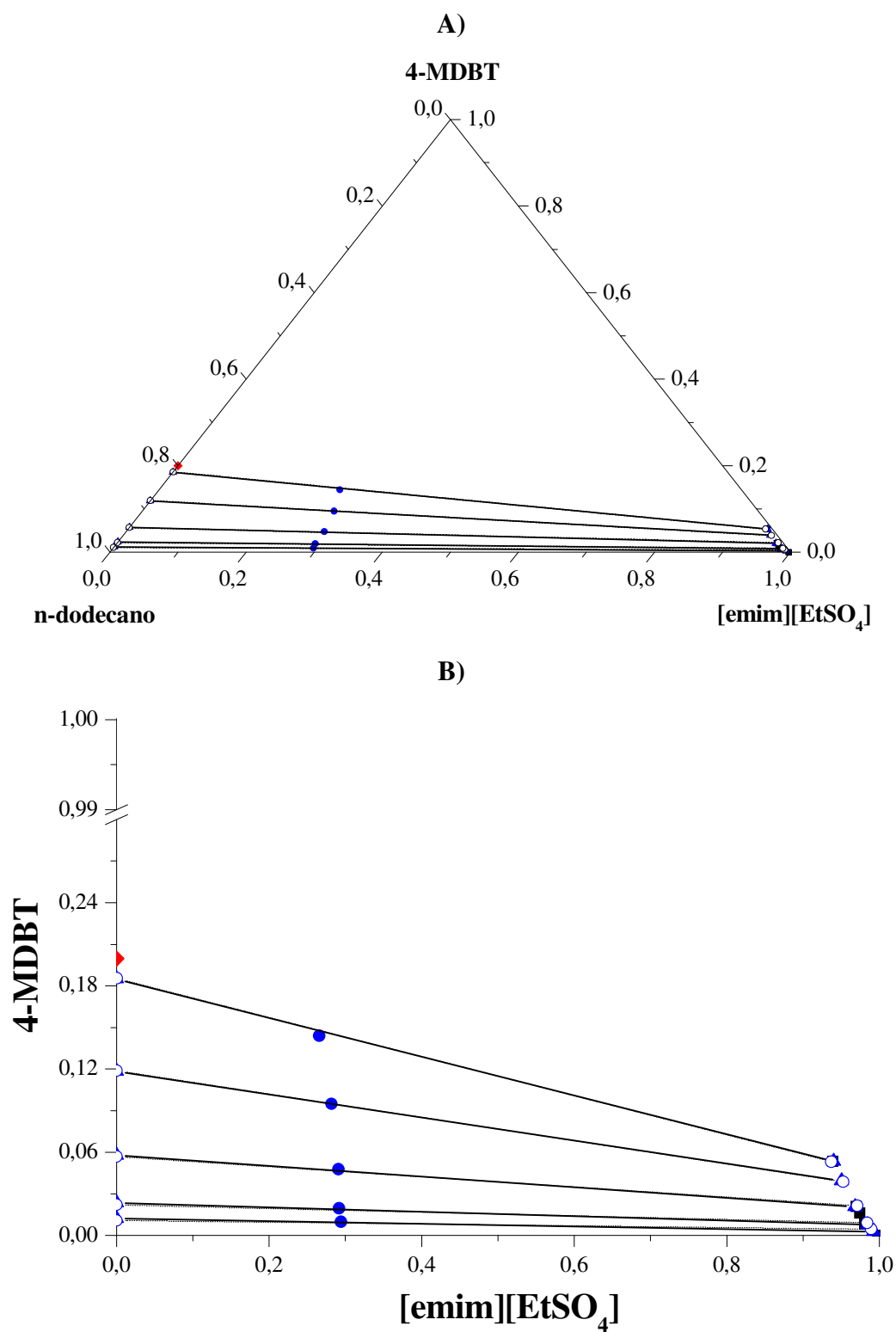


Figura 4.33. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4-MDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

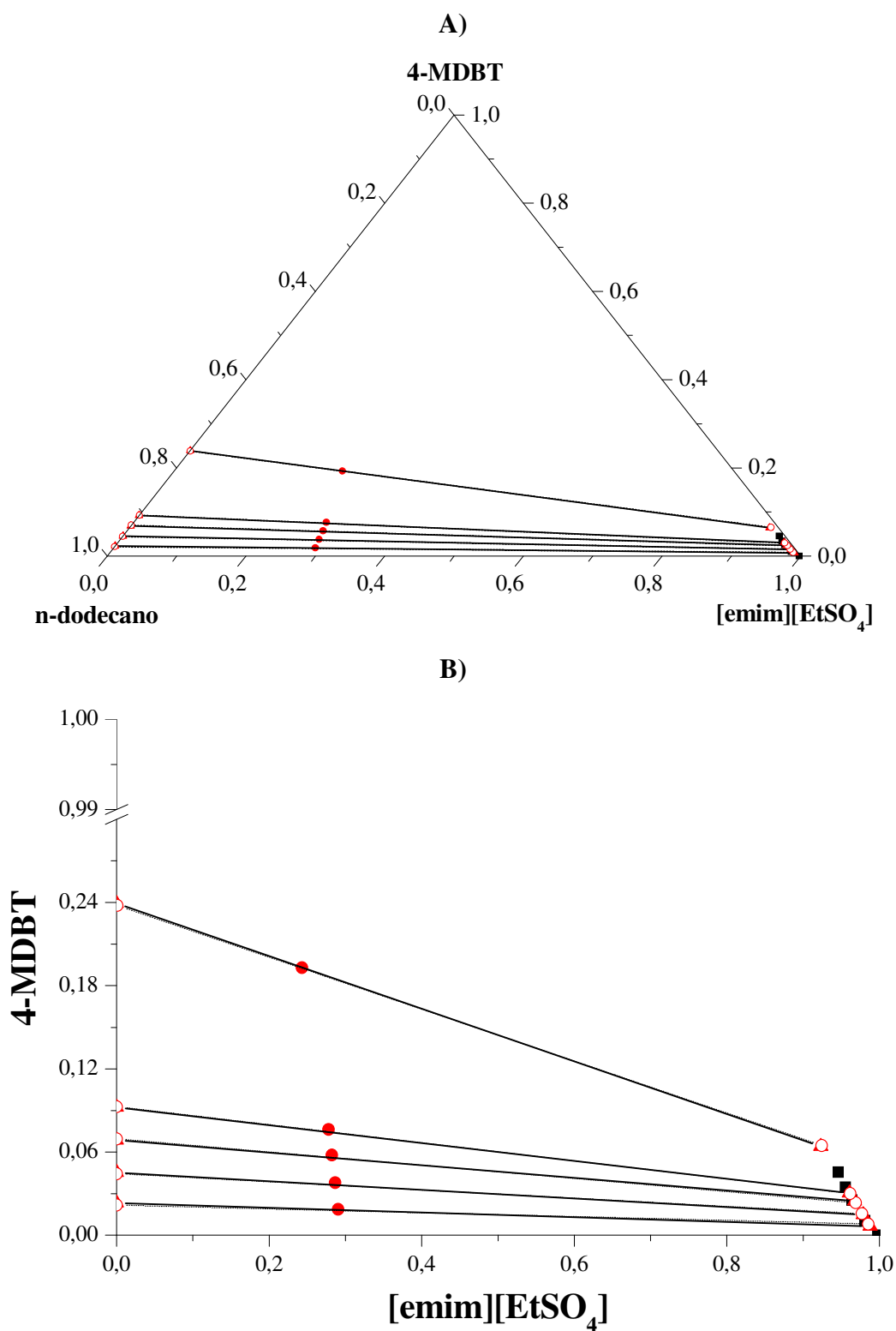


Figura 4.34. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

Aplicando os testes de Hand e Othmer-Tobias (Equações 2.10-11) para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C foram obtidos os gráficos da Figura 4.35.

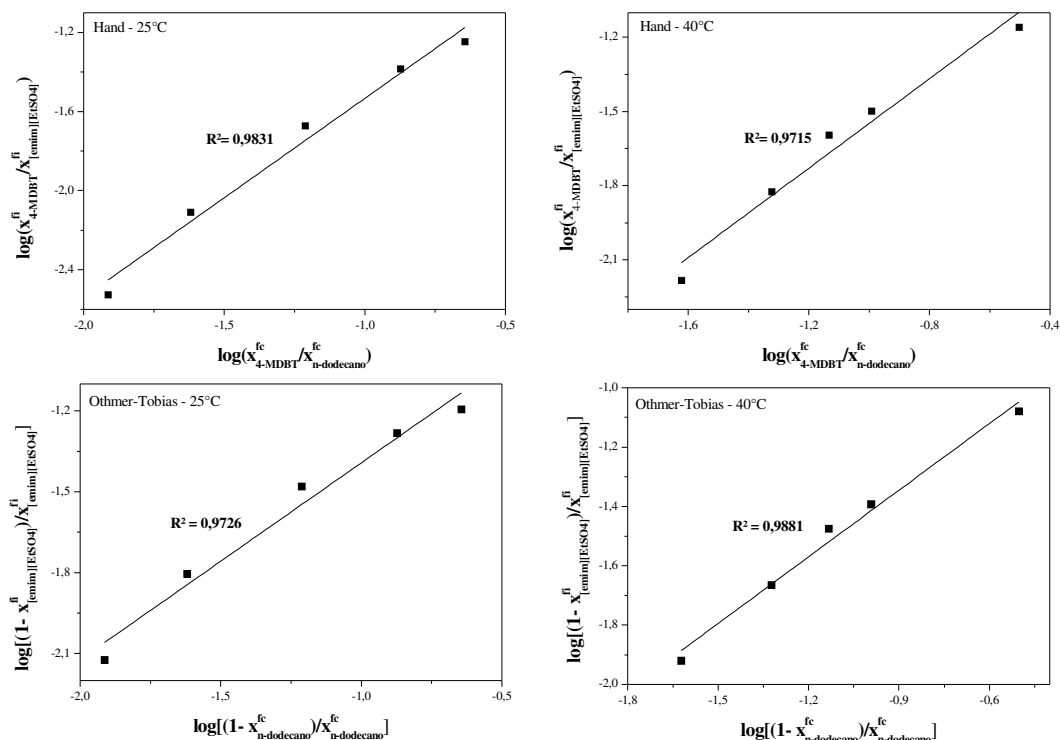


Figura 4.35. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

Na Figura 4.35 constata-se um coeficiente de correlação linear $R^2 > 0,9715$ para os dados de ELL para o sistema [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

4.2.2.3. Distribuição, seletividades e remoção do 4-MDBT

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram a distribuição do 4-MDBT nas duas fases (coeficiente de distribuição) e a seletividade dos solventes [emim][DEtPO₄] e [emim][EtSO₄], a 25 e 40°C. Os dados calculados pelo modelo NRTL (parâmetros estimados mostrados no Item 4.3, página 118) são mostrados como linhas nestas figuras.

A Tabela 4.15 estão porcentagens de remoção do 4-MDBT via dessulfurização extrativa, utilizando-se uma razão mássica de líquido iônico/n-dodecano = 0,6 do DBT, para os dois

solventes a 25 e 40°C. Estes dados estão na Figura 4.38, onde a ordenada está na mesma escala que a Figura 4.23. Estes dados são obtidos das próprias linhas de amarração.

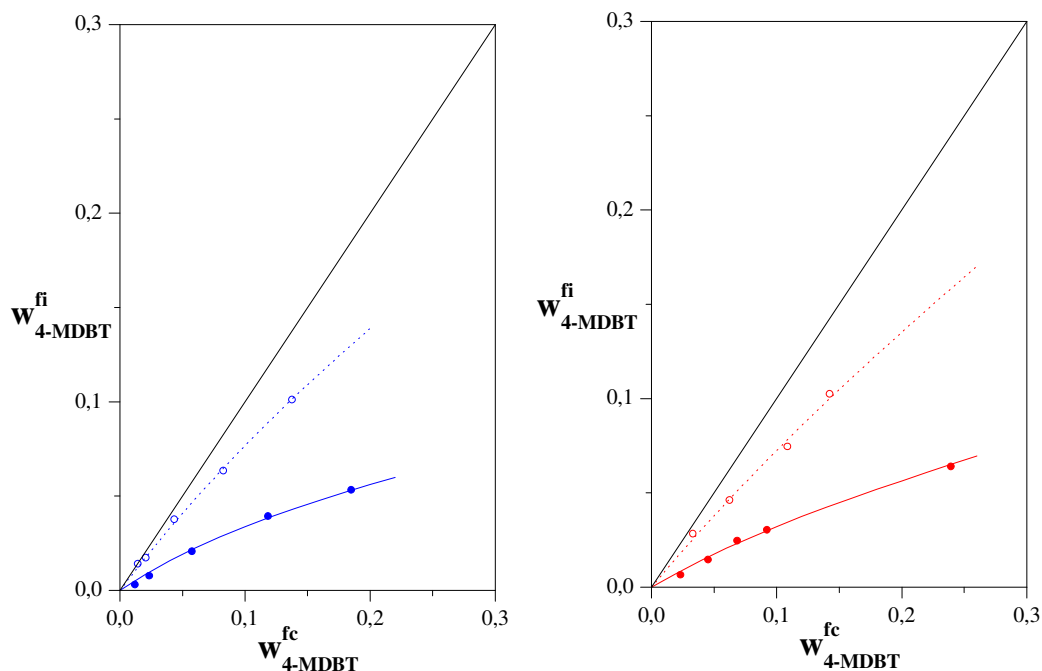


Figura 4.36. Distribuição do 4-MDBT entre as fases iônica e covalente para os solventes [emim][DEtPO₄] (○,) e [emim][EtSO₄] (●, —) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL.

