



GABRIEL PEREIRA OLIVEIRA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR EM SISTEMAS CONTENDO
LÍQUIDOS IÔNICOS: UM ESTUDO COMPARATIVO
UTILIZANDO PC-SAFT**



GABRIEL PEREIRA OLIVEIRA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR EM SISTEMAS CONTENDO
LÍQUIDOS IÔNICOS: UM ESTUDO COMPARATIVO
UTILIZANDO PC-SAFT**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Daltro de Freitas

São Luís
2021

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Pereira Oliveira, Gabriel.

Equilíbrio Líquido Vapor em Sistemas Contendo Líquidos
Iônicos: Um Estudo Comparativo Utilizando PC-SAFT /
Gabriel Pereira Oliveira. - 2021.

68 f.

Orientador(a): Antonio Carlos Daltro de Freitas.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

1. Equação de Estado PC-SAFT. 2. Líquidos Iônicos. 3.
Sistemas Binários. 4. Software PE-2000. I. Daltro de
Freitas, Antonio Carlos. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. VALTER NUNES TRINDADE JUNIOR
DEEQ/CCET/UFMA

16 de Abril de 2021

DADOS CURRICULARES**Gabriel Pereira Oliveira**

NASCIMENTO 15/10/1995 – SÃO LUÍS / MA

FILIAÇÃO Claudio Jorge Silva Oliveira
Clenilma de Cassia Pereira

2013/2021 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, razão de tudo e todos nós.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas, pela oportunidade a mim confiada, paciência, força, apoio, dedicação, disponibilidade e conhecimento.

A meus pais, Claudio Jorge Silva Oliveira e a minha mãe de criação Cleonice Dos Santos Ribeiro, os quais sempre cuidaram de mim, me amaram e educaram, pela paciência, dedicação e que sempre estiveram ao meu lado sob todas as circunstâncias, me incentivaram e pela força, fatores preponderantes no meu desenvolvimento intelecto-pessoal.

Aos meus irmãos, que sempre estiveram presentes, dedicando e apoiando em todas as circunstâncias.

Aos meus outros familiares, os quais sempre estiveram ao meu lado, contribuindo e se dedicando em todas as circunstâncias.

Ao quadro de professores do COEQ e do IFMA, os quais sempre se dedicaram em ministrar as disciplinas e no meu desenvolvimento na área a fim.

Aos amigos Diego Fernandes, Marcos Leite, Jair Francisco, Wislei Magno, Licurgo Mattos, Manoel Araújo Filho, Ana Clara Nunes, Dona Joana e outros pelo convívio, dedicação e força em meu desenvolvimento.

OLIVEIRA, G. P. EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR EM SISTEMAS CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS: UM ESTUDO COMPARATIVO UTILIZANDO PC-SAFT. 2021.

68 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

RESUMO

A modelagem e determinação de propriedades termodinâmica envolvendo equilíbrio de fases em sistemas que contém macromoléculas e apresentam associação tem se tornando um grande desafio para a indústria química. Principalmente, quando envolve os Líquidos Iônicos (LI). Os LI geralmente são associados a processos de separação sendo usados como solventes menos tóxicos e sustentáveis, inerentes as suas características intrínsecas. Então, diversas aplicações em larga escala desses compostos surgem a cada dia. Utilizando a Equação de Estado PC-SAFT (*Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory*), o presente trabalho objetiva demonstrar e avaliar a viabilidade técnica de uso do modelo PC-SAFT na simulação termodinâmica de sistemas binários compostos por CO₂ e LI em condições de altas pressões. Serão avaliados seis (06) sistemas binários que envolvem diferentes LIs e Dióxido de Carbono (CO₂) em estado de equilíbrio Líquido-Vapor, em condições variáveis de temperatura e pressão. Será ainda realizada uma comparação de desempenho entre a equação PC-SAFT e a equação de estado cúbica de PENG-ROBINSON combinada com a regra de mistura de Stryjek-Vera. Por se tratar de um estudo computacional, os dados experimentais foram retirados de outros trabalhos encontrados na literatura, assim como os parâmetros dos componentes puros, necessários para representação termodinâmica dos sistemas. Os parâmetros ótimos de interação binária foram estimados pelo ajuste baseados em dados experimentais, por meio da minimização de uma função objetivo, baseada na composição da fase líquida, utilizando o software livre PE-2000. Através da comparação dos dados experimentais e dos resultados obtidos das Equações de Estado Cúbicas com os resultados oriundos da equação PC-SAFT, pode-se analisar o desempenho desta última, bem como sua viabilidade em estudos futuros. Em termos gerais, os desvios médios totais para a PC-SAFT e EoS PR+STV foram, respectivamente, de 8,0882 % e 8,3264 % para todo o estudo, demonstrando que a PC-SAFT apresentou, embora de modo sutil, menores desvios em comparação à equação cúbica PR+STV.

Palavras-Chave: Líquidos Iônicos, Equação de Estado PC-SAFT, Software PE-2000, Sistemas Binários.

OLIVEIRA, G. P. LIQUID VAPOR EQUILIBRIUM IN SYSTEMS WITH IONIC LIQUIDS: A COMPARATIVE STUDY USING PC-SAFT EQUATION OF STATE.

2021. 68 f. (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

ABSTRACT

Nowadays, the modeling and determination of thermodynamic properties involving phase equilibrium for systems containing macromolecules becomes a major challenge for chemical industry. Especially, when it involves Ionic Liquids (IL). ILs are generally associated with separation processes and are used as less toxic and sustainable solvents, inherent to their intrinsic characteristics. The present work aims to demonstrate and evaluate the technical feasibility of using the PC-SAFT model in the thermodynamic simulation of binary systems composed of CO₂ and LI under high pressure conditions. Six (06) binary systems involving different LIs and Carbon Dioxide (CO₂) in a liquid-vapor equilibrium state will be evaluated, under varying conditions of temperature and pressure. For this we used the PC-SAFT (Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory) Equation of state (EoS), and conventional cubic equations of state (EoS) to make a comparison. This work has a computational characteristic and the experimental data were taken from other works found in the literature and these data was used to perform the calculations for IL+CO₂ systems using PC-SAFT and the cubic EoS. The optimum parameters of binary interaction parameters were estimated by the adjustment based on experimental data minimizing an objective function in molar compositions of liquid and vapor phase, through the use of free software Phase Equilibrium 2000 (PE-2000). By comparing the experimental data and the results obtained from the Cubic Equations of State with the results from the PC-SAFT equation, one can analyze the performance of the latter, as well as its feasibility in future studies. In general terms, the total average deviations for PC-SAFT and EoS PR + STV were, respectively, 8.0882% and 8.3264% for the entire study, demonstrating that PC-SAFT presented, although in a subtle way, smaller deviations compared to the cubic equation PR + STV.

