



MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS COMPOSTOS POR LÍQUIDOS IÔNICOS

Palavras-Chave: LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS, MODELAGEM TERMODINÂMICA, SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS.

Autores/as:

FERNANDA SOSSAI ALTOÉ [UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a MARIANA CONCEIÇÃO DA COSTA (orientadora) [UNICAMP]

Dr. FILIPE HOBI BORDÓN SOSA (coorientador) [UNICAMP]

FERNANDA PALUETTO PELAQUIM (coorientador) [UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

Os líquidos iônicos próticos (LIPs), uma classe de líquidos iônicos (LIs), são sais líquidos em temperaturas abaixo de 100 °C, que apresentam estrutura iônico-covalente. São considerados solventes verdes, facilmente sintetizados por reação ácido-base, em que os grupos funcionais são incorporados covalentemente como parte da estrutura do íon, o que aumenta o interesse por este tipo de LI (DAVIS, 2004). Sua natureza implica em uma infinidade de solventes, visto que a combinação de diferentes cátions e ânions resulta em distintos LIPs, cujas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas de acordo com o interesse de aplicação (VEKARIYA, 2017; WELTON, 2018).

Dessa forma, é difícil encontrar literaturas que cubram abrangentemente o comportamento de fases de sistemas que envolvam LIs. Então, a modelagem termodinâmica ganha fundamental importância acerca destes solventes, sendo necessária para projetar processos de separação, aplicáveis em diversas áreas, como produtos químicos e biotecnologia, a partir de informações de equilíbrio líquido-líquido (ELL). Dos pontos de vista econômico, de segurança e de qualidade, é altamente interessante conhecer o comportamento dos processos. Todavia, a modelagem de ELL, LIs, é recente, sendo assim, esta pode ser melhor explorada, principalmente a de LIPs (HAGHTALAB, 2012).

Assim, o modelo termodinâmico NRTL (*non-random two-liquid*) se mostra promissor, uma vez que, para o seu funcionamento, é preciso apenas dos dados experimentais de equilíbrio de fases (composição de cada componente em cada fase e temperatura). Ainda, possui boa aplicabilidade em diversos tipos de sistema, como misturas parcialmente miscíveis, de não eletrólitos, de componentes polares e trabalha bem com sistemas fortemente não ideais, sendo amplamente utilizado para modelagens de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido (ALBUQUERQUE, 2015; SOSA, 2017).

Este trabalho teve como objetivo a modelagem termodinâmica do ELL de LIPs, de 15 líquidos iônicos próticos, sendo estes oriundos da reação ácido-base de 3 aminas (mono, di e trietanolamina) e 5 ácidos (fosfórico, sulfúrico, ácido cítrico, clorídrico e nítrico), com acetonitrila (ACN) e água, do trabalho proposto por CAMÊLO et al. (2019) para a avaliação da formação de sistemas bifásicos aquosos utilizados na pré purificação da genipina de jenipapo (*Genipa americana* L.).

METODOLOGIA:

O modelo NRTL, descrito pelas equações 1, 2 e 3, foi escolhido, pois pode ser aplicado a sistemas parcialmente miscíveis, trabalha com sistemas fortemente não ideais e representa bem o ELL de misturas de não eletrólitos, através do ajuste de três parâmetros: $g_{ij} - g_{ii}$; $g_{ji} - g_{jj}$; α_{ij} .

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_k \frac{G_{ki} w_k}{M_k}} + \sum_j \left[\frac{w_j G_{ji}}{M_j \sum_k \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right] \right] \quad (1)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{0ij} + A_{1ij} T}{T} \quad (2) \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3)$$

A_{0ij} e A_{1ij} são parâmetros energéticos característicos das interações i-j e o $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ está relacionado a não aleatoriedade da mistura, com valor variando comumente entre 0,2 e 0,47. Com isto, é encontrada o coeficiente de atividade da mistura (γ_i) (ALBUQUERQUE, 2015; SOSA, 2017).