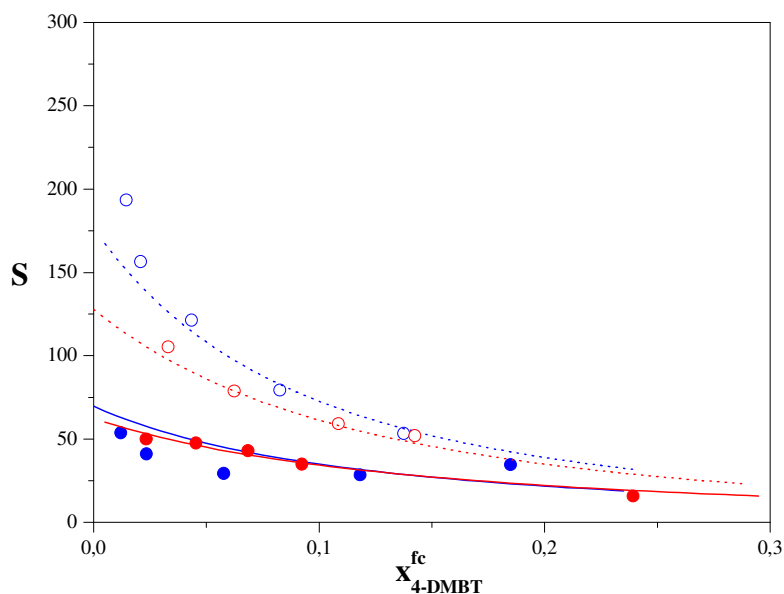


Figura 4.37. Seletividade dos solventes: [emim][DEtPO₄] (○,) e [emim][EtSO₄] (●, —) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL.

Nas Figuras 4.36 e 4.37, nota-se que o modelo NRTL descreve bem os coeficientes de partição, porém a representação das seletividades para os dados com [emim][EtSO₄], e para os dados com [emim][DEtPO₄] para valores acima de 120, não é boa. Isto ocorre pelo mesmo fato que para os sistemas com DBT: o modelo calcula uma pequena solubilidade do líquido iônico em n-dodecano, o que não acontece experimentalmente.

Tabela 4.15. Dados de remoção do 4-MDBT de n-dodecano pelos solventes [emim][DEtPO₄] e [emim][EtSO₄] a 25 e 40°C.

Temperatura (°C)	[emim][DEtPO ₄]		[emim][EtSO ₄]	
	w_{4-MDBT}^{alim}	Remoção (%)	w_{4-MDBT}^{alim}	Remoção (%)
25	0,0216	22,0	0,0160	12,4
	0,0315	23,2	0,0317	14,2
	0,0658	23,7	0,0773	13,8
	0,1198	20,8	0,1503	10,2
	0,1914	18,2		
40	0,0504	23,9	0,0305	11,5
	0,0931	22,8	0,0613	14,5
	0,1569	20,8	0,0926	14,8
	0,2003	19,1	0,1211	12,5
			0,2847	5,9

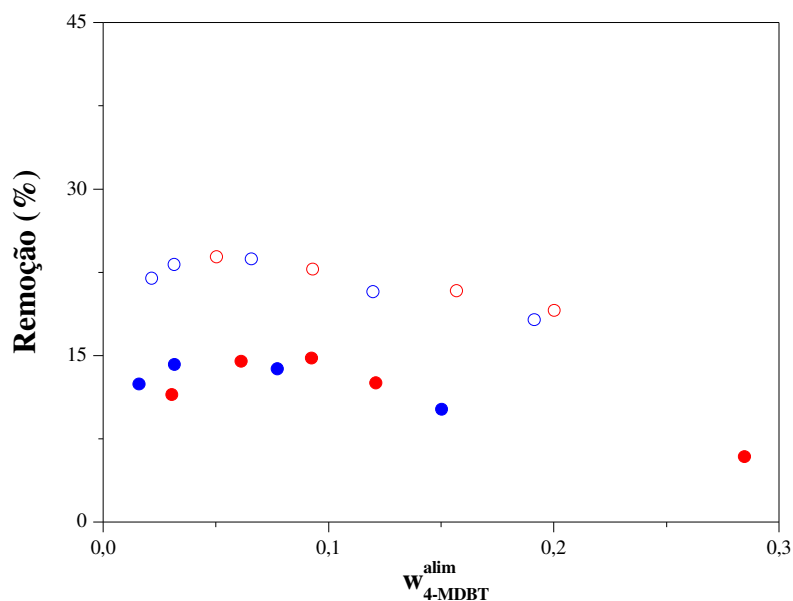


Figura 4.38. Porcentagem de remoção de 4-MDBT de n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho) pelos solventes [emim][DEtPO₄] (○) e [emim][EtSO₄] (●).

4.2.3. Sistemas com 4,6-dimetil-dibenzotiofeno

Dados da literatura sobre a extração de DBTs de óleo diesel modelo indicam que a região bifásica situa-se próxima da base do diagrama ternário, pois o processo de dessulfurização trata de concentrações de soluto na ordem de ppm (EßER et al., 2004; JESS & EßER, 2005). Para os sistemas com 4,6-DMDBT, a região de estudo, onde ocorre o ELL, é aproximadamente 10% da região para os sistemas com DBT, conforme será mostrado abaixo.

Nesta parte do trabalho, serão mostrados os resultados para os sistemas [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano (sistemas 5 e 6, respectivamente), a 25 e 40°C, sendo que objetivo é a determinação de dados de ELL visando a remoção do contaminante sulfuroso 4,6-DMDBT do n-dodecano.

Os valores da fração mássica de 4,6-DMDBT, as médias das densidades (ρ) e dos índices de refração (n_D) e o desvio padrão de cada medida (σ) aparecem na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Densidades e índice de refração versus fração mássica de 4,6-DMDBT em dodecano a 25 e 40°C.

w_{4,6-DMDBT}	ρ	$\sigma_\rho (\times 10^5)$	w_{4,6-DMDBT}	n_D	$\sigma_{nD} (\times 10^4)$
25°C					
0,0000	0,745150	0,12	0,0000	1,4196	0,00
0,0037	0,746102	0,20	0,0037	1,4201	0,00
0,0062	0,746820	0,21	0,0062	1,4206	0,58
0,0089	0,747546	0,10	0,0089	1,4210	0,00
0,0125	0,748499	0,12	0,0128	1,4216	0,00
40°C					
0,0000	0,734325	0,20	0,0000	1,4131	0,00
0,0037	0,735193	0,0577	0,0037	1,4137	0,00
0,0062	0,735931	0,6551	0,0062	1,4141	0,00
0,0089	0,736664	0,1012	0,0089	1,4146	0,00
0,0206	0,739716	4,7035	0,0190	1,4163	0,00

Da regressão linear destes dados resultam as curvas de calibração representadas pelas Equações 4.11-14. Estes dados são mostrados nas Figuras 4.39 e 4.40.

$$n_D^{25} = 1,4196 + 0,1601 w_{4,6-DMDBT} \quad R^2 = 0,9944 \quad (4.11)$$

$$\rho^{25} = 0,7451 + 0,2703 w_{4,6-DMDBT} \quad R^2 = 0,9995 \quad (4.12)$$

$$n_D^{40} = 1,4131 + 0,1675 w_{4,6\text{-DMDBT}} \quad R^2 = 0,9989 \quad (4.13)$$

$$\rho^{40} = 0,7343 + 0,2644 w_{4,6\text{-DMDBT}} \quad R^2 = 0,9976 \quad (4.14)$$

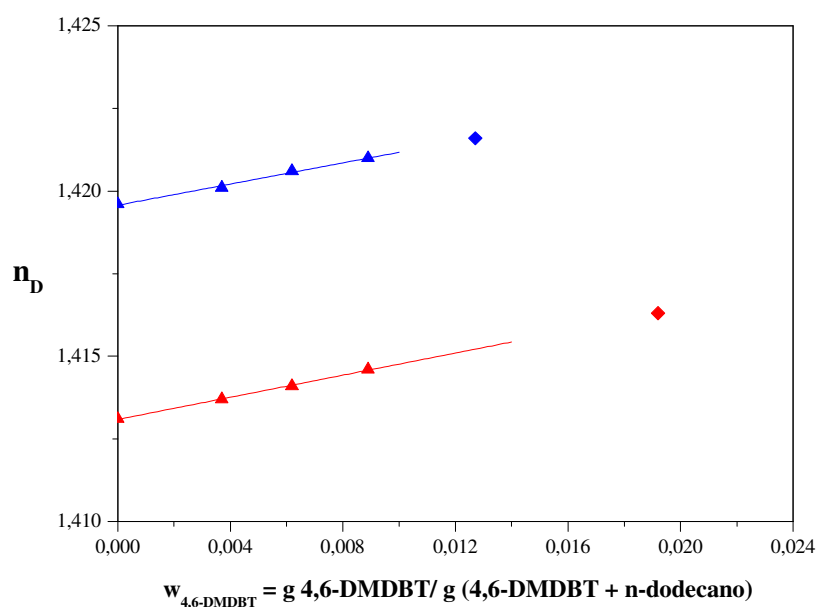


Figura 4.39. Variação do índice de refração com a fração mássica de 4,6-DMDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): Linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.

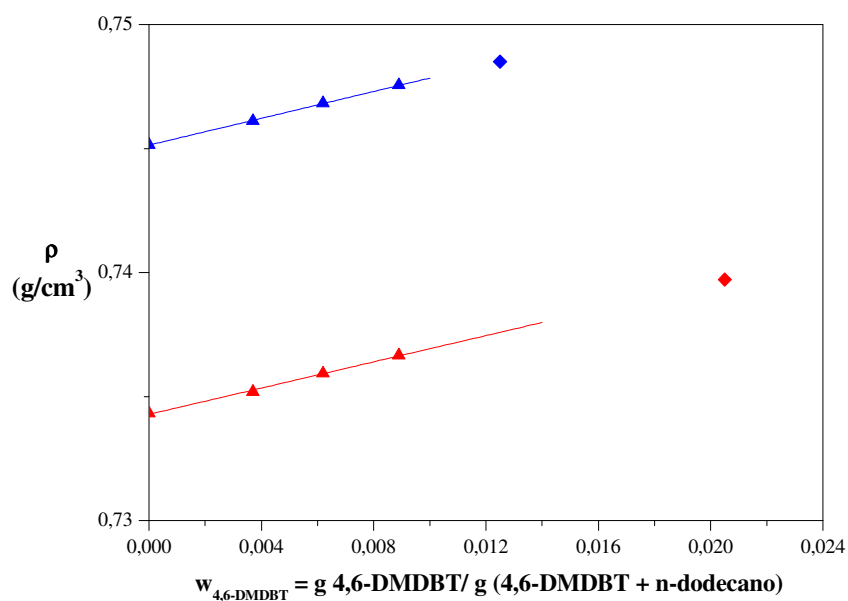


Figura 4.40. Variação da densidade com a fração mássica de 4,6-DMDBT em n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho): Linhas são as regressões lineares e ♦, o ponto de saturação.

Os pontos em negrito na Tabela 4.16 representam a solubilidade máxima de 4,6-DMDBT em n-dodecano. A diferença entre a densimetria e refratometria para estes valores é de 3×10^{-4} e $1,6 \times 10^{-3}$ a 25 e 40°C, respectivamente.

4.2.3.1. Sistema 5: [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano

Na Tabela 4.17 são mostradas as composições dos pontos de névoa encontradas para a parte da binodal rica em [emim][DEtPO₄] a 25 e 40°C, as respectivas medições experimentais de densidade (ρ) e índice de refração (n_D), e os desvios padrão (σ) destas medidas. As Figuras 4.41 e 4.42 mostram a variação do índice de refração e da densidade com a fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][DEtPO₄] ao longo dos pontos de névoa obtidos a 25 e 40°C, respectivamente.

Tabela 4.17. Fração mássica, densidade, índice de refração e desvio para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.