Keywords: Ionic Liquids, PC-SAFT Equation of State, PE-2000 Software, Binary Systems.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1– Estruturas de Líquidos Iônicos. | 4 |
| Figura 2– Estruturas de cátions em LI (R, R_1, R_2, R_3 e $R_4 =$ cadeias alquílicas)..... | 6 |
| Figura 3– Estruturas dos cátions mais utilizados na síntese de LI..... | 10 |
| Figura 4 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 1 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{NO}_3]$) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K. | 39 |
| Figura 5 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 2 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{PF}_6]$) com os dados retirados de Blanchard, Brenecke, Gu (2001)) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e (c) 333,15 K..... | 40 |
| Figura 6 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 3 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{PF}_6]$) com os dados retirados de Liu et al. (2003)) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K..... | 41 |
| Figura 7 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 4 ($\text{CO}_2 + [\text{C}_6\text{min}][\text{Br}]$) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K e (b) 333,15 K. | 42 |
| Figura 8 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 5 ($\text{CO}_2 + [\text{Emin}][\text{TF}_2\text{N}]$) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 298,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K. | 43 |
| Figura 9 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 6 ($\text{CO}_2 + [\text{Omin}][\text{BF}_4]$) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K. | 44 |
| Figura 10 – (a) Comparação entre os dados experimentais e preditos de fração molar de dióxido de carbono para os sistemas binários avaliados - fase líquida (PC-SAFT). (b) Comparação entre os dados experimentais e preditos de fração molar de dióxido de carbono par os sistemas binários avaliados - fase líquida (PR+STV). | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Nome e abreviação dos ânions presentes em LI. | 11 |
| Tabela 2: Constantes Universais a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} e b_{0i} , b_{1i} , b_{2i} | 26 |
| Tabela 3: Propriedades Críticas e Estruturais dos LI e Dióxido de Carbono. | 30 |
| Tabela 4: Parâmetros da Equação de Estado PC-SAFT para cada componente puro. | 31 |
| Tabela 5: Características físicas dos sistemas binários em estudo. | 33 |
| Tabela 6: Parâmetros ajustáveis de cada EoS bem como os Desvios Médios Absolutos. | 37 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------------------------|---|
| [C ₆ min][Br] | 1-n-hexil-3-metil-brometo de imidazólio |
| [Bmin][NO ₃] | 1-n-butyl-3-methylimidazolium nitrate |
| [Bmin][PF ₆] | 1-n-butyl-3-metilimidazólio hexafluorofosfato |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| ELL | Equilíbrio Líquido Líquido |
| ELV | Equilíbrio Líquido Vapor |
| [Emin][TF ₂ N] | 1-metil-3-etilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida |
| EoS | Equação de Estado |
| LI | líquidos Iônicos |
| MOFs | Estruturas Metalorgânicas |
| [Omin][BF ₄] | 1-n-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate |
| PE-2000 | Phase Equilibrium 2000 |
| PC-SAFT | Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory |
| PR | Peng-Robinson |
| PR+STV | Peng-Robinson associada com a regra de mistura Stryjek-Vera |
| PU | Poliureia |
| SAFT | Statistical Association Fluid Theory |
| STV | Regra de mistura Stryjek-Vera |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------------|--|
| A | energia de Helmholtz do sistema (J) |
| A^I | energia de Helmholtz de um gás ideal (J) |
| A^{res} | energia residual de Helmholtz (J) |
| \tilde{a}^{res} | propriedade residual adimensional |
| \tilde{a}^{hc} | contribuição da cadeia rígida molecular adimensional |
| \tilde{a}^{disp} | contribuição dispersiva adimensional |
| \tilde{a}^{assoc} | associação entre as moléculas adimensional |
| N | constante de Avogadro (mol^{-1}) |
| k | constante de Boltzmann (J/K) |
| T | Temperatura Absoluta (K) |
| \tilde{a}^{hs} | contribuição da esfera rígida à energia residual de Helmholtz adimensional |
| x_i | fração molar do componente i no sistema; |
| m_i | número de segmentos que compõe a cadeia; |
| g_{ii}^{hs} | distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente i . |
| \bar{m} | média ponderada dos segmentos de cada tipo de molécula |
| ρ | densidade molar do sistema (mol/cm^3) |
| d_i | diâmetro entre as colisões efetiva dos segmentos esféricos (Å) |
| $u(r)$ | potencial de interação entre segmentos |
| σ | diâmetro dos segmentos (Å) |
| r | distância entre os segmentos |
| A^{pert} | Energia das forças de atração considerando o corpo da estrutura molecular (J) |
| Z | representa o fator de compressibilidade |
| σ_{ij} | correlação para a pressão de vapor para o composto i puro |
| ε_{ij} | correlação para o volume do líquido para o composto i puro |
| k_{ij} | parâmetro de interação binária da regra de mistura quadrática |
| M_i | número de sítios do componente i |
| X^{Ai} | fração molar do componente i não ligadas ao sítio A |
| ρ_j | densidade molar do componente j (mol/cm^3) |
| \sum_{B_j} | somatório sobre todos os sítios na molécula j |
| \sum_J | somatório sobre todos os componentes presentes na mistura. |
| Δ^{AiBj} | força de associação entre dois sítios |

| | |
|----------------------|--|
| $\epsilon^{A_i B_j}$ | energia de associação |
| $k^{A_i B_j}$ | volume efetivo de associação |
| P | pressão (bar) |
| V | volume molar (cm ³ /mol) |
| $\alpha(T)$ | parâmetro dependente da temperatura |
| b | co-volume (cm ³ /mol) |
| R | constante dos gases perfeitos (bar.cm ³ /mol.K) |
| T_c | temperatura crítica (K) |
| P_c | pressão crítica (bar) |
| ω | fator acêntrico |
| k_{ij}^{SV} | parâmetro de interação binária da regra de Stryjek-Vera |
| l_{ij} | parâmetro de interação binária da regra de Stryjek-Vera |
| λ_{ij}^{SV} | parâmetro de interação binária da regra de Stryjek-Vera |
| $\%AARD$ | desvio absoluto médio relativo |
| $\%AAD$ | desvio absoluto médio |
| m | número de segmentos formadores da cadeia |
| ϵ/k_B | segmento de energia (K) |
| ϵ_{AB}/k_B | energia de associação (K) |
| K_A | volume efetivo de associação |