Estas determinações foram feitas pela rotina computacional desenvolvida por Stragevitch e D'Ávila (1997), na linguagem computacional Fortran, TML-LLE 2.0, na qual, os criadores relacionam os dados experimentais com os parâmetros de interação binária através do método Simplex (e Simplex Modificado) e a Máxima Verossimilhança (NELDER, 1965).

Para um sistema ternário, a função objetivo (FO) minimizada pelo programa é a soma das subtrações das composições quadráticas, experimental e calculada, de cada componente em cada uma das fases, em termos matemáticos expressos pela Equação 4 (ALBUQUERQUE, 2015; SOSA, 2017):

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left(w_{ijk}^{I,exp} - w_{ijk}^{I,calc} \right)^2 + \left(w_{ijk}^{II,exp} - w_{ijk}^{II,calc} \right)^2 \quad (4)$$

Para a comparação das composições de cada fase e determinação da precisão do modelo proposto, é utilizado o *root-mean-square deviation* (RMSD), em português, desvio médio quadrático (δ_x), definido pela Equação 5 (SOSA, 2017):

$$\delta_x = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N \left(w_{ij}^{I,exp} - w_{ij}^{I,calc} \right)^2 + \left(w_{ij}^{II,exp} - w_{ij}^{II,calc} \right)^2}{2MN}} \quad (5)$$

Nas Equações 4 e 5, os sobrescritos *exp*, *calc*, *I* e *II* indicam as composições experimentais e calculados nas fases I e II, respectivamente. Ainda, D é a quantidade de conjunto de dados, M é o número de linhas de amarração e N o de componentes dos conjuntos. Por fim, w é a fração mássica dos componentes (SOSA, 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

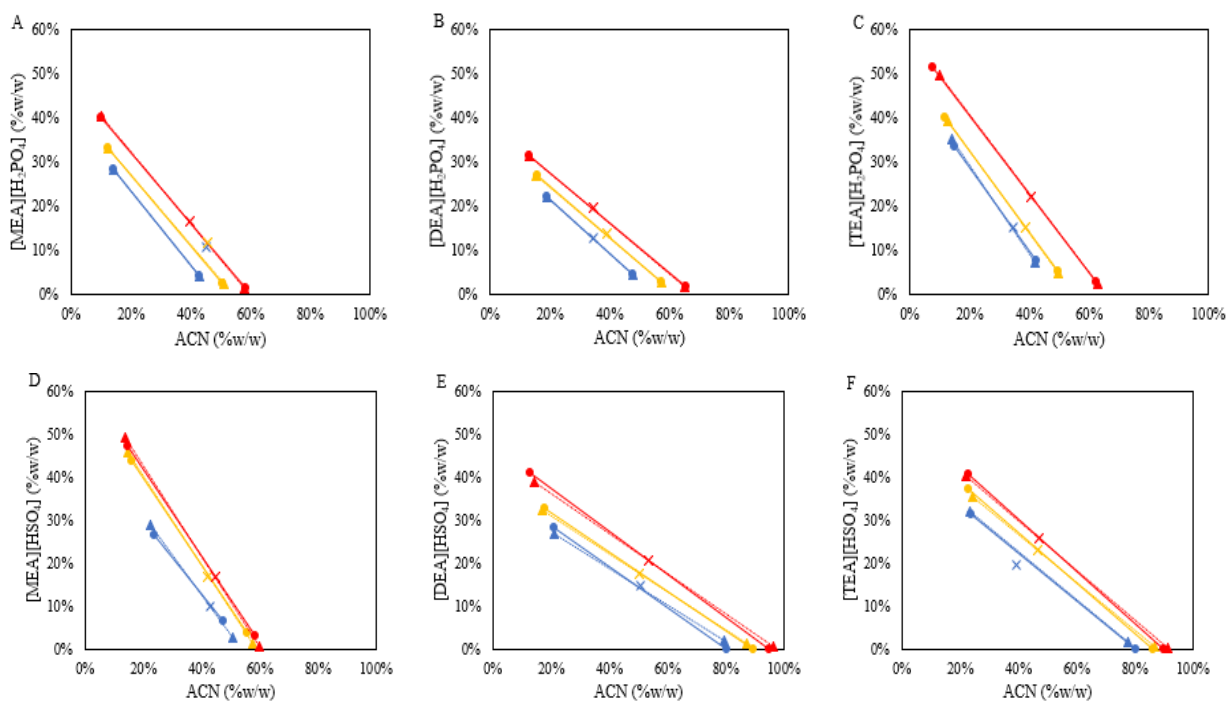
CAMÊLO et al. (2019), reportaram dados de ELL de um sistema aquoso bifásico formado por água, acetonitrila (ACN) e 15 líquidos iônicos próticos, sendo eles: dihidrogêniofosfato de monoetanolamônio [MEA][H₂PO₄], dihidrogêniofosfato de dietanolamônio [DEA][H₂PO₄], dihidrogêniofosfato de trietanolamônio [TEA][H₂PO₄], sulfato de hidrogênio de monoetanolamônio [MEA][HSO₄], sulfato de hidrogênio de dietanolamônio [DEA][HSO₄], sulfato de hidrogênio de trietanolamônio [TEA][HSO₄], dihidrogênicitrato de monoetanolamônio [MEA][H₂Cit], dihidrogênicitrato de dietanolamônio [DEA][H₂Cit], dihidrogênicitrato de trietanolamônio [TEA][H₂Cit], cloreto de monoetanolamônio [MEA][Cl], cloreto de dietanolamônio [DEA][Cl], cloreto de trietanolamônio [TEA][Cl], nitrato de monoetanolamônio [MEA][NO₃], nitrato de dietanolamônio [DEA][NO₃] e nitrato de trietanolamônio [TEA][NO₃].