Pontos de névoa			ρ	$\sigma_p (\times 10^5)$	n_D	$\sigma_{nD} (\times 10^4)$
w ₁	w ₂	w ₃	(g/cm ³)			
25°C						
0,9967	0,0000	0,0033	1,143744	10,96	1,4727	0,00
0,9957	0,0012	0,0032	1,143557	2,28	1,4731	0,00
0,9942	0,0025	0,0033	1,143317	6,27	1,4733	0,58
0,9921	0,0035	0,0044	1,143238	7,64	1,4735	0,58
40°C						
0,9951	0,0000	0,0049	1,133371	5,56	1,4685	0,58
0,9937	0,0008	0,0055	1,133420	9,78	1,4686	0,00
0,9902	0,0037	0,0061	1,133347	13,86	1,4691	0,00
0,9873	0,0045	0,0082	1,133075	29,27	1,4694	0,00

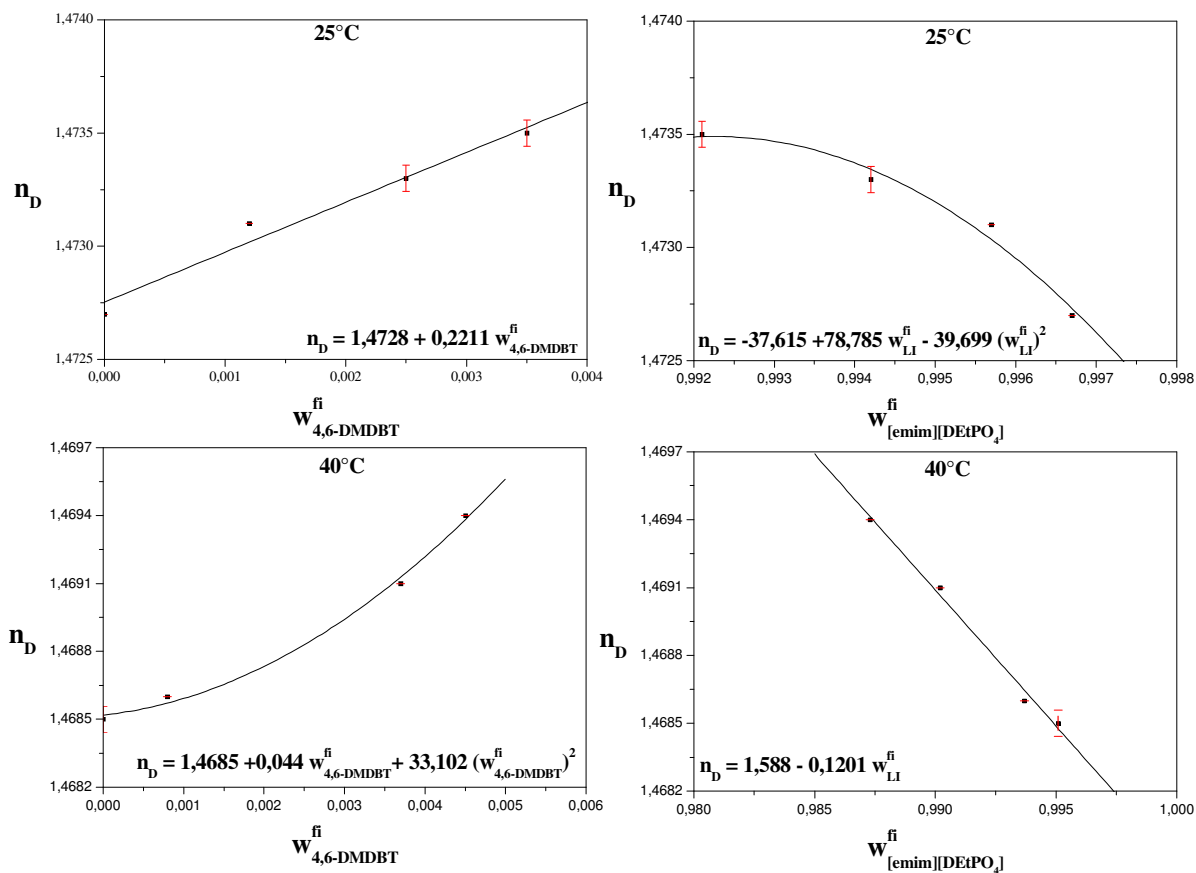


Figura 4.41. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][DEtPO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)

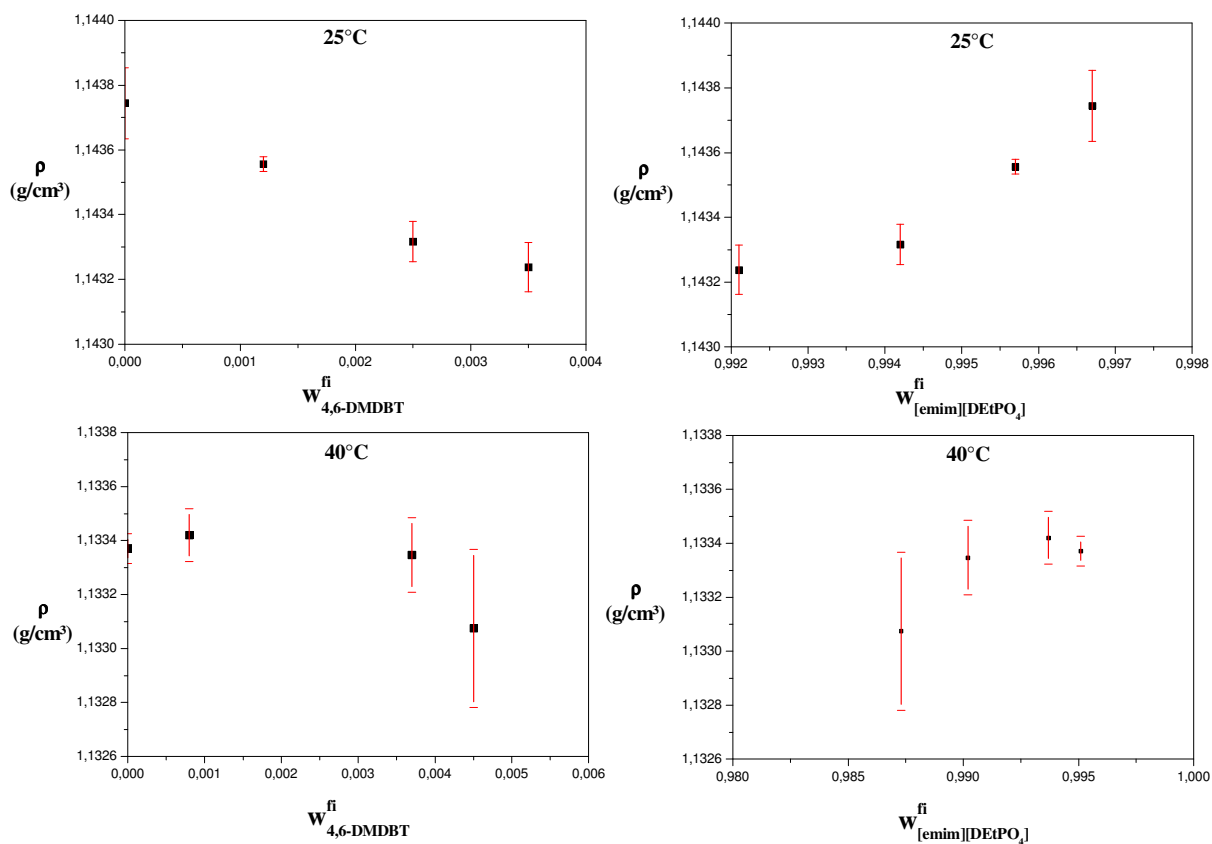


Figura 4.42. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][DEtPO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C. (H: incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)

Portanto, de posse das curvas de calibração e conhecendo a região bifásica, os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C foram determinados. A Tabela 4.18 mostra estes dados de equilíbrio em frações molares, e os valores molares do coeficiente de distribuição de Nernst (K_N) e da seletividade do solvente (S).

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram os gráficos ternários normais e modificados a 25 e 40°C, respectivamente. Os dados calculados pelo modelo NRTL e mostrados nestas figuras foram obtidos através dos parâmetros estimados que se encontram no Item 4.3, na página 118.

Tabela 4.18. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).

Temperatura (°C)	Alimentação		Linhas de amarração								K _N ^{4,6-DMDBT}	S
			Fase Covalente				Fase Iônica					
			<i>x_I</i>	<i>x₂</i>	<i>x_I</i>	<i>x₂</i>	<i>n_D</i>	<i>σ</i> (×10 ⁴)	<i>x_I</i>	<i>x₂</i>		
25	0,2647	0,0018	0,0000	0,0024	1,4201	0,58	0,9936	0,0004	1,4729	0,58	0,1555	25,9
	0,2620	0,0036	0,0000	0,0045	1,4205	0,00	0,9930	0,0011	1,4730	0,58	0,2488	42,4
	0,2581	0,0058	0,0000	0,0065	1,4209	0,58	0,9925	0,0017	1,4731	0,58	0,2582	43,9
40	0,2767	0,0051	0,0000	0,0062	1,4144	0,00	0,9903	0,0023	1,4687	0,58	0,3744	50,3
	0,2758	0,0074	0,0000	0,0086	1,4149	0,58	0,9868	0,0041	1,4690	0,00	0,4704	51,3
	0,2765	0,0088	0,0000	0,0101	1,4152	0,00	0,9833	0,0053	1,4693	0,58	0,5276	46,0

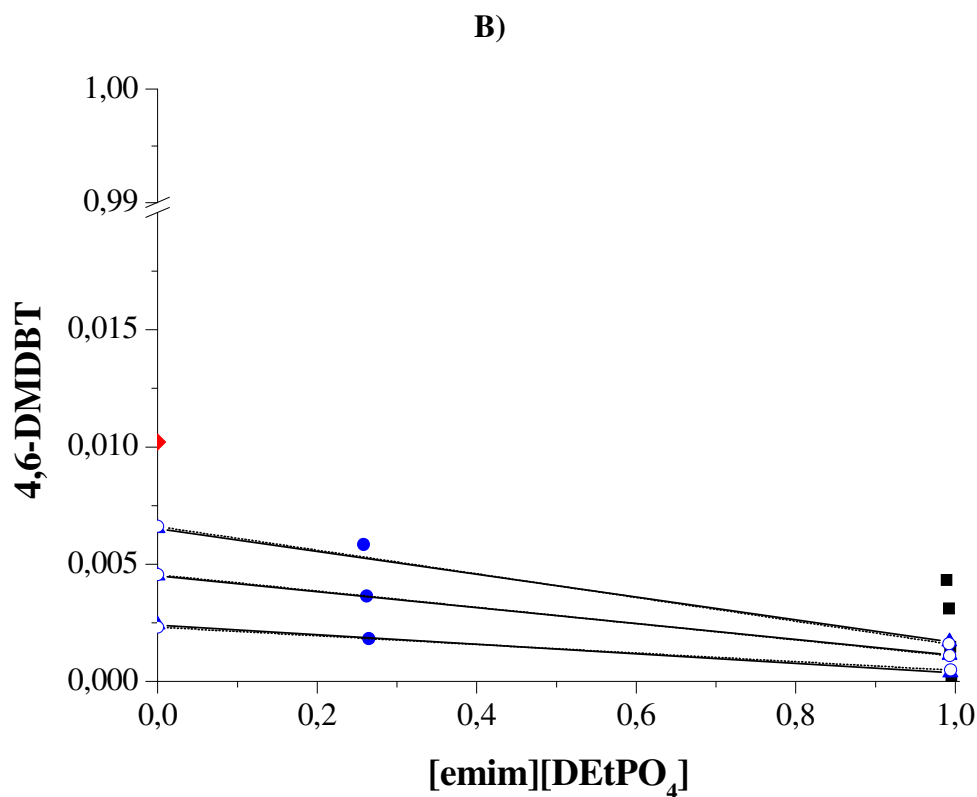
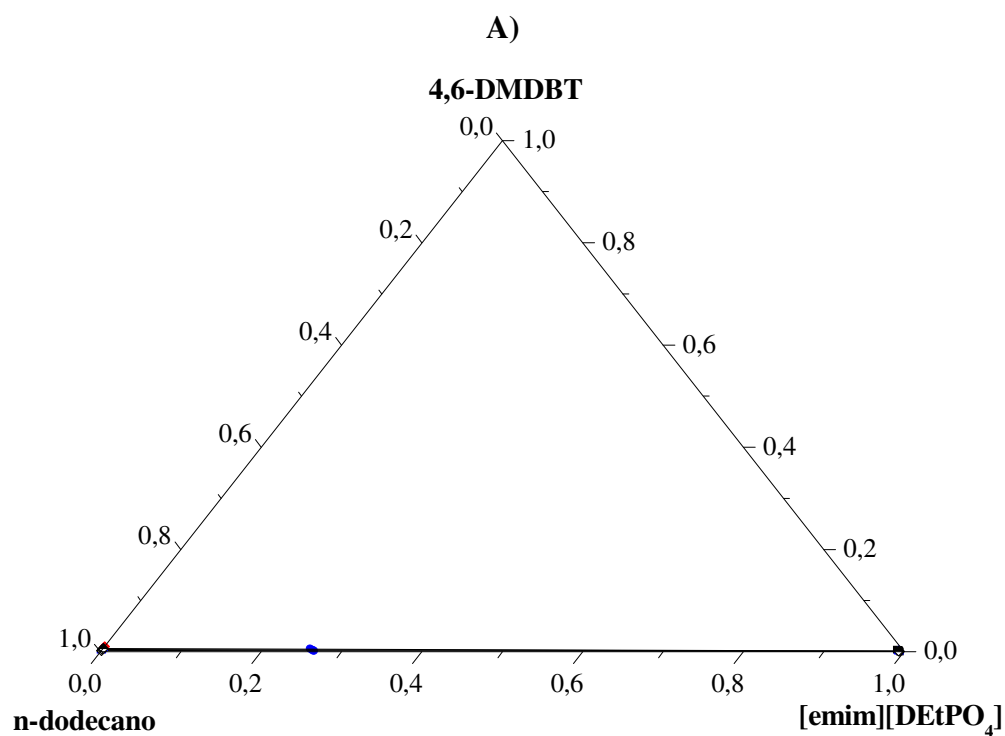


