

EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO EM MISTURAS TERNÁRIAS DE LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO BUTIRATO DE 2-HIDROXIETILAMÔNIO + ÁLCOOL (METANOL OU ETANOL) + ACETATO DE PROPILA

R. R. PINTO¹, S. MATTEDI², M. AZNAR¹

¹Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química.

²Universidade Federal da Bahia (UFBA), Faculdade de Engenharia Química.

E-mail's para contato: rafarocho2000@gmail.com ou maznar@feq.unicamp.br

RESUMO – Dados de sistemas de equilíbrios líquido-líquido ternários envolvendo líquido iônico prótico Butirato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAB) + álcool (metanol ou etanol) + acetato de propila a 25°C e pressão atmosférica foram determinados através de duas propriedades, densidade e índice de refração. Os resultados de Equilíbrio Líquido-Líquido mostraram uma pequena região de extração, na parte inferior do diagrama, sendo que o líquido iônico apresentou melhores resultados de extração do metanol do que etanol, com valores percentuais de até 96%. A qualidade da técnica experimental foi analisada através do cálculo da distância entre os pontos de mistura e sua respectiva linha de amarração.

1. INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos pertencem a uma classe de sais orgânicos que, de acordo com uma definição arbitrária, mas amplamente aceita, normalmente são líquidos a temperaturas abaixo de 100°C. São chamados também de solventes projetáveis, devido à enorme gama de possíveis combinações entre cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos. Nas últimas décadas esta nova classe de materiais vem atraindo a atenção de pesquisadores que estudam substitutos aos solventes tradicionais, para seu uso devido às suas potenciais aplicações e sua baixa pressão de vapor, segundo Álvarez *et al.* (2010) e Iglesias *et al.* (2010), o que minimiza emissões tóxicas ao meio ambiente.

Líquidos iônicos compostos pelo cátion imidazólio são os mais comumente estudados, porém, os líquidos iônicos próticos com base em alquilamônios começaram a se mostrar também atrativos. Líquidos iônicos próticos são formados pela transferência de próton entre uma mistura equimolar de um ácido de Brønsted e de uma base de Brønsted. A principal diferença entre líquidos iônicos próticos e outros líquidos iônicos é a presença de um próton permutável, podendo este produzir ligações de hidrogênio entre o ácido e a base. Autores como Bicak (2004), Cota *et al.* (2007), Álvarez *et al.* (2010) e Iglesias *et al.* (2010) comentam sua síntese simples e sua relevância em importantes processos.

Alguns exemplos do uso dos líquidos iônicos como nova classe de “solventes verdes”, segundo Wasserscheid e Keim, (2000) são: 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 líquidos iônicos possuem caráter não volátil à pressão

atmosférica; e processos onde sistemas aquosos não são possíveis ou mostram sérias desvantagens, pode-se aplicar um líquido iônico como meio polar alternativo a água.

Verificando a importância dos estudos envolvendo esta classe de materiais e devido a escassez de dados de Equilíbrio Líquido - Líquido envolvendo líquidos iônicos próticos, foram estudados os sistemas Butirato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAB) + metanol + acetato de propila e Butirato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAB) + etanol + acetato de propila a 25°C e pressão atmosférica, mapeando suas regiões bifásicas, limitadas por suas *tie lines*, a fim de verificar o uso deste líquido iônico no processo de separação de álcool em éster.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Propriedades, a 25°C, dos compostos utilizados neste trabalho são apresentadas na Tabela 1. O líquido iônico prótico, Butirato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAB) é formado pela base etanolamina e pelo ácido butírico e foi sintetizado em nosso laboratório, de acordo com metodologia segundo Bicak (2004), Cota *et al.* (2007) e Alvarez *et al.* (2010). Após 2 meses do líquido iônico sintetizado foi verificado teor de água próximo a 7%. Para analisar a quantidade de água foi utilizado titulador Karl Fischer volumétrico da Mettler Toledo, modelo DL 31. A fim de diminuir esta quantidade de água o líquido iônico foi purificado a vácuo por 6 horas. Esta operação garantiu teor de água inferior a 1%.