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO | I |
| DADOS CURRICULARES | III |
| AGRADECIMENTOS | IV |
| RESUMO | V |
| ABSTRACT | VI |
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE TABELAS | VIII |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 Objetivo Geral | 3 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 3 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 4 |
| 3.1 Líquidos Iônicos..... | 4 |
| 3.1.1 Histórico dos Líquidos Iônicos | 5 |
| 3.1.2 Propriedades Físico-Químicas | 8 |
| 3.1.3 Síntese | 9 |
| 3.1.3.1 Cátions | 10 |
| 3.1.3.2 Ânions | 11 |
| 3.1.4 Aplicações..... | 12 |
| 3.1.5 Impactos Ambientais..... | 14 |
| 3.2 Relação dos Líquidos Iônicos com dióxido de Carbono (CO ₂)..... | 16 |
| 3.2.1 Dióxido de Carbono e Líquidos Iônicos em sistemas ternários..... | 17 |
| 3.3 Equilíbrio de fases..... | 18 |
| 3.3.1 Equilíbrio Líquido-Líquido..... | 18 |
| 3.3.2 Equilíbrio Líquido-Vapor a baixas pressões | 19 |
| 3.3.2 Equilíbrio Líquido-Vapor a altas pressões | 19 |
| 3.4 Modelagem matemática | 20 |
| 3.5 Equacionamento..... | 21 |
| 3.5.1 Equação de Estado SAFT (<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>)..... | 21 |
| 3.5.2 Equação de Estado PC-SAFT(<i>Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory</i>). 24 | |
| 3.5.3 Equação Peng-Robinson (PR)..... | 28 |
| 3.5.4 Regra de Mistura Stryjek-Vera (STV) | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 3.6 Propriedades Termodinâmicas dos LI..... | 29 |
| 3.7. Parâmetros da Equação de Estado PC-SAFT | 31 |
| 4. METODOLOGIA | 32 |
| 4.1 Dados Experimentais dos Sistemas Binários obtidos da Literatura..... | 32 |
| 4.2 PE-2000..... | 34 |
| 4.3 Avaliação dos Resultados | 35 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |
| 5.1. Resultados obtidos com a Simulação usando ambos Modelos Termodinâmicos | 36 |
| 6. CONCLUSÃO | 46 |
| REFERÊNCIAS..... | 48 |

1 INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos (LI) são sais orgânicos de característica polar que, à temperatura ambiente, estão no estado físico de agregação líquido, em que sua estrutura molecular é composta de duas partes: um ânion orgânico ou inorgânico e um grande e assimétrico cátion orgânico. Dispõe de grande estabilidade térmica, pois é estável a uma ampla faixa de temperatura e é pouco volátil, devido a sua baixa pressão de vapor, o que confere o seu estado líquido à temperatura ambiente (LI et al., 2019).

Devido a essas características, os líquidos iônicos veem sendo apontados como compostos alternativos frente a compostos orgânicos voláteis em processos sustentáveis devido a comportamentos físicos e químicos interessantes. Dentre as suas mais comuns aplicações presentes na literatura está no processo de extração gás-líquido. Como, por exemplo, a separação seletiva do dióxido de carbono (CO_2) (LIU et al., 2016).

O dióxido de carbono (CO_2) também tem se apresentado como ótima fonte de pesquisa devido a sua baixa toxicidade ao meio ambiente, seu baixo poder de inflamabilidade, fácil acessibilidade e propriedades físicas moldáveis, as quais são funções sensíveis à temperatura e pressão, bem como, a necessidade de controle desse gás em emissões visando a minimização de efeitos de poluição atmosférica (LEMUS et al., 2018).

O gás dióxido de carbono apresenta elevada solubilidade em líquidos iônicos, entretanto, o inverso não ocorre na fase do CO_2 puro. Consequentemente, estes não apresentam miscibilidade total, mesmo a pressões extremas, o que os leva a tornar-se um vantajoso meio de reações bifásicas. Além disso, o CO_2 comprimido pode tornar gases reativos (H_2 e O_2) ainda mais solúveis em LI's, e até reduzir, de forma drástica, o ponto de fusão de muitos sólidos iônicos, podendo chegar até a $100\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo dos pontos de fusão em relação aos de elevada pureza (FREITAS et al., 2013).

Com o desenvolvimento, aprimoramento e uso de processos visando a sua melhora, bem como o aumento de sua eficiência, a simulação do comportamento de fases dos Sistemas envolvendo Líquidos Iônicos faz-se necessário. Devido a elevada complexidade de tais Sistemas, recorreu-se a modelos mais precisos e, consequentemente, mais robustos, os quais apresentam complicada solução numérica e elevado esforço computacional, como as de origem da família SAFT (PC-SAFT, SAFT, SAFT-VR e outras). Contudo, para este trabalho faz-se necessário o uso da equação PC-SAFT (PERTURBED-CHAIN STATISTICAL ASSOCIATION FLUID THEORY) (GROSS e SADOWSKI, 2001), pois as equações de estado cúbicas apresentam limitações na descrição do comportamento de fase em sistemas

envolvendo LI, principalmente em faixas próximas às condições críticas, sendo isso devido a erros matemáticos do próprio modelo (CHEN; MUTELET; JAUBERT, 2012).

Devido às características apresentadas, o presente trabalho centra-se em avaliar o modelo PC-SAFT com a finalidade de descrever o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias envolvendo líquidos iônicos e dióxido de carbono e comparar os resultados obtidos com os resultados de modelos que utilizem as equações de estado cúbicas convencionais. Para isso será utilizado o software livre *Phase Equilibrium 2000* (PE-2000). Com a realização desse trabalho espera-se contribuir com uma maior elucidação do comportamento da equação PC-SAFT na descrição do equilíbrio líquido vapor dos sistemas estudados, bem como uma melhor caracterização do avanço numérico observado devido ao uso dessa equação de estado.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho avaliará a versatilidade do Modelo Termodinâmico PC-SAFT em descrever equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias envolvendo Líquidos Iônicos e Dióxido de Carbono em condições de elevadas pressões (abaixo das condições críticas), bem como comparar a capacidade preditiva de tal Equação com a do Modelo Cúbico Peng-Robinson (PR) com regra de mistura Stryjek-Vera. Assim, espera-se contribuir com uma maior elucidação no comportamento de equilíbrio de fases de sistemas complexos, avaliar a capacidade da equação PC-SAFT na descrição de sistemas estudados, e uma melhor caracterização do avanço numérico observado devido ao uso desse Modelo em comparação aos modelos cúbicos convencionais.