Figura 4.43. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

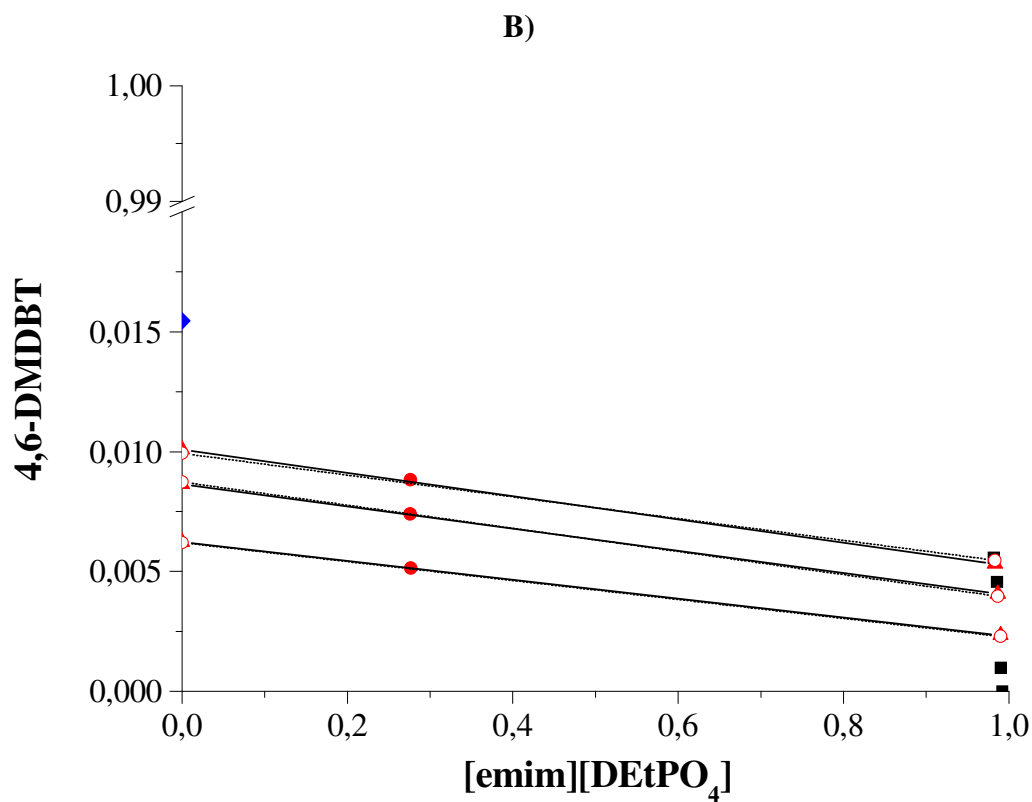
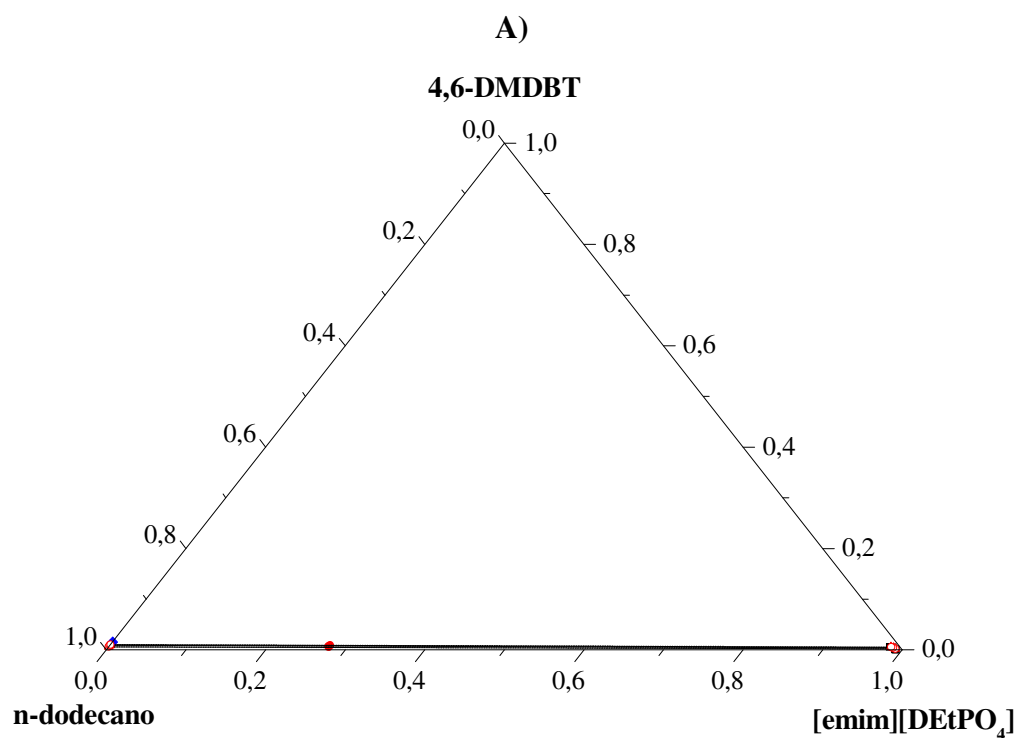


Figura 4.44. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ◆: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

Aplicando os testes de Hand e Othmer-Tobias (Equações 2.9-10) para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C foram obtidos os gráficos da Figura 4.45.

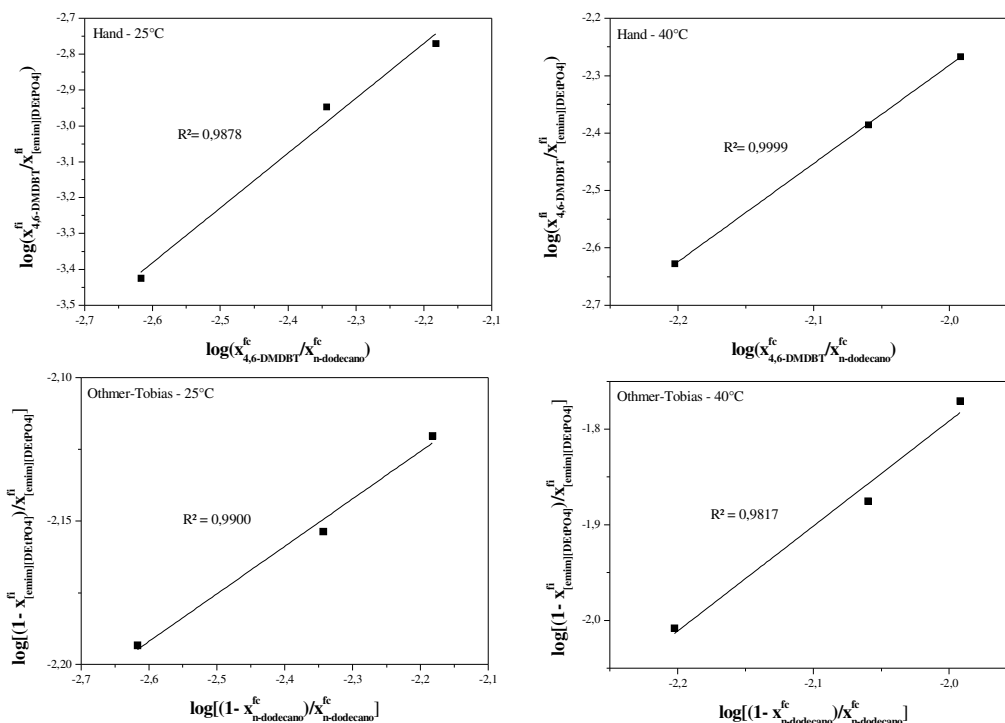


Figura 4.45. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

O sistema [emim][DEtPO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C apresenta $R^2 > 0,9817$ para os dois testes realizados.

4.2.3.2. Sistema 6: [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano

Na Tabela 4.19 são mostradas as composições dos pontos de névoa encontradas para a parte da binodal rica em [emim][EtSO₄] a 25 e 40°C, e as respectivas medições experimentais de densidade (ρ) e índice de refração (n_D), e os desvios padrão (σ) destas medidas. As Figuras 4.46 e 4.47 mostram a variação do índice de refração e da densidade com a fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][EtSO₄] ao longo dos pontos de névoa obtidos a 25 e 40°C, respectivamente.

Tabela 4.19. Fração mássica, densidade, índice de refração e desvio para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e a 40°C.

Pontos de névoa			ρ (g/cm ³)	σ_p (×10 ⁵)	n_D	σ_{nD} (×10 ⁴)
w ₁	w ₂	w ₃				
25°C						
0,9983	0,0000	0,0017	1,236428	2,32	1,4788	0,00
0,9974	0,0002	0,0024	1,236426	24,18	1,4789	0,58
0,9971	0,0004	0,0025	1,236581	6,21	1,4789	0,00
0,9970	0,0006	0,0025	1,236753	0,78	1,4791	0,58
0,9965	0,0010	0,0025	1,236657	1,19	1,4790	1,00
40°C						
0,9986	0,0000	0,0014	1,226186	1,93	1,4749	0,58
0,9961	0,0006	0,0033	1,226458	0,40	1,4750	0,58
0,9953	0,0014	0,0033	1,226240	2,00	1,4751	0,00
0,9945	0,0030	0,0024	1,226337	0,72	1,4754	0,00

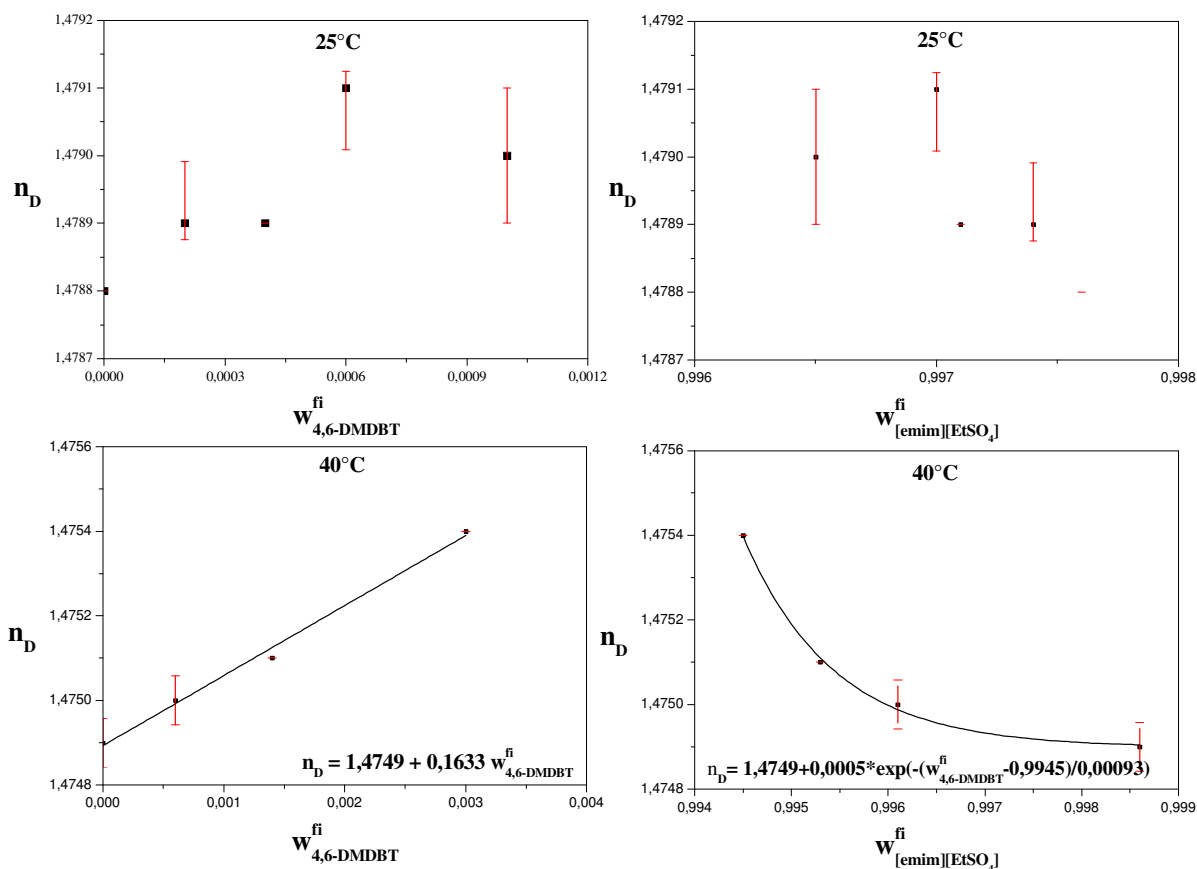


Figura 4.46. Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][EtSO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $n_D \pm \sigma_{nD}$)

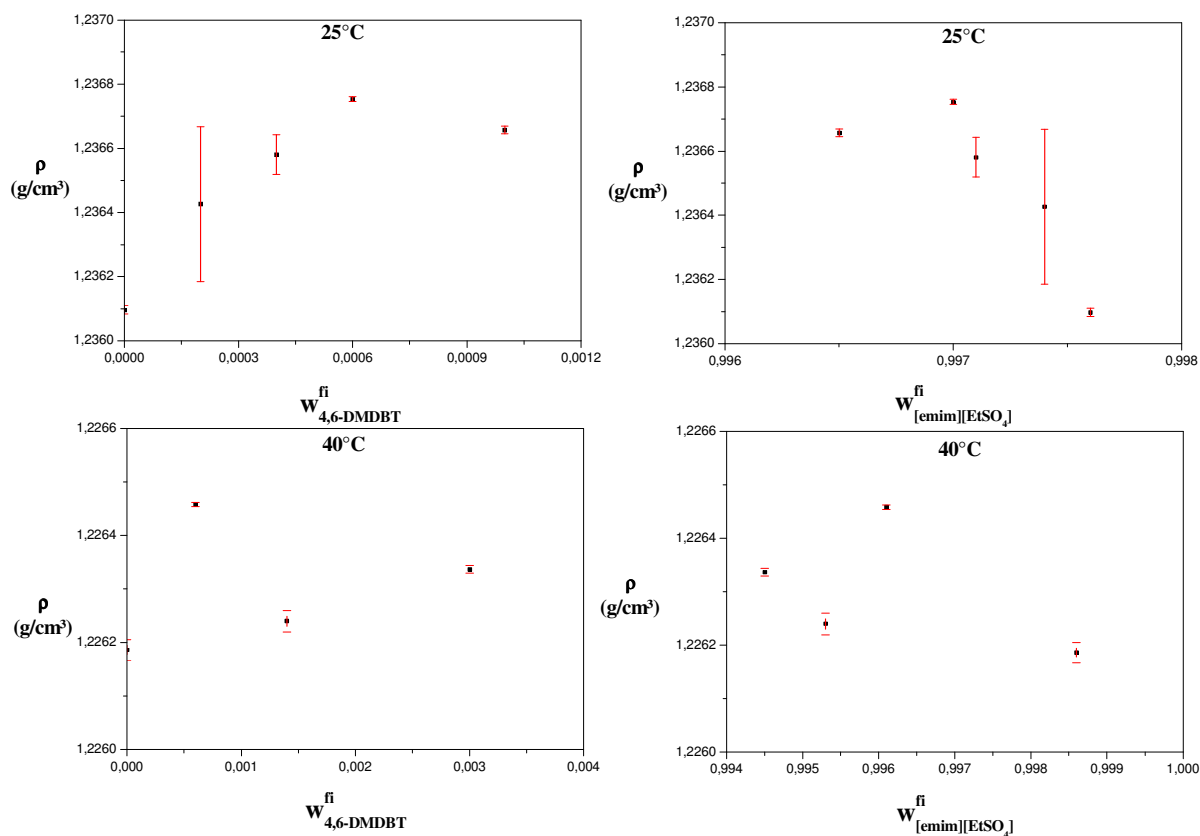


Figura 4.47. Comportamento da densidade em função da fração mássica de 4,6-DMDBT e [emim][EtSO₄] ao longo das curva binodal para o sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. (H: incerteza na medição, $\rho \pm \sigma_\rho$)

Portanto, conhecendo-se a região bifásica e aplicando as técnicas de refratometria e refratometria + estimativa gráfica, os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C foram determinados. A Tabela 4.20 mostra estes dados de equilíbrio em frações molares, e os valores molares do coeficiente de distribuição de Nernst (K_N) e da seletividade do solvente (S).