Tabela 1 - Propriedades dos componentes puros a 25°C

Componente	massa molar (g/mol)	Densidade		Índice de refração		Pureza	Fornecedor
		Exp	lit	exp	lit		
Etanolamina	61.08	1.012301	1.012700 ^a	1.4524	1.4525 ^a	99%	Sigma-Aldrich
Ácido Butírico	88.11	0.951644	0.952810 ^b	1.3962	1.3961 ^b	99%	Sigma-Aldrich
2-HEAB	149.20	1.072588	1.072580 ^c	1.4661		99%	Sigma-Aldrich
Metanol	32.04	0.786654	0.786710 ^d	1.3266		99%	Sigma-Aldrich
Etanol	46.07	0.785076	0.785261 ^d	1.3592		99%	Sigma-Aldrich
Acetato de Propila	102.13	0.882474	0.882610 ^e	1.3818		99%	Sigma-Aldrich

^a Murrleta-Guevara e Rodriguez (1984).

^b Bahadure *et al.*, (2013).

^c Pinto *et al.* (2013).

^d Alvarez *et al* (2011).

^e Alvarez (2010).

As propriedades utilizadas para determinar dados de equilíbrio de fases foram densidade, utilizando densímetro Anton Paar DMA- 5000 com precisão de $\pm 5 \times 10^{-6}$, e índice de refração, utilizando refratômetro digital Mettler Toledo RE 40D com precisão de $\pm 1 \times 10^{-4}$. Cada propriedade foi medida a cada ponto de névoa, para determinar as curvas de calibração e também em cada fase de cada *tie line*, ou linha de amarração, após as misturas atingirem equilíbrio. O método de ponto de névoa foi segundo Iglesias *et al.* (2007) e De Oliveira e Aznar (2011), utilizando células de equilíbrio encamisadas contendo mistura binária conhecida e gotejando lentamente o terceiro componente, até se obter névoa no sistema. Conhecendo a região de imiscibilidade foram determinados pontos de mistura, contendo os três componentes, sendo que cada ponto de mistura corresponde a uma *tie line*. Essa mistura conhecida foi pesada diretamente

dentro da célula de equilíbrio, com o auxílio da balança analítica da Shimadzu, modelo AX 200 e precisão de 0.001 g. Em seguida as células, contendo os três componentes, foram submetidas a forte agitação com auxílio de Vórtex Biomixer, modelo QL 901, a fim de quebrar a tensão superficial entre as fases que foram formadas logo após a pesagem. Quebrada a tensão superficial as misturas foram agitadas nas células por aproximadamente 8 horas, por agitadores magnéticos da Fisatom, modelo 752. Ao final das 8 horas de agitação as células permaneceram em repouso por 12 horas, para atingirem o equilíbrio termodinâmico. Ao atingirem o equilíbrio cada célula apresentou duas fases de aspectos translúcidos e límpidos. Foram coletadas amostras de aproximadamente 3 ml de cada fase para análises das propriedades, 2 ml para análise de densidade e 1 ml para análise de índice de refração. Em todas as etapas dos experimentos, tanto para pontos de névoa como para *tie lines*, as células estavam conectadas por banho termostático Tecnal TE-184, a fim de garantir o controle de temperatura, em 25°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Frações mássicas (w), densidades (ρ) e índices de refração (n_D) dos pontos de névoa determinados para fase rica em líquido iônico e rica em éster, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Fração mássica (w), densidade (ρ), índice de refração (n_D) para os pontos de névoa para os sistemas 2-HEAB (1) + Metanol (2) + Acetato de Propila (3) e 2-HEAB (1) + Etanol (2) + Acetato de Propila (3) a 25°C.

Metanol				Etanol			
w_1	w_2	P	n_D	w_1	w_2	ρ	n_D
0.8837	0.0000	1.057106	1.4563	0.8837	0.0000	1.057106	1.4563
0.7432	0.0956	1.014209	1.4358	0.8119	0.0538	1.031486	1.4463
0.6712	0.1281	0.996129	1.4278	0.6926	0.1170	0.997269	1.4331
0.6055	0.1500	0.980782	1.4206	0.6530	0.1326	0.987315	1.4293
0.5381	0.1679	0.965893	1.4141	0.5703	0.1538	0.968386	1.4216
0.3600	0.1751	0.931024	1.3994	0.5076	0.1674	0.954949	1.4156
0.2451	0.1550	0.911205	1.3943	0.4138	0.1725	0.936024	1.4083
0.0809	0.1030	0.886276	1.3911	0.3138	0.1708	0.918891	1.4006
0.0204	0.0602	0.879883	1.3830	0.2434	0.1581	0.906831	1.3966
0.0089	0.0000	0.882832	1.3819	0.1877	0.1495	0.897998	1.3924
				0.0785	0.1191	0.881993	1.3861
				0.0296	0.0789	0.877326	1.3829
				0.0089	0.0000	0.882832	1.3819