Utilizando o programa desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila (1997), foram encontrados os parâmetros de interação binária do modelo NRTL, a 298,15 K, os sistemas aquosos de duas fases de LIPs, ACN e água, listados na Tabela 1, juntamente com seus respectivos RMSDs:

i/j	A_{0ij}/K	A_{0ji}/K	α_{0ij}	RMSD (%)	i/j	A_{0ij}/K	A_{0ji}/K	α_{0ij}	RMSD (%)
[MEA][H ₂ PO ₄] - ACN	371,11	2550,4	0,2000		[TEA][H ₂ Cit] - ACN	10,34	3000,0	0,2258	
[MEA][H ₂ PO ₄] - Água	-588,28	1456,8	0,3658	0,13	[TEA][H ₂ Cit] - Água	1473,7	929,44	0,4431	1,03
ACN - Água	425,79	621,73	0,4683		ACN - Água	726,7	601,11	0,4426	
[DEA][H ₂ PO ₄] - ACN	570,64	2006,3	0,2024		[MEA][Cl] - ACN	595,14	2565,0	0,2739	
[DEA][H ₂ PO ₄] - Água	-733,87	1573,2	0,4599	0,08	[MEA][Cl] - Água	-514,91	1007,3	0,4484	0,98
ACN - Água	613,49	603,28	0,4467		ACN - Água	879,92	716,05	0,4637	
[TEA][H ₂ PO ₄] - ACN	490,44	-709,53	0,2000		[DEA][Cl] - ACN	104,84	2633,0	0,2333	
[TEA][H ₂ PO ₄] - Água	-1559,5	-2114,7	0,3505	0,96	[DEA][Cl] - Água	-497,81	1321,3	0,2514	0,40
ACN - Água	-503,72	527,42	0,4504		ACN - Água	726,05	792,1	0,4415	
[MEA][HSO ₄] - ACN	21,969	2999,9	0,2007		[TEA][Cl] - ACN	200,00	2500,0	0,3483	
[MEA][HSO ₄] - Água	-271,79	980,61	0,4700	1,88	[TEA][Cl] - Água	-497,81	1321,3	0,3291	2,62
ACN - Água	264,24	581,12	0,4700		ACN - Água	726,05	792,1	0,4359	
[DEA][HSO ₄] - ACN	1394,2	2999,1	0,2001		[MEA][NO ₃] - ACN	-39,463	881,64	0,3755	
[DEA][HSO ₄] - Água	-1224,9	3000,0	0,4700	1,29	[MEA][NO ₃] - Água	2149,4	2944,6	0,3572	2,48
ACN - Água	602,4	151,06	0,4004		ACN - Água	762,37	771,71	0,4127	
[TEA][HSO ₄] - ACN	-1394,7	2823,2	0,2000		[DEA][NO ₃] - ACN	316,54	1344,6	0,4355	
[TEA][HSO ₄] - Água	-2650	-114,7	0,2590	1,22	[DEA][NO ₃] - Água	-983,61	2410,7	0,2032	2,94
ACN - Água	-265,83	101,43	0,4140		ACN - Água	667,51	612,35	0,4693	
[MEA][H ₂ Cit] - ACN	83,141	3000,0	0,2000		[TEA][NO ₃] - ACN	1,3687	6,203	0,4700	
[MEA][H ₂ Cit] - Água	1690,9	827,58	0,4700	1,24	[TEA][NO ₃] - Água	2551,7	-1990,1	0,2390	2,40
ACN - Água	992,02	654,16	0,4130		ACN - Água	566,51	868,1	0,4201	
[DEA][H ₂ Cit] - ACN	1,7838	3000,0	0,2000						
[DEA][H ₂ Cit] - Água	360,45	604,5	0,4700	2,03					
ACN - Água	710,32	769,17	0,4393						