As Figuras 4.48 e 4.49 mostram os gráficos ternários normais e modificados a 25 e 40°C, respectivamente. Os dados calculados pelo modelo NRTL e mostrados nestas figuras foram obtidos através dos parâmetros estimados que se encontram no Item 4.3, na página 118.

Tabela 4.20. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3) a 25 e 40°C (frações molares).

Temperatura (°C)	Alimentação		Linhas de amarração								K _N ^{4,6-DMDBT}	S
			Fase Covalente				Fase Iônica					
			<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>n</i> _D	<i>σ</i> (×10 ⁴)	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>n</i> _D	<i>σ</i> (×10 ⁴)		
25	0,3023	0,0019	0,0000	0,0027	1,4201	0,00	0,9967	0,0002	-	-	0,0569	18,1
	0,2991	0,0041	0,0000	0,0057	1,4207	0,00	0,9962	0,0005	-	-	0,0810	24,3
	0,2976	0,0071	0,0000	0,0097	1,4215	0,00	0,9961	0,0009	-	-	0,0917	29,8
40	0,3010	0,0053	0,0000	0,0072	1,4146	0,58	0,9948	0,0007	1,4750	0,58	0,0940	20,5
	0,3067	0,0082	0,0000	0,0106	1,4153	1,00	0,9938	0,0014	1,4751	1,15	0,1283	26,4
	0,2964	0,0106	0,0000	0,0135	1,4159	0,58	0,9936	0,0020	1,4752	0,58	0,1512	34,0

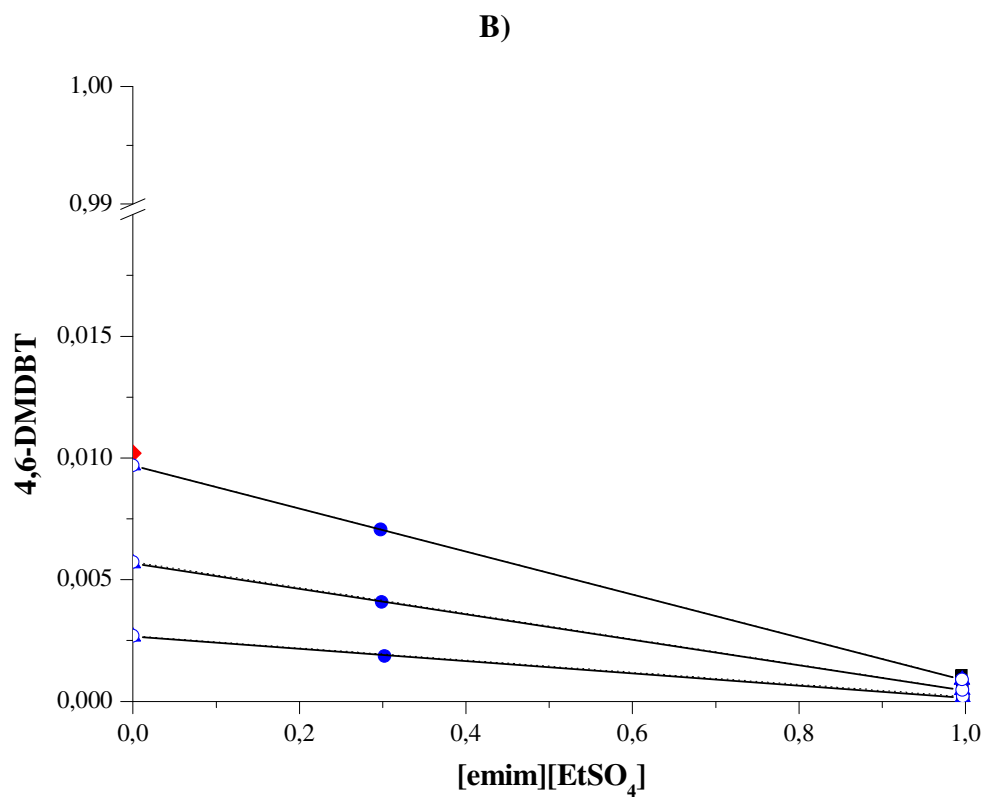
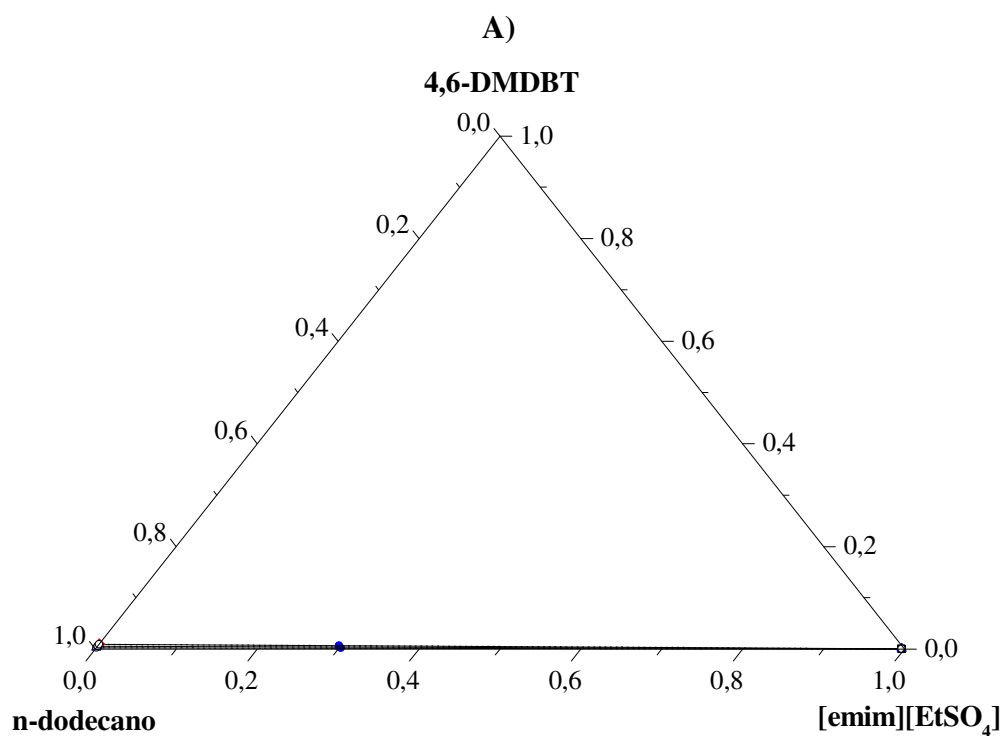


Figura 4.48. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

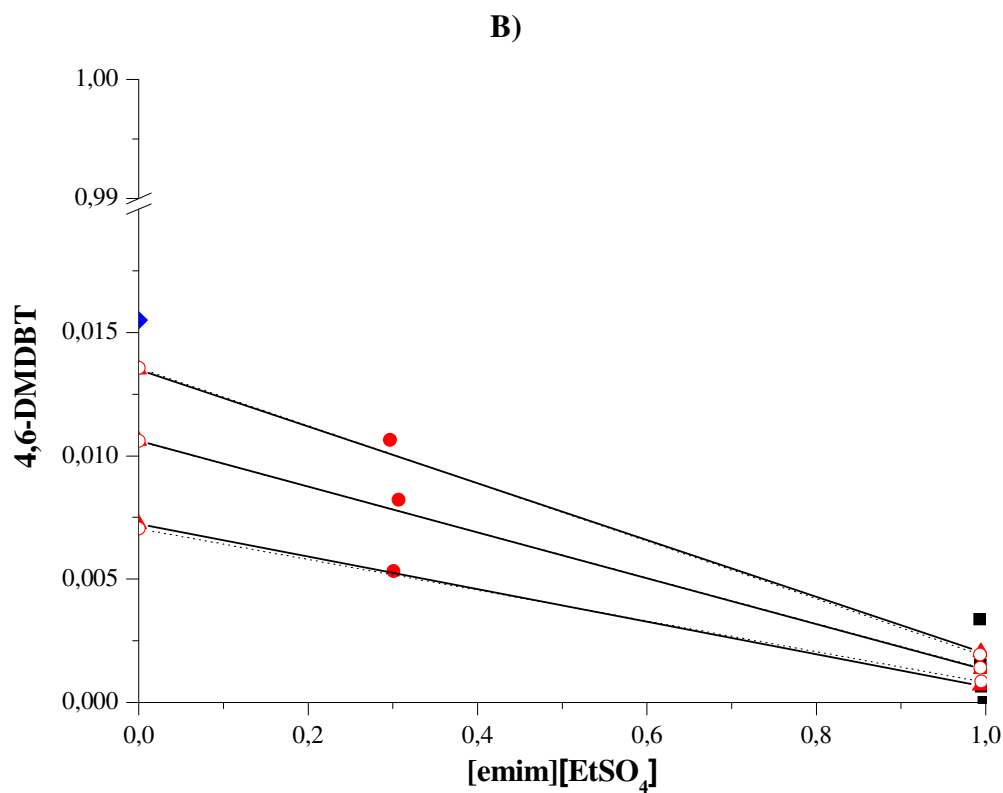
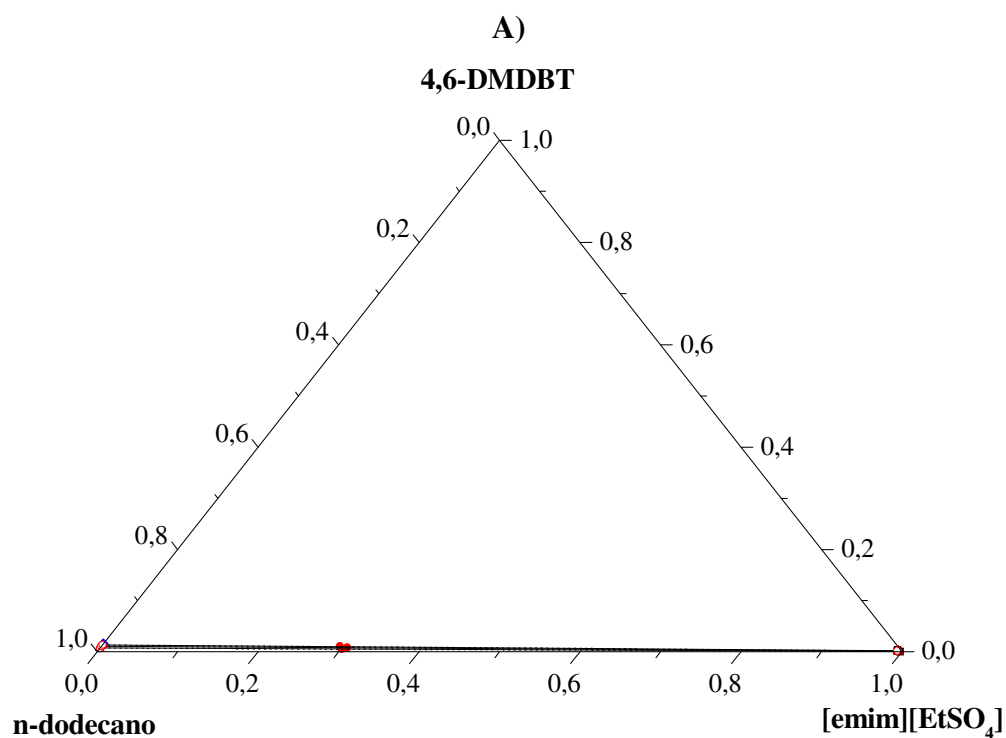


Figura 4.49. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 40°C. (■: pontos de névoa; ♦: saturação do 4,6-DMDBT em n-dodecano; ●: alimentações; ▲,—: ELL experimental; ○,: ELL calculado pelo NRTL. A: diagrama convencional; B: diagrama modificado.)

Aplicando os testes de Hand e Othmer-Tobias (Equações 2.10-11) para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C foram obtidos os gráficos da Figura 4.50.