As curvas de calibração obtidas a partir dos dados da Tabela 2 são apresentadas nas Equações 1 e 2 para o sistema: 2-HEAB (1) + Metanol (2) + Acetato de Propila (3); e Equações 3 e 4 para o sistema: 2-HEAB (1) + Etanol (2) + Acetato de Propila (3), ambos a 25°C e pressão atmosférica. Os pontos de névoa, que delimitam as regiões homogênea da heterogênea, dos dois sistemas, são apresentados nas Figuras 1 e 2.

$$\rho = 0.881243 + (0.187868 \cdot w_1) - (0.092112 \cdot w_2) + (0.110743 \cdot w_1)^2 - (0.055861 \cdot w_1 \cdot w_2) \quad (1)$$

$$n_D = 1.381431 - (0.009438 \cdot w_1) + (0.071765 \cdot w_2) + (0.326660 \cdot w_1)^2 - (0.058766 \cdot w_1 \cdot w_2) \quad (2)$$

$$\rho = 0.880997 + (0.198846 \cdot w_1) - (0.117206 \cdot w_2) - (0.000697 \cdot w_1)^2 - (0.092918 \cdot w_1 \cdot w_2) \quad (3)$$

$$n_D = 1.381337 + (0.061670 \cdot w_1) - (0.000781 \cdot w_2) + (0.161074 \cdot w_1)^2 - (0.161074 \cdot w_1 \cdot w_2) \quad (4)$$

Os dados de ELL para os sistemas ternários contendo 2-HEAB (1) + Metanol (2) + Acetato de Propila (3) e 2-HEAB (1) + Etanol (2) + Acetato de Propila (3) a 25°C e pressão atmosférica, são apresentados na Tabela 3 e 4, respectivamente, juntamente com os coeficientes de distribuição (K) e os coeficientes de seletividade do solvente (S), determinados através das Equações 5 e 6.

$$K = \frac{w_2^{li}}{w_2^{es}} \quad (5)$$

$$S = \frac{\frac{w_2^{li}}{w_2^{es}}}{\frac{w_3^{li}}{w_3^{es}}} \quad (6)$$

Sendo w_2 e w_3 frações mássicas dos componentes 2 e 3, respectivamente e os sobrescritos li e es representam fase rica em líquido iônico e fase rica em éster, respectivamente.

Tabela 3 - Dados de ELL para o sistema 2-HEAB (1) + Metanol (2) + Acetato de Propila (3) a 25°C

Misturas		Fase rica em Éster				Fase rica em 2-HEAB				K	S
w_1	w_2	w_1	w_2	P	n_D	w_1	w_2	P	n_D		
0.4078	0.0249	0.0038	0.0014	0.88208	1.3813	0.8244	0.0395	1.03901	1.4471	29.051	212.440
0.4040	0.0356	0.0001	0.0046	0.88168	1.3811	0.8045	0.0610	1.03196	1.4444	13.265	98.200
0.3918	0.0546	0.0059	0.0110	0.88114	1.3807	0.7577	0.0864	1.01902	1.4379	7.886	49.749
0.3803	0.1047	0.0164	0.0222	0.88019	1.3800	0.6338	0.1501	0.98611	1.4235	6.771	30.131
0.3769	0.1330	0.0153	0.0248	0.88063	1.3798	0.5490	0.1669	0.96759	1.4150	6.733	22.744

Tabela 4 - Dados de ELL para o sistema 2-HEAB (1) + Etanol (2) + Acetato de Propila (3) a 25°C

Misturas		Fase rica em Éster				Fase rica em 2-HEAB				K	S
w_1	w_2	w_1	w_2	P	n_D	w_1	w_2	P	n_D		
0.3745	0.0289	0.0011	0.0039	0.88075	1.3814	0.7994	0.0458	1.03117	1.4457	11.704	75.244
0.3598	0.0452	0.0005	0.0091	0.87983	1.3813	0.7819	0.0656	1.02403	1.4433	7.170	46.554
0.3123	0.1052	0.0048	0.0374	0.87756	1.3816	0.6352	0.1470	0.98141	1.4271	3.933	17.296
0.3152	0.1282	0.0133	0.0470	0.87808	1.3821	0.5480	0.1669	0.96189	1.4191	3.552	11.707