Tabela 1 – Parâmetros do modelo NRTL ajustados para sistemas formados por LIP, ACN e Água. Fonte: a autora (2021).

Com os parâmetros, o programa calcula as composições de cada Tie-Line (linha de amarração), assim, a Figura 1 mostra os gráficos com as linhas de amarração experimentais (linhas tracejadas) e calculadas (linhas cheias), bem como a composição global da mistura (x) de cada sistema.



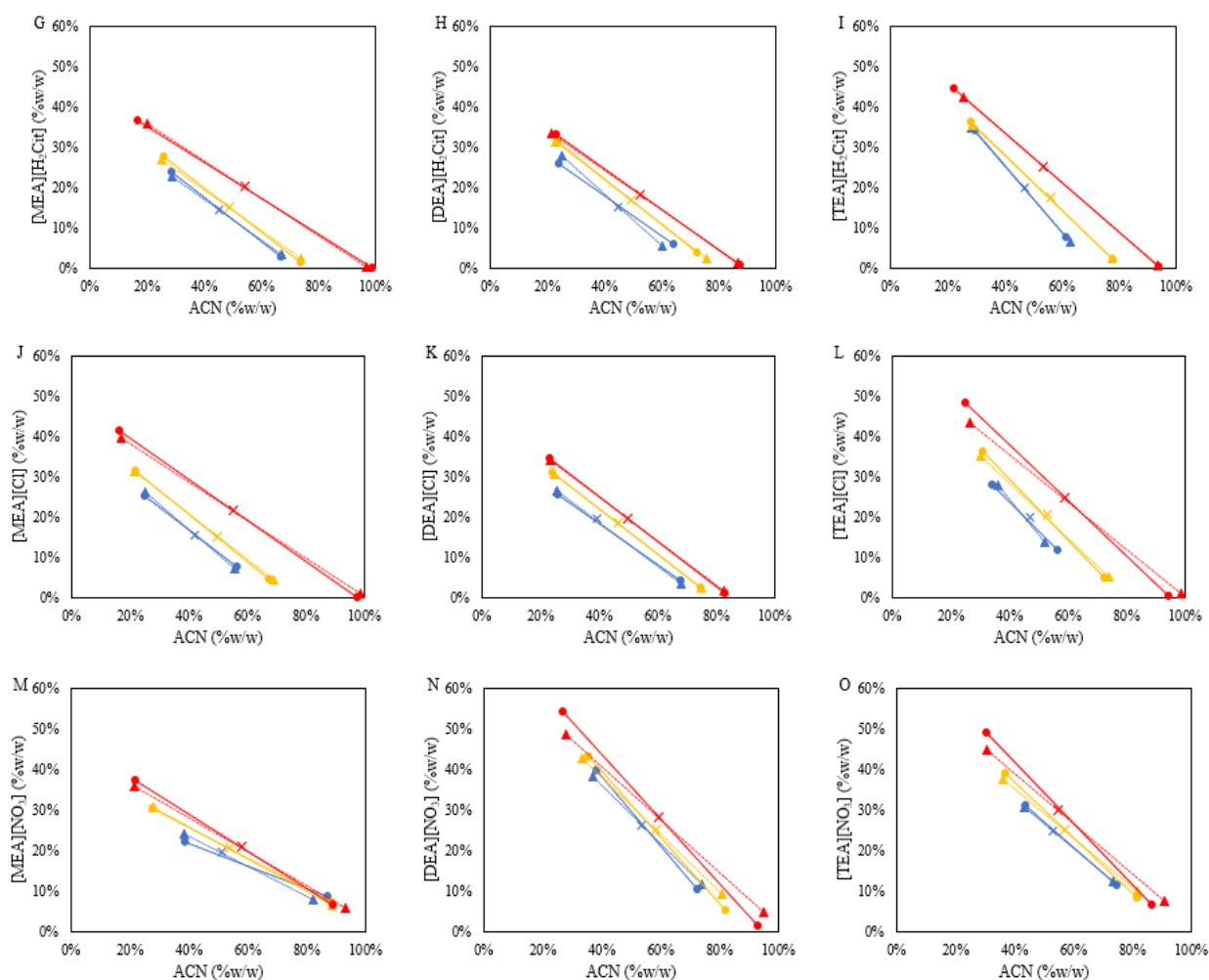


Figura 1 – Tie-Lines experimentais e obtidas pelo modelo NRTL para sistemas formados LIPs, ACN e Água. (-----) linhas de amarração obtidas experimentalmente (—) linhas de amarração calculadas. Fonte: a autora (2021).

Observando os RMSD da Tabela 1 e o ajuste dos dados calculados aos experimentais na Figura 1, nota-se que o NRTL descreve satisfatoriamente os dados experimentais, sendo 0,08 % o menor RMSD, para [MEA][H₂PO₄], e 2,94 % maior, para [DEA][NO₃]. Os LIPs fosfóricos apresentaram os menores RMSD. Pelos resultados bem ajustados das linhas de amarração, conclui-se que o NRTL conseguiu representar de forma eficaz o comportamento dos sistemas e que a rotina computacional escolhida é adequada para tal propósito.

Apesar de 5 dos 15 LIPs mostrarem erros maiores do que os 2 % adequados, de acordo com a literatura (SOSA, 2017), os gráficos H, L, M, N e O da Figura 1 exibem boa proximidade entre as linhas experimentais e calculadas. Destes 5, ressaltam-se os nitratos, pois nenhum resultou em RMSD < 2 %. Comparando A_{0ij} e A_{1ij} para um mesmo cátion, nota-se a discrepância dos parâmetros dos LIPs nitratos para os demais, tanto na interação LIP-ACN quanto na LIP-água. Ambas as observações podem ser explicadas pela estrutura do ácido, já que, antes mesmo de reagir, apresenta carga positiva no nitrogênio e negativa no oxigênio, caracterizando suas espécies como eletrólitos. De acordo com ALBUQUERQUE, (2015), o NRTL descreve bem espécies não eletrólitas, portanto, este pode ser um motivo para tal. De fato, literaturas como WANG et al. (2016), que realizam modelagens com ácido nítrico, usam eNRTL (electrolyte-NRTL model) para descrevê-los.