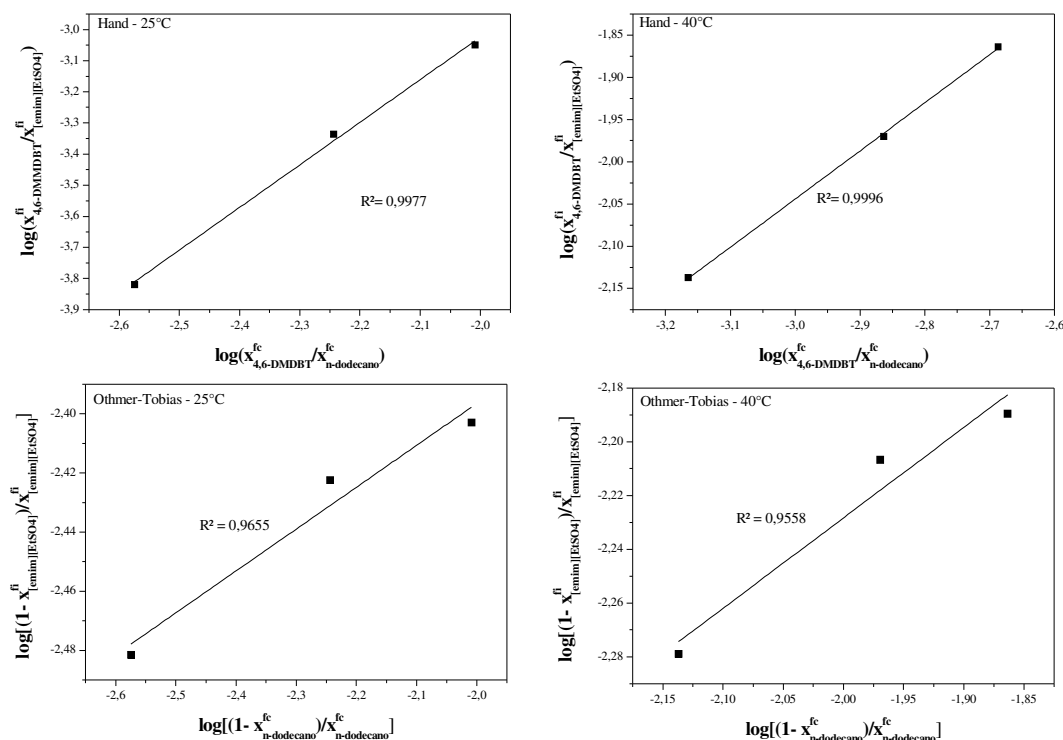


Figura 4.50. Testes de Hand e Othmer-Tobias para os dados de ELL do sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

O sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C tem $R^2 > 0,9558$ para os testes Hand e Othmer-Tobias.

4.2.3.3. Distribuição, seletividades e remoção do 4,6-DMDBT

As Figuras 4.51 e 4.52 mostram a distribuição do 4,6-DMDBT nas duas fases (coeficiente de distribuição) e a seletividade dos solventes [emim][DEtPO₄] e [emim][EtSO₄], a 25 e 40°C.

A Tabela 4.21 estão porcentagens de remoção do 4,6-DMDBT via dessulfurização extrativa, utilizando-se uma razão mássica de líquido iônico/n-dodecano = 0,6 do DBT, para os dois solventes a 25 e 40°C. A Figura 4.53 mostra as porcentagens graficamente. Estes dados são obtidos das próprias linhas de amarração.

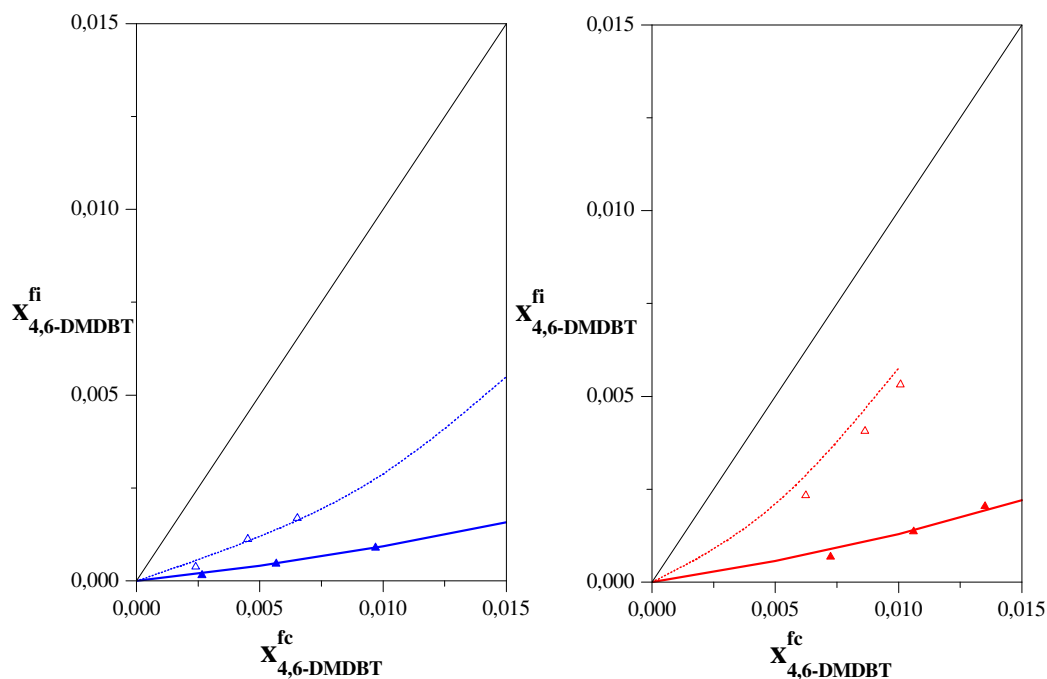


Figura 4.51. Distribuição do 4,6-DMDBT entre as fases iônica e covalente para os solventes [emim][DEtPO₄] (Δ,) e [emim][EtSO₄] (▲, —) a 25 (azul) e 40°C (vermelho). Linhas são os valores calculados pelo NRTL.

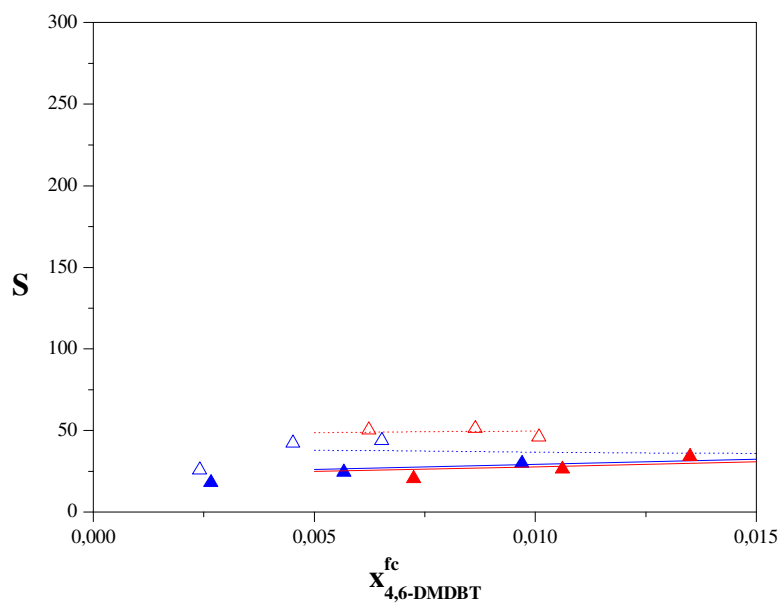


Figura 4.52. Seletividade dos solventes: [emim][DEtPO₄] (Δ) e [emim][EtSO₄] (▲) para a remoção do DBT a 25 (azul) e 40°C (vermelho).

Nas Figura 4.51 observa-se que os dados calculados pelo NRTL para a distribuição do 4,6-DMDBT entre as duas fases apresentam uma tendência semelhante aos dados experimentais.

Porém, na Figura 4.52, verifica-se que o comportamento calcula da seletividade dos solventes é diferente do obtido experimentalmente. Conforme ocorreu para os sistemas com DBT e 4-MDBT, o NRTL calcula uma pequena solubilidade do líquido iônico na fase rica em n-dodecano, o que não acontece no experimento. Devido a pequena região de solubilidade abrangida pelos dados com 4,6-DMDBT, acredita-se que o código Fortran utilizado não seja robusto o suficiente, uma vez que o seu *step* de cálculo está limitado a 0,005 na fração molar, e valores menores que este são requeridos para os dados de ELL dos sistemas 5 e 6 deste trabalho.

Tabela 4.21. Dados de remoção de 4,6-DMDBT de n-dodecano pelos solventes [emim][DEtPO₄] e [emim][EtSO₄] a 25 e 40°C.

Temperatura (°C)	[emim][DEtPO ₄]		[emim][EtSO ₄]	
	$w_{4,6-DMDBT}^{alim}$	Remoção (%)	$w_{4,6-DMDBT}^{alim}$	Remoção (%)
25	0,0031	2,3	0,0033	0,69
	0,0061	8,3	0,0073	2,67
	0,0099	17,9	0,0125	3,45
40	0,0088	12,17	0,0095	4,86
	0,0127	15,42	0,0147	10,46
	0,0154	18,55	0,0188	10,72

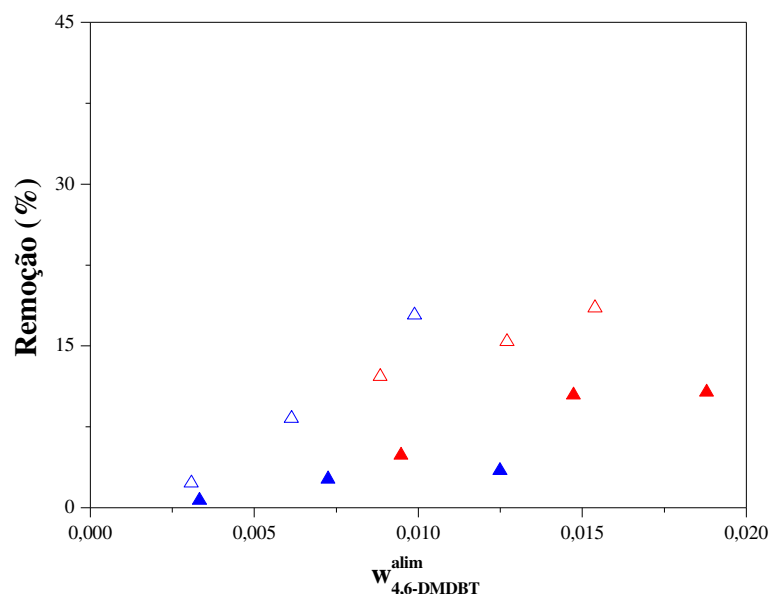


Figura 4.53. Porcentagem de remoção de 4,6-DMDBT de n-dodecano a 25 (azul) e 40°C (vermelho) pelos solventes [emim][DEtPO₄] (Δ) e [emim][EtSO₄] (▲).

Na Figura 4.53, o eixo das ordenadas está na mesma escala que o das Figuras 4.23 e 4.38.

4.3. CORRELAÇÃO DOS DADOS DE ELL USANDO O MODELO NRTL

Os dados experimentais de ELL obtidos para os seis sistemas focos desta pesquisa foram correlacionados com o modelo NRTL, com a estimativa de novos parâmetros de interação energética e de não randomicidade, conforme dito no item 3.4. A Tabela 4.22 mostra os parâmetros A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} e α_{ij} para os pares dos componentes 1, 2 e 3, para cada sistema, conforme indicado na própria tabela. O modelo apresenta desvios médios quadráticos menores que 0,15% para todos os sistemas.

Tabela 4.22. Parâmetros do modelo NRTL e desvios médios quadráticos para os sistemas abordados neste trabalho.

i	j	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	α_{ij}
<i>[emim][DEtPO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3), $\delta x = 0,06\%$; $F = 5,49$</i>						
1	2	-188,2	961,7	0,3	-13,7	0,2
1	3	1235,1	-8160,7	-0,7	35,6	0,2
2	3	-14377,0	477,9	52,0	-21,3	0,2
<i>[emim][EtSO₄] (1) + DBT (2) + n-dodecano (3), $\delta x = 0,07\%$; $F = 6,37$</i>						
1	2	-1616,0	-340,5	15,3	-0,002	0,2
1	3	-5159,9	-2660,9	20,5	18,1	0,2
2	3	-121,4	-1320,5	-0,2	-0,3	0,21
<i>[emim][DEtPO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3), $\delta x = 0,10\%$; $F = 13,03$</i>						
1	2	-860,1	9731,6	1,6	-27,0	0,2
1	3	1397,7	2302,4	-0,7	1,9	0,2
2	3	-433,7	392,7	1,0	-0,5	0,24
<i>[emim][EtSO₄] (1) + 4-MDBT (2) + n-dodecano (3), $\delta x = 0,14\%$; $F = 30,64$</i>						
1	2	35,2	2637,6	0,02	-5,3	0,2
1	3	-147,7	-1797,2	4,3	15,3	0,2
2	3	-287,0	1754,7	-0,1	-3,5	0,2
<i>[emim][DEtPO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3), $\delta x = 0,02\%$; $F = 0,33$</i>						
1	2	-2382,0	-641,5	14,8	-2,2	0,2
1	3	1564,7	7710,4	-1,2	-15,8	0,2
2	3	-5360,1	-249,5	17,0	-3,9	0,2
<i>[emim][EtSO₄] (1) + 4,6-DMDBT (2) + n-dodecano (3), $\delta x = 0,01\%$; $F = 0,07$</i>						
1	2	-428,2	3505,0	-8,2	-7,2	0,2
1	3	2047,4	-1029,4	-2,5	12,9	0,2
2	3	143,8	-2485,9	-3,6	3,7	0,2

5. DISCUSSÕES

5.1. DADOS DE ELL E CORRELAÇÃO COM NRTL

Os dados experimentais de ELL para os sistemas 1 e 2, [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C, obtidos visando a remoção do DBT de n-dodecano se encontram nas Figuras 4.13-14 e 4.18-19. Verifica-se que estes dados situam-se numa limitada região na base do diagrama ternário, devido à baixa solubilidade do DBT em n-dodecano e nos líquidos iônicos. Porém, a área ocupada por esta região aumenta com o aumento da temperatura de 25 para 40°C para os dois sistemas. A inclinação das linhas de amarração mostra que o DBT solubiliza melhor em [emim][DEtPO₄] do que em [emim][EtSO₄], e também que o DBT se dissolve mais na fase iônica do que na covalente para o [emim][DEtPO₄]; o mesmo não ocorre para o [emim][EtSO₄].