2.1 Objetivo Geral

Modelar o Equilíbrio Líquido-Vapor de sistemas binários compostos por Líquidos Iônicos (LI) e dióxido de carbono (CO₂), utilizando a equação de estado PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory) através do software livre *Phase Equilibrium 2000* (PE-2000).

2.2 Objetivos Específicos

- Simular os sistemas binários compostos por CO₂ e LI em faixas abaixo das condições críticas (elevadas pressões);
- Verificar a capacidade preditiva da equação de estado PC-SAFT na representação de comportamentos de sistemas em comparação a dados experimentais;
- Otimizar os parâmetros de iteração binária para misturas selecionadas.
- Comparar a simulação obtida através da equação de estado PC-SAFT com outros modelos que utilizam as equações de estado cúbicas;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

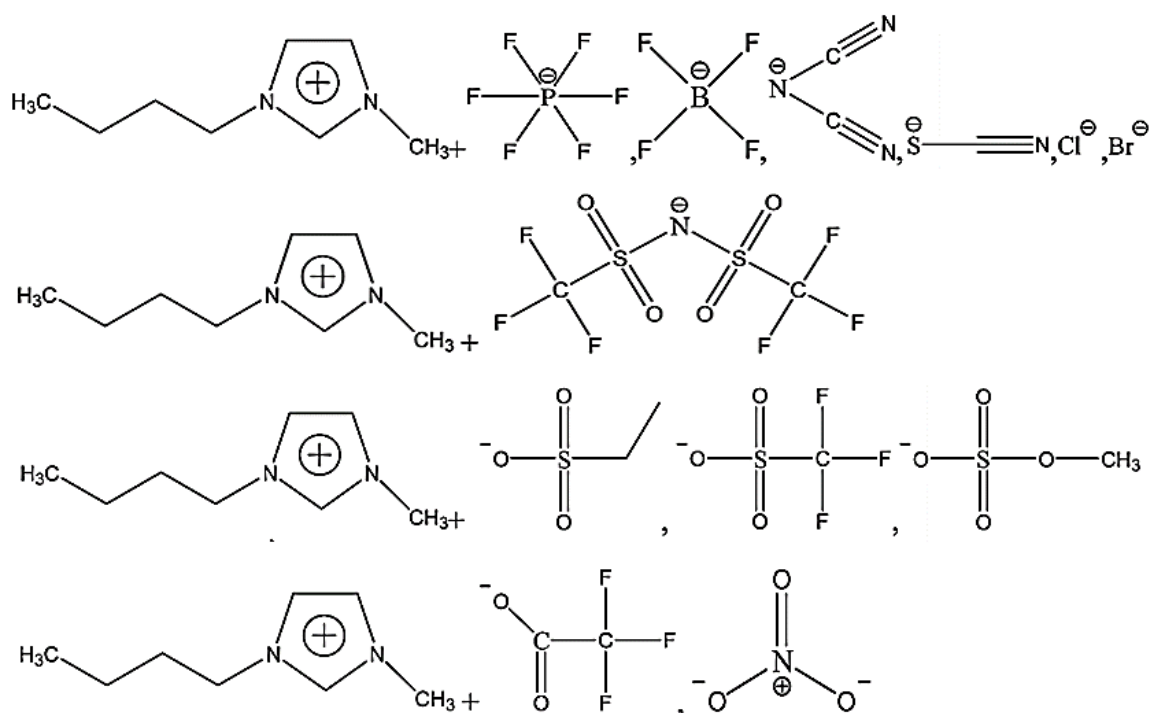
3.1 Líquidos Iônicos

Os líquidos Iônicos (LI) são sais líquidos à temperatura ambiente. São constituídos por um grupo orgânico catiônico relativamente grande e por um grupo aniônico, orgânico ou não, de tamanho pequeno. Além disso, estes costumam ser confundidos com sais fundidos, contudo diferem dos sais inorgânicos por apresentarem uma interação interiônica fraca, resultando em uma baixa energia do retículo cristalino e baixa temperatura de fusão (LI et al., 2019).

Em relação à estrutura iônica, os cátions apresentam uma estrutura assimétrica com átomos de carbono e tamanho relativamente superior aos ânions, como apresentado na Figura 1. Por conseguinte, esta assimetria dificulta a organização de uma rede compacta de baixa entropia, geralmente tais compostos exibem temperaturas de fusão inferior a 100 °C e apresentam estabilidade no estado líquido numa ampla faixa de temperatura (em torno de 300 °C) (LEI et al., 2017).

Segundo Nascimento (2017) a composição e propriedades dos LI dependem da união do cátion e ânion, onde estima-se a existência de mais de 10^{18} Líquidos Iônicos e Misturas.

Figura 1– Estruturas de Líquidos Iônicos.



Fonte: Chen, Mutelet, Jaubert (2012).

3.1.1 Histórico dos Líquidos Iônicos

No século XIX, um dos maiores pioneiros em publicações com substâncias iônicas foi Michael Faraday, que sintetizou alguns sais fundidos ao longo da sua carreira científica, utilizando-os em estudos com eletroquímica, contudo encontrando alguns empecilhos devido a suas altas temperaturas de fusão. Neste mesmo período, o primeiro LI documentado produzido, chamado de óleo vermelho, foi sintetizado a partir da reação de Friedel-Crafts, que consiste na alquilação do benzeno com clorometano para formar o tolueno, utilizando $AlCl_3$ como catalizador. Mais adiante sua estrutura foi analisada e escrita como heptaclorodialuminato (RAMOS, 2018). Evangelista (2015) afirmou que estes e muitos outros sais foram sintetizados, entretanto, praticamente nenhuma aplicação industrial foi obtida nesse período.

Os líquidos iônicos não são compostos recentes, muitos já eram conhecidos há muitos anos, mas com nomes de sais fundidos. Um exemplo destes é o nitrato de 2-hidroxietilamonio, o qual apresenta ponto de fusão de 52-55 °C. Relatado em 1888 e em 1914, um dos primeiros líquidos iônicos à temperatura ambiente, o nitrato de etilamonio ($[C_2H_5NH_3]^+$), com ponto de fusão de 12 °C, foi sintetizado a partir da reação de etilamina com ácido nítrico concentrado (WELTON, 2018).