Diagramas ternários apresentando curvas binodais e *tie lines* representam os dados experimentais de ELL, mostrados nas Figuras 1 e 2. Pode-se observar que a região de extração é pequena e se encontra na parte inferior do diagrama, tendo os conjuntos de líquido iônico e metanol ou etanol e acetato de propila e metanol ou etanol totalmente solúveis entre si. Interações moleculares, na fase líquida, normalmente dependem de dois efeitos: variação de forças intermoleculares, ao haver contato entre os componentes, e variações no empacotamento molecular por consequência de diferentes tamanhos e formatos das moléculas dos componentes.

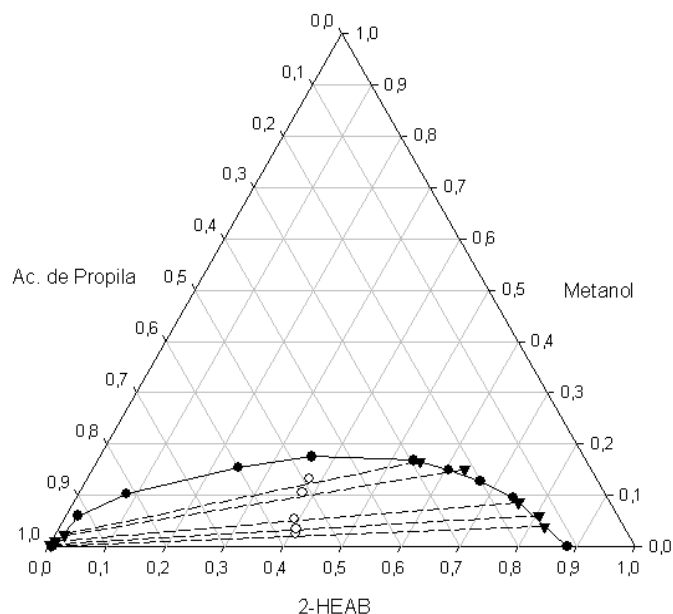


Figura 1 - Diagrama Ternário com Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido Líquido para o sistema: 2-HEAB (1) + Metanol (2) + Acetato de Propila (3). (●) pontos de névoa; (○) pontos centrais de mistura; (▼) frações mássicas dos componentes em equilíbrio.

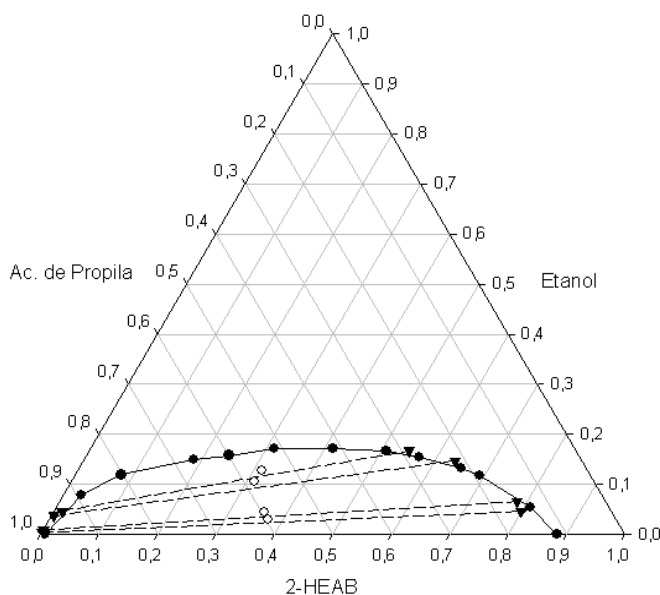


Figura 2 - Diagrama Ternário com dados Experimentais de Equilíbrio Líquido Líquido para o sistema: 2-HEAB (1) + Metanol (2) + Acetato de Propila (3). (●) pontos de névoa; (○) pontos centrais de mistura; (▼) frações mássicas dos componentes em equilíbrio.