Para os outros casos nos quais o RMSD > 2 %, ou seja, [DEA][H₂Cit] (2,03 %) e [TEA][Cl] (2,62%), não foi encontrado um motivo específico que justifique estes valores, porém, isto pode estar associado ao desenvolvimento do programa utilizado. Nele, os cálculos não são diretamente interativos, sendo necessário que o usuário coloque manualmente os valores dos parâmetros para se obter um novo ajuste. Isto possui um erro agregado, fazendo com que exista um envelope de pontos de minimização do erro. Portanto, os resultados mostrados não são únicos, podendo haver outro conjunto de parâmetros que resulte em um ajuste melhor.

Analisando resultados de forma geral, não foi possível encontrar um padrão de influência, do cátion ou do ânion, nos parâmetros do NRTL, indicando que estes podem variar com a formação do LI. Porém, destaca-se a importância da modelagem para a simulação de processos, já que a compreensão comportamental do sistema impacta nos gastos de tempo e dinheiro e pode melhorar a qualidade do produto de interesse.

CONCLUSÕES:

Visto que o estudo de ELL de sistemas diversos é de grande interesse da comunidade científica e industrial, e que há uma lacuna de dados com relação aos LIPs, o presente trabalho utilizou o programa desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila (1997) (TML-LLE 2.0), para realizar a modelagem termodinâmica (NRTL) dos dados de ELL reportados por CAMÊLO et al. (2019). Concluiu-se que o NRTL é um bom modelo para os LIPs estudados e que a rotina computacional é adequada para tal propósito. Para os LIPs eletrólitos, a modelagem por NRTL não é a mais precisa, todavia, descreveu de forma satisfatória os dados apresentados. Portanto, ao começar uma modelagem de líquidos iônicos do zero, sem noção prévia dos resultados, é provável que o NRTL seja uma boa escolha como ponto de partida.

Destaca-se que informações sobre o comportamento termodinâmico de líquidos iônicos práticos, escassas na literatura, são fundamentais para a construção de uma base de dados científicos cada vez mais abrangentes, bem como para prever e estudar a possibilidade da utilização destes sais em vários processos e com múltiplas finalidades, como a partição da lignina, por exemplo, levando a uma redução de custos e de tempo investido.

BIBLIOGRAFIA

- ALBUQUERQUE, A. A.; **Processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres** (2015).
- CAMÊLO, L. C. A.; SANTOS, G. S. D.; SOUZA, R. L.; SOARES, C. M. F.; PEREIRA, J. F. B.; LIMA, Á. S., **Protic ionic liquids as constituent of aqueous two-phase system based on acetonitrile: Synthesis, phase diagrams and genipin pre-purification, Fluid Phase Equilibria** (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112425>.
- DAVIS, J. H. **Task-specific ionic liquids**. *Chemistry Letters*, v. 33, p. 1072–1077, 2004.
- HAGHTALAB, A.; PARAJ, A. **Computation of liquid–liquid equilibrium of organic-ionic liquid systems using NRTL**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 171, p 43-49, 2012.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. **Simplex Method for Function Minimization**. *Comput. J.* 1965, 7, 308-313.
- SOSA, F. H. B.; SAMPAIO, D. A.; FARIAS, F. O.; BONASSOLI, A. B. G.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R., **Measurement and correlation of phase equilibria in aqueous two-phase systems containing polyethyleneglycol (2000, 4000, and 6000) and sulfate salts (manganese sulfate and copper sulfate) at different temperatures (298.15, 318.15, and 338.15 K)**, *Fluid Phase Equilibria* (2017), doi: 10.1016/j.fluid.2017.06.009.
- STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. **Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, p. 41-52, 1997.
- VEKARIYA, R. L. **A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 227, p. 44–60, 2017.
- WANG, M.; GORENSEK, M. B.; CHEN, C., **Thermodynamic representation of aqueous sodium nitrate and nitric acid solution with electrolyte NRTL model** (2016), doi: 10.1016/j.fluid.2015.04.015.
- WELTON, T. **Ionic liquids: a brief history**. *Biophysical Reviews*, v. 10, p. 691–706, 2018.