Conforme Maduro (2009), o autor da reação citada anteriormente, Paul Walden, demonstrou que era possível produzir uma classe de “líquidos” que possuísse uma vasta faixa de variação entre moléculas, obtendo líquidos com caráter iônico. Tais compostos propulsionaram os estudos de outros líquidos iônicos.

De acordo com Welton (2018), no início da segunda metade do século XX, muitos pesquisadores conseguiram produzir outros sais com baixo ponto de fusão, baseando-se nas reações de cátions de haletos de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio. Sendo assim, na década de 60, a Força Aérea dos Estados Unidos demonstrou bastante interesse, financiando várias pesquisas, principalmente na área de baterias e eletroquímica (EVANGELISTA, 2015).

Em 1963, Yoke e colaboradores, conseguiram sintetizar um composto iônico oleoso não volátil a temperatura ambiente, através da reação de cloreto cuproso ($CuCl$) e cloreto de trietilamônio ($[C_2H_5]_3NHCl$), obtendo um composto formado pelo ânion clorocuprato ($CuCl_2^-$), e no cátion trietilamônio (FRANZOI et al., 2011).

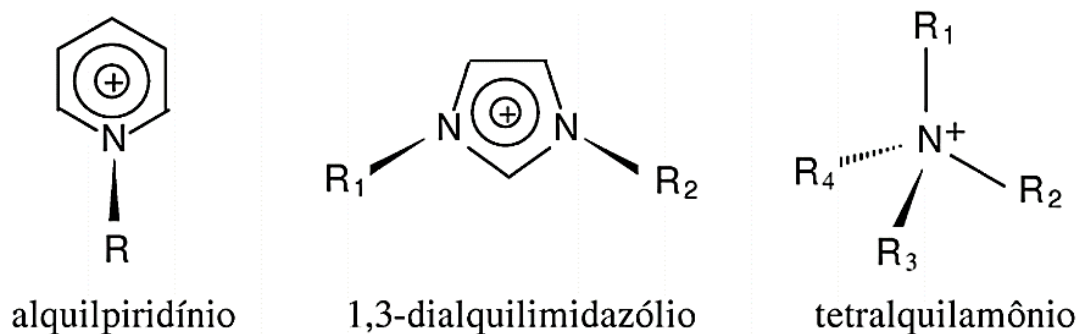
Em sequência, foi publicada a aplicação do benzoato de tetra-hexilamônio ($N(C_6H_9)_4C_6H_5 - COO$) como um novo tipo de solvente. Tal composto foi considerado como um sal líquido a 25°C e um solvente com ótimas propriedades para estudos eletroquímicos,

devido a sua miscibilidade com a maioria dos compostos orgânicos, condutividade intrínseca e inércia eletroquímica sob uma ampla faixa de potencial. (FRANZOI et al., 2011)

Segundo Barbosa (2012), na década de 70 a elevação com preocupações relacionadas ao meio ambiente e, em consequência, na elaboração de leis internas de proteção ambiental por vários países, culminou na necessidade do desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e competitivas. A base usada foi o proposto pela química verde (*green chemistry*), a qual tem como objetivos a redução da quantidade de rejeitos, matéria-prima, energia, periculosidade e de custo operacional a partir da substituição de compostos voláteis e tóxicos, a utilização de matérias-primas renováveis e disponíveis em abundância, do monitoramento e controle de processos químicos e da otimização das operações de separação através da utilização eficiente de energia.

As pesquisas continuaram a ser realizadas nos anos posteriores e novos compostos foram descobertos. No início da década de 80 foram introduzidos LI obtidos pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com $AlCl_3$ (WELTON, 2018), segundo Figura 2. Maduro (2009) relatou que este possuía propriedades superiores aos LI contendo o cátion alquilpiridínio, até então em grande uso, para as propriedades de interesse.

Figura 2– Estruturas de cátions em LI (R, R_1, R_2, R_3 e $R_4 =$ cadeias alquílicas)



Fonte: Franzoi et al. (2011).

Em 1990 foi verificada a hidrofobicidade, isto é, imiscibilidade de alguns compostos em água, tais como $[C_4mim][PF_6]$ e $[C_4mim][BF_4]$ (EVANGELISTA, 2015). Na mesma década, após a descoberta de tal propriedade, iniciou-se a publicação dos primeiros relatórios sobre a síntese de líquidos iônicos estáveis em ar e água, levando a percepção do potencial destes como possíveis substitutos dos clássicos solventes orgânicos voláteis usados em diversos processos, como na extração líquido-líquido e na extração supercrítica (SILVA, 2016). Por isso, a comunidade científica e a indústria observaram um entusiasmo com a iminente revolução

oriundas da química verde e em com estas eventuais substituições poderiam reduzir o uso de solventes poluentes e perigosos em diversos processos químicos.

Em meados de 1998, os LI ainda eram raros, contudo, desde então, novos integrantes desta família foram descobertos, e isso em escala cada vez maior, e seus números hoje se estimam em vários milhões (MADURO, 2009). Numerosas aplicações desses solventes continuam a crescer em escala exponencial (FREITAS et al., 2013).

Em 1999, o centro de pesquisa Queen's University Ionic Liquid Laboratory foi inaugurado. Associado a empresas, é especializado em líquidos iônicos objetivando sua aplicação em escala industrial. Tal aplicações destina-se tanto para substituir quanto para descobrir processos a partir dos mesmos. Desta forma, segundo Maduro (2009), em 2003 a empresa BASF divulgou o primeiro processo químico industrial utilizando líquidos iônicos, denominado de processo Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids – BASIL.

Várias empresas destinam parte de seus investimentos para incentivar estudos com LI's; além disso, no cenário atual, já ocorre uma grande gama de aplicações e um amplo grau de ofertas de variedade comerciais de LI, especialmente os que possuem o cátion imidazólio. Alguns fabricantes, como a Solvent Innovations em 2005 e a SACHEM em 2003, introduziram novos líquidos iônicos com ânions livres de flúor (ÁLVAREZ, 2010).

O atual cenário comercial envolvendo líquidos iônicos, gera oportunidades para que novos pesquisadores trabalhem com materiais de pureza conhecida, o que é uma necessidade fundamental. Paralelamente a estas concepções, existe uma crescente abordagem sobre a existência de uma infinidade de sais de baixo ponto de fusão, os quais nunca antes foram explorados, tais como sais fundidos, levando a novas oportunidades de exploração e descoberta. Por isso, SILVA (2016) afirmou que não há nenhuma dúvida de que a investigação sobre o uso de líquidos iônicos como solventes, reagentes, catalisadores e materiais continuará a crescer.