Informações como inclinação das *tie lines* e seletividades, K e S respectivamente, que são apresentados nas Tabelas 3 e 4, e a distribuição do soluto na fase rica em líquido iônico e na fase rica em éster, podem indicar qual foi o soluto que melhor interagiu com o solvente. As maiores inclinações e coeficientes de seletividade podem ser observadas no sistema contendo metanol. Através da Figura 3 é claro perceber que ambos os alcoóis interagiram mais com o líquido iônico

do que com o éster, sendo que dentre os dois alcoóis estudados o metanol se distribuiu mais na fase iônica que o etanol

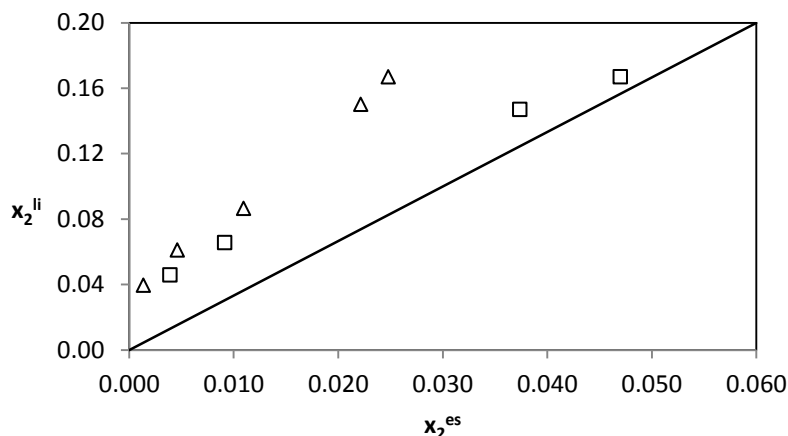


Figura 3. Distribuição dos álcoois entre as fases ricas em líquido iônico (2-HEAB) e éster (Acetato de Propila): metanol (Δ); etanol (\square).sendo os sistemas: 2-HEAB (1) + Metanol (2) + Acetato de Propila (3) e 2-HEAB (1) + Etanol (2) + Acetato de Propila (3).

A porcentagem de remoção, E , do soluto é dada pelas Equações 7 – 9. Os valores de E , para cada linha de amarração, são apresentados na Tabela 5 e na Figura 4.

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (7)$$

$$C_0 = \left(\frac{w_2}{w_2 + w_3} \right)_{\text{misturas}} \quad (8)$$

$$C_f = \left(\frac{w_2}{w_2 + w_3} \right)_{\text{es}} \quad (9)$$

Sendo C_0 e C_f as frações mássicas do álcool em éster na etapa de mistura e depois de ter obtido equilíbrio, respectivamente. Para os dois sistemas o percentual de extração foi acima de 74%, atingindo os maiores resultados de extração as misturas contendo metanol.

Tabela 5 -Frações mássicas de álcool em acetato de propila antes (C_0) e após (C_f) o equilíbrio e percentuais de extração em cada *tie line*.

2-HEAB + Metanol + Ac. Propila					2-HEAB + Etanol + Ac. de Propila				
Tie line	w_2^{mistura}	C_0	C_f	E	Tie line	w_2^{mistura}	C_0	C_f	E
1	0.0249	0.042	0.001	96.754	1	0.0289	0.046	0.004	91.513
2	0.0356	0.060	0.005	92.294	2	0.0452	0.071	0.009	87.056
3	0.0546	0.090	0.011	87.718	3	0.1052	0.153	0.038	75.440
4	0.1047	0.169	0.023	86.661	4	0.1282	0.187	0.048	74.563
5	0.1330	0.213	0.025	88.209					

Para verificar a qualidade dos dados foi observado se as *tie lines* passaram pelos pontos de mistura ao se aplicar uma equação algébrica que mede a distância entre a linha de amarração e o ponto central de mistura. A distância entre o ponto central e sua respectiva *tie line* é chamado de u , e foi obtido através das Equações 10 – 13. Nos trabalhos de De Oliveira e Aznar (2011) estas Equações também foram utilizadas para avaliar os dados experimentais.

$$a = x_2^{es} - x_2^{li} \quad (10)$$

$$b = x_1^{li} - x_1^{es} \quad (11)$$

$$c = x_1^{es} x_2^{li} - x_1^{li} x_2^{es} \quad (12)$$

$$u = \frac{|ax_1^{mistura} + bx_2^{mistura} + c|}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad (13)$$

Os sobrescritos *li* e *es* representam fase rica em líquido iônico e fase rica em éster, respectivamente e o subscrito 2 é referente ao componente 2 do sistema, o álcool. A Tabela 6 mostra os valores de u para cada linha de amarração. A média dos valores de u para o sistema contendo metanol foi menor que a média de u para o sistema com etanol: 0.006 e 0.011, respectivamente. Os valores de u aumentaram na medida em que as linhas de amarração se aproximavam da curva binodal.