Os sistemas 1 e 2 foram os únicos em que se obteve dados de ELL. Estes dados são mostrados como um triângulo de amarração, onde as linhas unem as três fases em equilíbrio, sendo uma delas o sólido puro não dissolvido.

Para os sistemas 3 e 4, [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] + 4-MDBT + n-dodecano a 25 e 40°C, os dados de ELL tratando da extração de 4-MDBT de n-dodecano, são mostrados nas Figuras 4.28-29 e 4.33-34. Observa-se, pela inclinação das linhas de amarração e pelos pontos de névoa, que o 4-MDBT solubiliza preferencialmente em [emim][DEtPO₄] do que em [emim][EtSO₄], e para ambos a solubilidade do 4-MDBT na fase iônica é menor que na fase covalente. A área onde se situam os dados para os sistemas 3 e 4 é aproximadamente 2,5 vezes maior que os sistemas com DBT. Porém, acredita-se que esta região aumente com o aumento da temperatura, uma vez que não se obteve nem a saturação do 4-MDBT em n-dodecano (ESL) nem os triângulos de amarração para os sistemas 3 e 4 nas temperaturas estudadas.

Abordando a remoção do 4,6-DMDBT de n-dodecano, que entre os três sulfurosos estudados é o mais difícil de remover por HDS, as Figuras 4.43-44 e 4.48-49 mostram os dados de ELL para sistemas 5 e 6, [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. Novamente se verifica a preferência do soluto por n-dodecano (fase covalente) ao invés de um dos solventes; e também, a 25°C principalmente, o 4,6-DMDBT solubiliza mais em

[emim][DEtPO₄] do que em [emim][EtSO₄]; porém, a 40°C, não se verifica diferença de solubilidade do soluto entre os líquidos iônicos.

Nos sistemas 5 e 6, a área onde se situam os dados de ELL é em torno de 10 vezes menor do que a apresentada pelos sistemas com DBT e pode-se notar um pequeno aumento neste tamanho com o aumento da temperatura de 25 para 40°C.

Verifica-se também nas figuras citadas acima que as linhas de amarração calculadas pelo modelo NRTL se encontram muito próximas das encontradas experimentalmente.

5.2. QUALIDADE DOS DADOS E TESTES DE HAND E OTHMER-TOBIAS

Inicialmente, a qualidade dos dados de ELL foi verificada com a proximidade gráfica entre cada linha de amarração e sua respectiva alimentação. Quanto mais perto do ponto de alimentação a linha cruza, mais certeza se tem no dado obtido, pois se verificava o balanço de massa. De acordo com esta abordagem, obteve-se sucesso na obtenção dos dados experimentais de ELL para os sistemas 1, 2, 3, 4, e 6, e para o sistema 5 a 40°C. Para o sistema 5 a 25°C, onde o método de estimativa gráfica foi utilizado, considerou-se que o balanço de massa era satisfeito.

Sendo assim, como é de praxe em muitos trabalhos com ELL, foram adotados os testes de Hand e Othmer-Tobias, para verificação da qualidade dos dados obtidos. As Figuras 4.15,20,30,35,45,50 mostram que o menor valor para o quadrado do coeficiente de correlação, das regressões lineares feitas para os dois testes, é de 0,9558, o que indica que os dados experimentais de ELL são de boa qualidade.

5.3. COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DOS DBTs

Os coeficientes de distribuição de Nernst para os dados de ELL dos sistemas 1 e 2 estão graficados na Figura 4.21. Estes diagramas comprovam o fato de que o [emim][DEtPO₄] é melhor solvente que o [emim][EtSO₄], pois os pontos experimentais do primeiro se situam acima dos pontos do [emim][EtSO₄]. Para o [emim][DEtPO₄], os dados estão na região acima da linha crítica, mostrando que o DBT solubiliza mais na fase rica em líquido iônico (fase iônica) do que na fase rica em n-dodecano (fase covalente). Com o aumento da temperatura, aumenta o

coeficiente de partição do DBT para o [emim][DEtPO₄]; o contrário acontece para o [emim][EtSO₄].

Para os sistemas 3 e 4, a Figura 4.36 mostra a distribuição do 4-MDBT entre as fases iônica e covalente. Aqui se constata a melhor atuação do [emim][DEtPO₄] frente ao [emim][EtSO₄] na distribuição do 4-MDBT, uma vez que os dados para este solvente se situam acima dos dados para o [emim][EtSO₄], e mais próximos da linha crítica. Porém, o 4-MDBT solubiliza preferencialmente na fase covalente. Não há variação notável na distribuição do soluto com o aumento da temperatura para cada solvente.

Para os sistemas 5 e 6, a Figura 4.51 mostra a distribuição do 4,6-DMDBT entre as fases iônica e covalente. Para o [emim][DEtPO₄], um aumento da temperatura aumenta a solubilidade do 4,6-DMDBT na fase iônica; porém, esta variação não ocorre para o [emim][EtSO₄]. O 4,6-DMDBT apresenta maior coeficiente de distribuição para o [emim][DEtPO₄] do que para o [emim][EtSO₄]. Não há variação notável na distribuição do soluto com o aumento da temperatura para cada solvente.

Nas Figuras 4.21, 4.36 e 4.51, os valores do coeficiente de distribuição calculados pelo modelo NRTL são mostrados como linhas que passam muito próximas dos pontos experimentais.

5.4. SELETIVIDADES DOS LIQUIDOS IÔNICOS

As Figuras 4.22, 4.37 e 4.52 mostram as seletividades, experimentais e calculadas pelo NRTL, de cada solvente para os solutos DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, respectivamente.

Para o DBT, as maiores seletividades, valores acima de 160, são obtidas para o solvente [emim][DEtPO₄] a 25°C, e as menores, para o [emim][EtSO₄], também a 25°C, com valores em torno de 60.

Para o 4-MDBT, as maiores seletividades obtidas foram novamente para o [emim][DEtPO₄] a 25°C, com valores acima de 50. O [emim][EtSO₄] a 25 e 40°C apresenta valores variam de 20 até 50.

Para o 4,6-DMDBT, seletividades acima de 40 foram obtidas para o [emim][DEtPO₄] a 40°C, mostrando que o aumento da temperatura facilita a extração deste soluto, aumentando a solubilização deste em líquido iônico. Para o sistema com [emim][EtSO₄], dentro das respectivas faixas de soluto na fase covalente, os valores de seletividade (de 15 a 30) são inferiores aos ditos

para o sistema com [emim][DEtPO₄], e um aumento na temperatura diminui pouco os valores de seletividade para este solvente.

5.5. REMOÇÃO DO ENXOFRE DE N-DODECANO

Os dados de porcentagem de extração de DBT ou 4-MDBT ou 4,6-DMDBT de n-dodecano com [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] são mostrados nas Tabelas 4.9, 4.15 e 4.21 e nas Figuras 4.23, 4.38 e 4.53. Verifica-se que o aumento da porcentagem de remoção se dá na seqüência:

$$\begin{array}{ccccc} \mathbf{4,6-DMDBT} & < & \mathbf{4-MDBT} & << & \mathbf{DBT} \\ \mathbf{(m\acute{a}ximo\ de\ \approx 20\ \%)} & & \mathbf{(m\acute{a}ximo\ de\ \approx 25\ \%)} & & \mathbf{(m\acute{a}ximo\ de\ \approx 40\ \%)} \end{array}$$

para qualquer um dos líquidos iônicos; e destes o que apresenta maior valores de remoção do contaminante do n-dodecano é o [emim][DEtPO₄].

6. CONCLUSÕES

A dificuldades técnicas encontradas no desenvolvimento do trabalho fizeram com que novas técnicas tivessem que ser desenvolvidas e/ou modificadas. Em primeiro lugar, o caráter extremamente higroscópico dos líquidos iônicos tornou necessário o desenvolvimento de uma técnica de purificação a vácuo para eliminar o excesso de umidade. Por outro lado, a alta viscosidade dos líquidos iônicos levou ao desenvolvimento e utilização de um novo modelo de célula de equilíbrio, para facilitar a agitação e promover o contato adequado entre as fases. Além disso, a medição da densidade revelou-se menos confiável que a medição do índice de refração para a determinação do teor de líquido iônico nos sistemas ternários estudados; por esse motivo, um método experimental simplificado baseado na determinação apenas do índice de refração foi desenvolvido e validado através da reprodução de dados conhecidos do sistema água + fenol + 1-butanol a 25°C.

Porém esta técnica não foi satisfatória para a determinação dos dados de ELL para o sistema o sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 °C, pois tanto a densidade quanto o índice de refração não são confiáveis para a medida, e ambos apresentam comportamento errático com a composição do pontos de névoa. Assim um novo método, puramente gráfico, foi utilizado para estimativa da composição da fase iônica. Esta técnica também foi validada com a reprodução e comparação de dados ELL para o sistema água + fenol + 1-butanol a 25°C.

Com todas as dificuldades resolvidas, os experimentos envolvendo a determinação do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários líquido iônico + (DBT ou 4-MDBT ou 4,6-DMDBT) + n-dodecano puderam ser realizados.

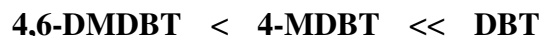
Foram determinados dados de equilíbrio de fases para os sistemas [emim][DEtPO₄] ou [emim][EtSO₄] + DBT ou 4-MDBT ou 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25 e 40°C. Destes dados verificou-se que a região bifásica ocupa apenas uma estreita faixa no diagrama de fases ternário; as linhas de amarração obtidas dentro desta faixa não são paralelas e apresentam uma tendência

definida, mostrando que os solutos preferem a fase rica em n-dodecano, com exceção do sistema [emim][DEtPO₄] + DBT + n-dodecano a 25 e 40°C.

Os balanços de massa são satisfeitos, já que as linhas de amarração cruzam a composição da alimentação para os sistemas 1, 2, 3, 4, 5 a 25 e 40°C, e para o sistema 6 a 40°C. Para o sistema [emim][EtSO₄] + 4,6-DMDBT + n-dodecano a 25°C, se admitiu a passagem das linhas de amarração pela alimentação, para aplicação do método gráfico.

Os testes de Hand e Othmer-Tobias foram aplicados nos dados de ELL para assegurar a qualidade dos mesmos, e obteve-se $R^2 > 0,95$ em todos os sistemas.

Os resultados para o coeficiente de distribuição dos solutos, seletividade dos solventes e porcentagem de remoção indicam que a dessulfurização do n-dodecano aumenta na sequência:



Estes resultados também indicam que o [emim][DEtPO₄] é melhor solvente que o [emim][EtSO₄] para remoção destes aromáticos sulfurosos do n-dodecano.

Segundo o levantamento bibliográfico, estes são os primeiros dados já obtidos para um sistema do tipo líquido iônico + DBTs + n-dodecano; um trabalho contendo dados preliminares deste trabalho foi apresentado no *VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design – EQUIFASE 2009*.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A respeito dos líquidos iônicos, sugere-se:

- a) Realização de uma análise econômica a respeito do uso de líquidos iônicos para dessulfurização extrativa do diesel e da gasolina, uma vez que os dados operacionais e de equilíbrio de fases até hoje obtidos se mostram vantajosos;
- b) Produção em laboratório e em escala industrial de líquidos iônicos mais baratos, menos higroscópicos, com viscosidade relativamente baixa, a fim de viabilizar ainda mais o estudos destes compostos;
- c) Estudo sobre regeneração dos líquidos iônicos utilizados em estudos de extração líquida, como, por exemplo, no caso da EDS, o uso de água ou CO₂ supercrítico para a separação dos LIs do contaminante sulfuroso extraído, e também do n-dodecano dissolvido;
- d) A utilização de técnicas de medida ótica, como refratometria e espectrofotometria UV-visível, para quantificação de líquidos iônicos, uma vez que técnicas de medida mecânica, como densimetria e viscosimetria, são de difícil análise.

Com relação aos experimentos de equilíbrio líquido-líquido, sugere-se:

- a) O uso da densimetria para sistemas simples, como água + fenol + álcoois, uma vez que esta propriedade é um forte indicativo da configuração das fases num processo extração líquida;
- b) O mapeamento da região do sistema ternário em estudo por meio de pontos de névoa, por que situa o pesquisador quanto à solubilidade mútua dos compostos, podendo-se fazer estimativas de gasto e custo de reagentes e de tempo de trabalho.

8. REFERÊNCIAS

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **American Institute of Chemical Engineers Journal**. 21, p. 116-128. 1975.

ÁLVAREZ, V. H; OLIVEIRA, L. H. Comunicação pessoal.

ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M.; SOTO, A. (Liquid + liquid) equilibria of [C8mim][NTf2] ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons. **Journal of Chemical Thermodynamics**. 40, p. 265-270. 2008.

ANTON-PAAR. Disponível em <<http://www.anton-paar.com/BR/en/60/410>>. Acessado em 10 de novembro de 2008a.

ANTON-PAAR. Disponível em < <http://www.anton-paar.com/BR/en/Web/Document/download/538?cng=en>>. Acessado em 10 de novembro de 2008b.

ARAÚJO, J. A.; SANTOS, F. K. G.; BARBOSA, C. M. B. M.; CARVALHO, M. W. N. C. Dessulfurização da mistura combustível ciclohexeno-propanotiol utilizando adsorventes do tipo ME/ALPO'S. **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Campinas, 2007.

AZNAR, M. Thermodynamic Modeling of liquid-liquid equilibrium of ternary systems including ionic liquids. **2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, ENPROMER**. Rio de Janeiro, p. 1-8. 2005.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, 82, p. 607-631. 2003.

BACHMAN, I. Convergence of tie lines in ternary liquid systems. **Journal of Physical Chemistry**. 44, 4, p. 446-449. 1940.

BÖSMANN, A.; DATSEVICH, L.; JESS, A.; LAUTER, A.; SCHMITZ, C.; WASSERSCHIED, P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. **Chemical Communications**. p. 2494-2495. 2001.

BRIGGS; S. W.; COMINGS, E.W. Effect of temperature on liquid-liquid equilibrium. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 35, p. 411-417. 1943.

CAMPOS-MARTIN, J.M.; CAPEL-SANCHEZ, M.C.; FIERRO, J.L.G. Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation. **Green Chemistry**. 6, p. 557-562. 2004.

CARNITI, P.; CORI, L.; RAGAINI, V. A critical analysis of the Hand and Othmer-Tobias correlations. **Fluid Phase Equilibria**. 2, p. 39-47. 1978.

CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA DA UNICAMP. Disponível em <<http://www.cpa.unicamp.br/index.html>>. Acessado em 10 de novembro de 2008.

COMISSÃO NACIONAL DE TRANSPORTE. Cronograma implantação do diesel mais limpo, **Programa Ambiental do Transporte – DESPOLUIR**. Brasil, janeiro de 2009. Disponível em <[http://www.cntdespoluir.org.br/Imagens%20do%20Site/Forms/DispForm.aspx?ID=296&RootFolder=/Imagens do Site/Assessoria de Imprensa](http://www.cntdespoluir.org.br/Imagens%20do%20Site/Forms/DispForm.aspx?ID=296&RootFolder=/Imagens%20do%20Site/Assessoria%20de%20Imprensa)>. Acessado dia 29 de novembro de 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n° 315. Brasil, 29 de outubro de 2002. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>>. Acessado dia 2 de dezembro de 2009.

DESHPANDE, A.; BASSI, A.; PRAKASH, A. Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system. **Energy and Fuels**, 19, p. 28-34. 2005.

DOMÁNSKA, U.; MARCINIAK, A. Solubility of ionic liquid [emim][PF₆] in alcohols. **The Journal of Physical Chemistry B**. 108, p. 2376-2382. 2004.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements. Regulatory Announcement, EPA420-F-00-057. EUA, dezembro de 2000.

EßER, J.; WASSERSCHIED, P.; JESS, A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. **Green Chemistry**. 6, p. 316-322. 2004.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC**. Holanda, Amsterdam: Elsevier, 1977.

FREITAS, V. L. S.; GOMES, J. R. B.; SILVA, M. D. M. C. Molecular energetics of 4-methyldibenzothiophene: An experimental study. **Journal of Chemical Thermodynamics**. 42, 2, p. 251-255. 2010.

GARDNER, R.; SCHWARZ, E.; ROCK, K. Start-up of first CDHydro®/CDHDS® unit at Irving Oil's Saint John, New Brunswick Refinery. National Professional Racers Association. EUA, Nova Orleans, Março de 2001.

GATHERHOOD, N.; GARCIA, M. T.; SCAMMELLS, P. J. Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. **Green Chemistry**. 6, p. 166-175. 2004.

GONZÁLEZ, J. R. A.; MACEDO, E. A.; SOARES, M. E.; MEDINA, A. G. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models. **Fluid Phase Equilibria**. 26, p. 289-302, 1986.

HAND, D. B. Dimeric distribution. **Journal of Physical Chemistry**. 34, p. 1961-2000. 1930.

HUDDLESTON, J. G.; WILLAUER, H. D.; SWATLOSKI, R. P.; VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. **Chemical Communications**. p. 1765-1766. 1998.

JESS, A.; EßER, J. Deep desulfurization of fuels by extraction with ionic liquids. **American Chemical Society Symposium Series**. 902, p. 83-96, 2005.

JESS, A.; WASSERSCHIED, P.; EßER, J. Hydrogen-free desulfurization of diesel oil by extraction with ionic liquids. **DGMK Conference – Innovation in the Manufacture and Use of Hydrogen**. Alemanha, Dresden, p. 313-320, 2003.

JIANG, X.; NIE, Y.; LI, C.; WANG, Z. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – A potential solvent for extractive desulfurization of fuel. **Fuel**. 87, p. 79-84. 2008.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; TAJIMA, H. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 31, p. 1577-1580. 1992.

KAZU, K.; YAMAMOTO, Y.; FURUYA, T.; MIKI, K.; UKEGAWA, K. Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil. **Energy and Fuels**. 15, p. 1535-1536. 2001.

KIRIMURA, K.; FURUYA, T.; NISHII, Y.; ISHII, Y.; KINO, K.; USAMI, S. Biodessulfurization of dibenzothiophene and its derivatives through the selective cleavage of carbon-sulfur bonds by a moderately thermophilic bacterium *Bacillus subtilis*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. 91, 3, p. 262-266. 2001.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. **Prediction of Vapor-liquid Equilibria by the ASOG Method**. Japão, Tóquio: Elsevier, 1979.

KWAK, C.; LEE, J. J.; BAEA, J. S.; CHOI, K.; MOONA, S.H. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 200, p. 233-242. 2000.

LETCHER, T. M.; DEENADAYALU, N. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octyl-imidazolium chloride + benzene + an alkane at T = 298.2K and 1 atm. **Journal of Chemical Thermodynamics**. 35, p.67-76. 2003.

LETCHER, T. M.; DEENADAYALU, N.; SOKO, B.; RAMJUGERNATH D.; NAICKER, P. K. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar. **Journal of Chemical and Engineering Data**. 48, p. 904-907. 2003.

LETCHER, T. M.; REDDY, P. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate) + ethanol + an alkene at T = 298.2K. **Fluid Phase Equilibria**. 219, p. 107-112. 2004.

LETCHER, T. M.; REDDY, P. Ternary (liquid + liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate) + benzene + an alkane at $T = 298.2\text{ K}$ and $p = 0.1\text{ MPa}$. **Journal of Chemical Thermodynamics**. 37, p. 415-421. 2005.

LETCHER, T. M.; SISWANA, P. M. Liquid-liquid equilibria of mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C . **Fluid Phase Equilibria**. 74, p. 203-217, 1992.

LIMA, E. C.; BARBOSA, C.; MA, B. N.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; DE BARROS, A. L. M. Preparação de adsorventes zeolíticos contendo zinco para remoção de enxofre da gasolina. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**. Rio de Janeiro, 2003.

LO, W.-H.; YANG, H.-Y.; WEI, G.-T. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids. **Green Chemistry**. 5, p. 639-642. 2003.

MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 33; p. 218-222. 1994.

MARTIN, A.B.; ALCON, A.; SANTOS, V.E.; GARCIA-OCHOA, F. Production of a biocatalyst of *Pseudomonas putida* CECT5279 for DBT biodesulfurization: influence of the operational conditions. **Energy and Fuels**. 19, p. 775-782. 2005.

METTLER-TOLEDO. Fundamental of the volumetric Karl Fischer titration with 10 selected applications. **Mettler-Toledo DL31/DL38 Titrator Application Brochure 26**. Suíça, Schwerzenbach, março de 1999.

METTLER-TOLEDO. Operating instructions. **Refractometers RE40D/RE50 Version 4.x**. Suíça, Schwerzenbach, 2003.

METTLER-TOLEDO. Disponível em <http://us.mt.com/mt/products/products-applications_analytical-instruments_titrators_karl-fischer-titration/DL31_US_eStore_Product-Product_1206452521825.jsp?v=V0bmVjX3Ryb3BwdXMicm>. Acessado em 10 de novembro de 2008a.

METTLER-TOLEDO. Disponível em <http://us.mt.com/mt/products/applications_analytical_refractometry_refractometers_bench-refractometer/RE40_01823124810232461.jsp>. Acessado em 10 de novembro de 2008b.

NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**. 7, p. 308-313. 1965.

OFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION. **Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of The Council of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels**. L 76/10, março de 2003.

OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium of water + phenol + (1-butanol or 2-butanol or tert-butanol) systems. 2009. Submetido ao *Journal of Chemical Thermodynamics*.

OLAYA, M. M.; REYES-LABARTA, J. A.; VELASCO, R.; IBARRA, I.; MARCILLA, A. Modelling liquid-liquid equilibria for island type ternary systems. **Fluid Phase Equilibria**. 265, p. 184-191, 2008.

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Tie-line correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**. 34: p. 693-696. 1942.

PERNAK, J.; CZEPUKOWICZ, A. New Ionic Liquids and Their Antielectrostatic Properties. **Industrial and Engineering Chemical Research**. 40, p. 2379-2383. 2001.

PERNAK, J.; GOC, I.; MIRSKA, I. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion. **Green Chemistry**. 6, 323-329. 2004

PERNAK, J.; SOBASZKIEWICZ, K.; MIRSKA, I. Anti-microbial activities of ionic liquids. **Green Chemistry**. 5, p. 52-56. 2003.

PINTO, R. T. P.; LINTOMEN, L.; LUZ JR., L. F. L.; WOLF-MACIEL, M.R. Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns. **Fluid Phase Equilibria**. 228-229, p. 447-457. 2005.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. EUA, Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall Inc., 1986.

QIAN, E. W. Development of Novel Nonhydrogenation Desulfurization Process – Oxidative Desulfurization of Distillate. **Journal of the Japan Petroleum Institute**. 51,1, p. 14-31. 2008.

REEDY, G.; SCHWARZ, E.; DOLAN, D. Chevron Texaco CDHydro®/CDHDS® Startup. **European Refining Technology Conferences**. Paris, França, Novembro de 2002.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **American Institute of Chemical Engineers Journal**. 14, p. 135-144. 1968.

RICHARDSON, J.F.; HARKER, J.H.; BACKHURST, J.R. **Chemical Engineering**. Vol. 2, 5th Edition. Reino Unido, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.

RILAB. Disponível em <http://www.rilab.com.br/v1/images/produtos/agitador_magnetico_sem_aquec_fisatom.jpg>. Acessado em 13 de fevereiro de 2009.

SALEM, A. S. H. Naphtha desulfurization by adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 33, p. 336-340. 1994.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4^a Edição. EUA: John Wiley & Sons Inc., 2006. Cap. 11, p. 593-621.

SCHEIBEL, E. G.; KARR, A. E. Semicommercial multistage extraction column performance characteristics. **Industrial & Engineering Chemistry**. 42, 6, p. 1048-1057, 1950.

SELVAN, M. S.; MCKINLEY, M. D.; DUBOIS, R. H.; ATWOOD, J. L. Liquid-Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide. **Journal of Chemical and. Engineering Data**. 45, p. 841-845. 2000.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**. 59, p. 423-442. 2000.

SCHAFFRIN, R. M.; TROTTER, J. Structure of Dibenzothiophen. **Journal of chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**. p.1561-1565. 1970.

SHIMADZU. Disponível em <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/balancas/analiticas/ax.aspx>. Acessado em 12 de janeiro de 2009.

SHOREY S. W.; LOMAS D. A.; KEESOM W. H. Improve refinery margins and produce low-sulfur fuels. **World Refining Special Edition**. p. 41-48. 1999.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007

SOLVENT INNOVATION. Disponível em <http://www.solvent-innovation.com/tech_Application.php>. Acessado em 4 de agosto de 2008.

SØRENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENLSUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part II: correlation. **Fluid Phase Equilibria**. 3, p. 47-82. 1979.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Não Eletrolíticos**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SWATLOSKI, R. P.; HOLBREY J. D.; ROGERS, R. D. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Green Chemistry**. 5, p. 361-363. 2003.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2005.

TECNAL. Disponível em < <http://www.tecnallab.com.br/tecspecs.asp?prod=34>>. Acessado em 06 de janeiro de 2009.

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B.S.; MASSOTH, F.E. **Hydrotreating Catalysis**. Alemanha, Berlim: Springer, 1996.

TREYBAL, R. E. Ternary liquid equilibria predicted from binary vapor-liquid data. **Industrial and Engineering Chemistry**. 36, p. 875-881. 1944.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. 1st Edition. New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de Masa**. 2^a Edición. Nueva Iorque: McGraw-Hill, 1955.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. 2nd Edition. New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1963.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic liquids - new “solutions” for transition metal catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**. 39, p. 3772-3789. 2000.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Alemanha, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

WELLS, A. S.; COOMBE, V. T. On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquids. **Organic Process Research & Development**. 10, p. 794-798. 2006.

WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis, **Chemical Reviews**. 99, p. 2071-2083. 1999.

WILSON, G. M. Vapour-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of American Chemical Society**. 86, p. 127-130. 1964.

ZHANG, S.; ZHANG, Q.; ZHANG, Z. C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 43, p. 612-622. 2004.