A base histórica dos LI implica que ainda há uma enorme necessidade de conhecimento e estudos sobre os mesmos, não apenas em sua estrutura, mas também na fundamental relação entre a estrutura e as propriedades físico-químicas; além disso, nas medidas experimentais das propriedades termodinâmicas e de transporte; no desenvolvimento e aperfeiçoamento de aplicações, com ênfase no uso em operações de separação; e nos estudos sobre a toxicidade aquática, onde os líquidos iônicos são menos nocivos do ponto de vista do ecossistema.

3.1.2 Propriedades Físico-Químicas

A condutividade elétrica foi uma das primeiras propriedades dos líquidos iônicos que interessou a indústria; posteriormente, com a possibilidade de criar processos que originalmente utilizavam solventes orgânicos, utilizando os líquidos iônicos que geram nenhuma poluição de orgânicos voláteis, a baixa pressão de vapor acabou por também interessar significativamente os cientistas. Além disso, uma das propriedades mais interessantes que os LI possuem é a sua estabilidade como líquidos em um intervalo amplo de temperatura, de até 300°C, possibilitando o controle mais efetivo de reações químicas e uma grande facilidade em separar moléculas orgânicas por destilação, sem perda de tal solvente (PENG et al., 2021).

Outra propriedade que possuem é que ao alterar o ânion ou o tamanho da cadeia alquílica no cátion, um amplo e vasto leque de propriedades químicas, tais como hidrofobicidade, viscosidade, densidade e poder de solvatação podem ser obtidas, mostrando que podem existir diversas possibilidades de LI com o intuito de adaptá-los a projetos específicos (EGOROVA, GORDEEV, ANANIKOV, 2021).

Franzoi et al. (2011) e Peng et al. (2021) listam as principais propriedades dos LI, cuja relação segue abaixo:

- Não apresentam pressão de vapor mensurável;
- Alta estabilidade térmica, química e a luz UV;
- Alta condutividade elétrica;
- Higroscopicidade;
- Hidrofobicidade;
- Densidades elevadas;
- Não são inflamáveis, tóxicos ou corrosivos;
- São líquidos ao longo de um amplo intervalo de temperatura, podendo chegar a ser maior que 300 °C;
- São mais viscosos que solventes orgânicos tradicionais;
- Possuem baixo ponto de fusão, menor que 100°C;
- Exibem acidez de Brønsted, Lewis e Franklin;
- Geralmente possuem íons volumosos e viscosidades superiores á da água.

3.1.3 Síntese

Até o final da década de 90 existiam poucos líquidos iônicos (WELTON, 2018). Após alguns anos de estudo, verificou-se a possibilidade de sintetizar outros compostos apenas pela modificação entre estruturas positivas e negativas da molécula, alterando o comprimento da cadeia alquílica e introduzindo grupos oxigenados. Tais rearranjos causam modificações nas propriedades físico-químicas e de transporte, como na hidrofobicidade, viscosidade, densidade e solubilidade (FIRAHA; KIRCHNER, 2016).

Conforme Barbosa (2012), a síntese dos Líquidos Iônicos pode ser dividida em três gerações. A primeira ocorrendo nos anos 70 e desenvolvida pela Academia de Força Aérea Americana, cujo foco centrava-se no estudo de líquidos iônicos compostos por uma mistura de halogenetos e ácidos de Lewis, como por exemplo $[C_2mim][Cl]/AlCl_3$. A segunda geração aconteceu na década de 90 por intermédio de estudos pela observação de ânions estáveis em meio aquoso e no ar, tais como $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ e $[NO_3]^-$. A terceira geração é conhecida como a de LI's como substâncias projetadas, pois estima-se que em torno de 1018 compostos possam ser sintetizados a partir das combinações entre ânions – $[CF_3SO_3]^-$, $[EtSO_4]^-$, $[Br]^-$, $[NTF_2]^-$, etc. – e cátions -piridíneo, pirrolidíneo, fosfônio, triazólio, piridazíneo e imidazólio-, assumindo importante atuação como solvente, suporte líquido de substratos, reagentes e catalisadores em sínteses orgânicas.

Existe a possibilidade de que a combinação de diferentes cátions e ânions resulte em sais com pontos de fusão baixos. Por isso, os pesquisadores podem escolher entre dezenas de ânions pequenos, tais como o hexafluorofosfato ($[PF_6]^-$) e tetrafluoroborato ($[BF_4]^-$), e entre centenas de milhares de cátions grandes, como 1-hexil-3-metilimidazólio ou 1-butil-3-metilimidazólio, possibilitando obter diferentes propriedades físico-químicas da estrutura final do LI. As variações que podem ser geradas nas propriedades pela diferença de íons originaram a descrição dos líquidos iônicos como “solventes projetados”. Consequentemente, é possível escolher entre diferentes íons para fazer um líquido iônico fazendo com que o mesmo se adapte e ganhe características que atendam necessidades específicas (EGOROVA, GORDEEV, ANANIKOV, 2021).

As principais reações de síntese usadas na produção de LI são: a reação de metátese, neutralização ácido-base e a combinação direta de sal e metal (LEI et al., 2017).

Entretanto, o conhecimento sobre suas propriedades físicas e químicas ainda é bastante limitado e com o grande número de diferentes possibilidades de combinações de cátions e

ânions torna o problema ainda mais complexo (FRANZOI et al., 2011). Por isso, necessita-se de uma discussão mais aprofundada para Cátions e ânions separadamente.

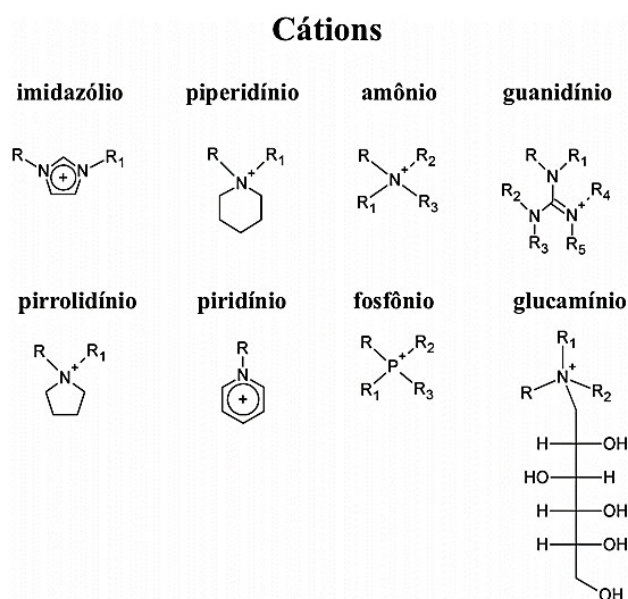
3.1.3.1 Cátions

A alteração do cátion acarreta em uma profunda mudança sobre as propriedades físicas, tais como ponto de fusão, viscosidade e densidade. Sais com cadeias alquílicas com menos de 14 carbonos não mostram comportamento mesomorfo, quer no aquecimento ou resfriamento, enquanto os outros exibem mesofases enantiotrópicas. Os pontos de fusão dos sais diminuem ligeiramente com o aumento do tamanho do cátion e que o intervalo de cristal líquido aumenta consideravelmente com o aumento do comprimento da cadeia alquila (TATEI, 2020).