Tabela 6 – Distância do ponto central de mistura de sua *tie line*, u , e parâmetros para Equação 10

2-HEAB + Metanol + Ac. Propila					2-HEAB + Etanol + Ac. de Propila				
Tie Line	a	b	C	u	Tie Line	a	b	c	u
1	-0.038	0.821	-0.001	0.005	1	-0.042	0.798	-0.003	0.005
2	-0.056	0.804	-0.004	0.003	2	-0.056	0.781	-0.007	0.010
3	-0.075	0.752	-0.008	0.005	3	-0.110	0.630	-0.023	0.014
4	-0.128	0.617	-0.012	0.007	4	-0.120	0.535	-0.024	0.013
5	-0.142	0.534	-0.011	0.012					

4. CONCLUSÕES

Através de medidas de densidade e índice de refração, diagramas de fases, indicando as regiões de miscibilidade e imiscibilidade, bem como as linhas que indicam as composições em cada fase em equilíbrio, foram determinados para os sistemas 2-HEAB + Metanol + Acetato de Propila e 2-HEAB + Etanol + Acetato de Propila a 25°C e pressão ambiente. A consistência dos dados foi verificada através da análise da distância entre a linha de amarração e seu ponto de mistura, onde os valores de u foram baixos. As linhas de amarração mostraram que metanol e etanol são mais solúveis na fase solvente, líquido iônico, do que na fase refinado, acetato de propila. Os dados experimentais de distribuição do soluto e coeficiente de seletividade mostraram maior interação entre metanol e 2-HEAB, porém o líquido iônico mostrou ser um meio eficaz no processo de extração dos dois álcoois, pois resultados entre 74 e 91% de extração foram observados para sistema contendo etanol e 88 a 96% de extração foram encontrados para sistemas contendo metanol.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (processo 2011-19736/1) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

6. REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion, *Fluid Phase Equilibria*, 299 (2010) 42-50.
- ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxyethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}. *J. Chem. Thermodynamics*, 43 (2011) 997-1010.
- BAHADUR, I., DEENADAYALU, N., NAIDOO, P., RAMJUGERNATH, D., Density, speed of sound, and refractive measurements for the binary systems (butanoic acid + propanoic acid, or 2-methyl-propanoic acid) at T=(293.15 to 313.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*, 57 (2013) 203 – 211.
- BICAK, N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammoniumformate. *J. Mol. Liq.*, 116 (2004) 37-44.
- COTA, I.; GONZALES-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA, F. New Short Aliphatic Chain Ionic Liquids: Synthesis, Physical Properties, and Catalytic Activity in Aldol Condensations. *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 12468-12477.
- DE OLIVEIRA, L. H., AZNAR, M. Liquid – Liquid Equilibria {1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate or 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate} + 4,6-Dimethyldibenzothiophene + Dodecane Systems at 298.2 K and 313.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 2005-2012.
- IGLESIAS, M., GONZALES-OLMOS, R., SALVATIERRA, D., RESA, J.M., Analysis of methanol extraction from aqueous solution by n-hexane: Equilibrium diagrams as a function of temperature. *Journal of Molecular Liquids*, 130 (2007) 52 – 58.
- IGLESIAS, M.; GONZALES-OLMOS, R.; COTA, I.; MEDINA, F. Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010), 802-808.
- MURRLETA-GUEVARA, F.; RODRIGUEZ, A. T. Liquid Density as a Function of Temperature of Five Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 29 (1984), 204–206.
- PINTO, R. R., AZNAR, M., MATTEDI, S., IGLESIAS, M. Propriedades Volumétricas de misturas binárias de três líquidos iônicos próticos + água a 25 E 50°C. VII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, nov. 2013.
- WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic liquids - new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39, p. 3772-3789. 2000.