Outro fator que está diretamente relacionado ao cátion do LI é a toxicidade, a qual está diretamente relacionada à seguinte ordem decrescente: imidazólio > piridínio > fosfônio > amônio. A toxicidade dos líquidos iônicos é predominantemente determinada pelas cadeias alquílicas contidas no cátion (Nascimento, 2017). Os grupos hidroxila, amônio, ésteres, e o aumento de átomos de carbono nas cadeias alquílicas (>C₅) nos cátions imidazólio, piridínio e dimetilamino, acrescentam a biodegradabilidade, contudo grupos alquílicos de cadeia longa aumentam a toxicidade (PHAM; CHO; YUN, 2010).

A Figura 3 apresenta os cátions mais utilizados atualmente na síntese de LI.

Figura 3– Estruturas dos cátions mais utilizados na síntese de LI.



3.1.3.2 Ânions

Segundo TATEI (2020), a mudança do ânion acarreta efeitos drásticos sobre o comportamento químico e a estabilidade do Líquido Iônico. Também cita que os ânions mais utilizados são espécies poliatômicas inorgânicas e podem ser classificados como fluorados - $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[(CF_3SO_3)_2N]^-$, não-fluorados e não-convencionais, segundo a Tabela 1.

Tabela 1: Nome e abreviação dos ânions presentes em LI.

| Ânions | Nome | Abreviação |
|-----------------------|----------------------------------|---|
| Cl^- | Cloreto | .Cl |
| Br^- | Brometo | .Br |
| BF_4^- | Tetrafluoroborato | .BF ₄ |
| PF_6^- | Hexafluorofosfato | .PF ₆ |
| NO_3^- | Nitrato | .NO ₃ |
| $AlCl_4^-/Al_2Cl_7^-$ | Cloroaluminato | .AlCl ₄ ^-/.Al ₂ Cl ₇ ^- |
| $CH_3CO_2^-$ | Acetato | .Ac |
| $CF_3CO_2^-$ | Trifluoroacetato | .TfA |
| $CH_3SO_4^-$ | Metilsulfato | .MeSO ₄ |
| $CF_3SO_3^-$ | Trifluorometilsulfonato | .TfO |
| $(CF_3SO_2)_2N^-$ | bis(trifluorometilsulfonil)imida | .NTf ₂ |
| $(CF_3SO_2)_2N^-$ | bis(perfluorometilsulfonil)imida | .Pf ₂ N |

Fonte: Franzoi et al. (2011).

Provavelmente, os ânions mais utilizados em pesquisas de LI são o $[PF_6]^-$ e o $[BF_4]^-$. (TATEI, 2020). Mesmo que as expectativas sobre as variações nas propriedades entre sais do mesmo cátion sejam pequenas, as diferenças em aspectos reais podem ser extremas. Pode-se cita como exemplo o $[bmim]^+ [PF_6]^-$, que é imiscível em água; contudo, o $[bmim]^+ [BF_4]^-$ é extremamente solúvel em água. Mesmo com uma ampla utilização, os líquidos iônicos constituídos pelos ânions de $[PF_6]^-$ e $[BF_4]^-$ são descritos como sensíveis ao ser submetidos a aquecimento com a presença de água, liberando HF. Por intermédios desses fatores inconvenientes é que se resolveu introduzir outros ânions, mesmo que a maioria deles sejam materiais fluorados. Nascimento (2017) sugere como exemplo, o flúor ligado ao carbono (C-F), ligação que não sofre efeitos de hidrólise, gera LI baseados em $[CF_3SO_3]^-$ e $[(CF_3SO_3)_2N]^-$. Entretanto, apresentam elevados níveis de custos de síntese. Além disso, afirma que os ânions que contribuem para elevada toxicidade de tais compostos são os contêm fósforo em sua

estrutura, que é dada na seguinte ordem: $[SbF_6]^- > [PF_6]^- > [BF_4]^- > [CF_3SO_3]^- > [C_8H_{17}SO_3]^- > [Cl]^-$.

Uma contribuição muito efetiva dos ânions nos LI é a miscibilidade em água. À temperatura ambiente, os ânions $[Cl]^-$, $[Br]^-$, $[I]^-$, $[NO_3]^-$, $[CH_3CO_2]^-$ (Ac^-) e $[CF_3CO_2]^-$ (TfA^-) torna-os solúveis em água (hidrofilicidade). Já ânions como $[PF_6]^-$ e $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ (NTf_2^-) conferem a imiscibilidade em água (hidrofobicidade) como característica proveniente. Contudo, os ânions como $[BF_4]^-$ e $[CF_3SO_3]^-$ ($[TfO]^-$) podem tanto conferir características de miscíveis em água como a de imiscíveis. Outro fator que interfere é o tamanho da cadeia carbônica catiônica, a qual combinada a esses ânions tornarão miscíveis em água, como o tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio ($[EMI.BF_4]$) e o 1-butil-3-metilimidazólio ($[BMI.BF_4]$), ou formarão sistemas bifásicos ($[CnMI.BF_4]$, $n > 4$) (FRANZOI et al., 2011).

Motivados pelas preocupações de segurança e custo, novos líquidos iônicos com ânions de base não fluoradas foram introduzidos. Dentre os quais os de maiores interesses estão os sais derivados dos ânions de produtos químicos baratos. Segundo Álvarez (2010) ânions baseados em sulfatos de alquila são razoavelmente atóxicos e biodegradáveis.

3.1.4 Aplicações

Os interesses atuais referentes aos Líquidos Iônicos estão centrados em várias áreas de pesquisa. Arguello (2019) cita que tais áreas, como a catálise bifásica, solventes para sínteses eletroquímicas e eletroposição de polímeros condutores, solventes para reações orgânicas, catalisadores em reações orgânicas, solventes para extração líquido-líquido, fase estacionária para cromatografia gasosa, lubrificantes, separação gasosa e transferência de calor de fluidos, eletrólitos para baterias de íon lítio, extração de íons metálicos, eletroposição de metais, entre outros.

Além disso, podem apresentar inúmeras aplicações em diversas áreas industriais, como, por exemplo, a petroquímica, farmacêutica, química fina, etc., contudo, para que os LI sejam amplamente utilizados pelo mercado, sendo competitivos em relação aos solventes tradicionais, necessitam ter seus custos reduzidos em cem vezes ou mais. Espera-se que, com o desenvolvimento industrial nesta área afim, os custos de produção sejam reduzidos em um futuro próximo (RAMOS, 2018).

Segundo SILVA (2016), vem ocorrendo um intenso crescimento em pesquisas envolvendo LI, principalmente nas áreas de catálise e em solventes para processos de separação.

Pois, a utilização de solventes orgânicos tradicionais nesses processos apresenta vários problemas, como a alta toxicidade, tanto para o operador do processo quanto para o meio ambiente, e alta volatilidade e inflamabilidade, que, além disso, são fatores importantes para transporte e estocagem dos mesmos.

Por serem capazes de realizarem interações que vão além da solvatação simples (como os solventes orgânicos tradicionais) - como, por exemplo, interações de dispersão π - π e n - π , ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, atração ou repulsão eletrostática-, os LI são considerados solventes complexos. Em qualquer tipo de solução, os líquidos iônicos podem apresentar diferentes tipos de ligação, de força e frequência de interações simultâneas de soluto-solvente, sendo considerados, portanto, como bons solventes para uma vasta faixa de compostos inorgânicos, orgânicos, polímeros e organometálicos. Segundo Ramos (2018), alguns LI se comportam como um solvente polar na presença de compostos polares, e como um solvente apolar na presença de compostos apolares.

Geralmente, os LI encontram-se na literatura em uso como em agentes redutores de atrito em peças mecânicas, fluidos de transferência de calor e em processos que envolvem reações químicas, secagem de gás, separação gasosa e extração líquido-líquido (XU; CHENG, 2021).

Com base nos estudos realizados, uma das aplicações mais eficazes de Líquidos Iônicos é na extração Líquido-Líquido, em que compostos aromáticos são extraídos de misturas contendo alcanos e aromáticos. A solubilidade do $[bmim][PF_6]$ e $[emim][PF_6]$ em vários compostos aromáticos e alguns alifáticos foram estudados, em 2003, por Domanska e Marciniak. Conforme mencionado por Maduro (2009), tais autores concluíram que estes líquidos iônicos possuem a habilidade de formar ligações de hidrogênio e outras possíveis interações com o benzeno, tolueno, etilbenzeno, oxileno, m-xileno, p-xileno pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano e ciclohexano.

Conforme Barbosa (2012), pesquisas realizadas pelos membros da Chemical Industry Vision 2020 Technology Partnership, mostram que o mercado LI não tem acompanhado o crescimento do número de publicações científicas envolvendo a caracterização e aplicação de líquidos iônicos devido ao elevado preço de venda dessas substâncias. Tal estudo afirma que solução de eliminar as barreiras do uso LI em escala industrial são a definição das variáveis que envolvem o processo, sejam elas relacionadas com as dimensões de equipamentos, condições operacionais, determinação prática dos mecanismos de catálise, interação dos LI com outros materiais, impacto ambiental, salubridade e custos.

Entretanto, executar os experimentos para a obtenção dos fatores mencionados acima envolvem dificuldade, toxicidade, tempo e dinheiro. Por isso, Barbosa (2012) afirma que os impasses podem ser acordados efetuando-se a modelagem e a simulação a partir de propriedades termofísicas, onde podem ser previstas por equações e condições térmicas ou mecânicas pré-definidas em conjunto com os dados de propriedades críticas.

3.1.5 Impactos Ambientais

Conforme descrito em Oliveira (2020), mesmo que as informações sobre a física, termodinâmica, cinética ou engenharia dos líquidos iônicos estejam em crescente ampliação, poucos dados quanto à toxicidade e ecotoxicidade se encontram disponíveis. A maioria dos LI são miscíveis em água, mesmo que não contribuam para a poluição atmosférica, podem entrar no ambiente por este meio. Pois, até o presente momento não se conhece as consequências exatas para esses casos.

Segundo Nascimento (2017), as principais informações dos Líquidos Iônicos encontradas na literatura relacionadas à toxicologia afirmam que:

- Em referência a estrutura química, os LI compostos por ânions de halogênios apresentam baixa estabilidade em água, por isso, espécies tóxicas como HCl ou HF, podem ser liberadas. Consequentemente, prefere-se utilizar ânions livres de halogênio e com hidrólise relativamente estável, como os derivados de octilsulfato;
- Ensaios da atividade antimicrobiana demonstraram que uma série de sais de 3-alcoximetil-1-metilimidazólio, contendo $[Cl^-]$, $[BF_4^-]$ e $[PF_6^-]$, sobre diferentes bactérias e fungos, que com o aumento no comprimento da cadeia substituinte no alcoximetil, contribui no aumento da atividade antimicrobiana, onde a mesma não foi alterada pelo tipo de ânion utilizado;
- Gathergood e Scammells (2002) conseguiram sintetizar LI com cadeias laterais contendo diversos grupos funcionais. Tais modificações viabilizaram a hidrólise enzimática do líquido iônico no ensaio tipo “Closed Bottle Test”, o que demonstrou acréscimos em sua biodegradabilidade;
- Stock e colaboradores (2005) apresentaram os primeiros resultados relacionados à toxicidade de líquidos iônicos baseados estruturalmente em imidazólio, piridínio e

fosfônio, em ensaio de inibição da enzima acetilcolinesterase, é extraída do peixe *Electrophorus Electricus*. Os resultados obtidos demonstraram que a toxicidade aumenta na seguinte ordem: fosfônio < piridínio < imidazólio, comprovando que as estruturas de LI contendo nitrogênio carregado positivamente apresenta maiores toxicidade, e que um grupo alquil maior no segundo nitrogênio do imidazólio torna a toxicidade elevada. O ânion não tem influência na toxicidade nesses LI;

- Estudos desenvolvidos por Ranke e colaboradores (2004), inferem que a inibição de luminescência na bactéria marina *Vibrio Fischeri* e da viabilidade de células de mamíferos (IPC 81, Leukemia cells; C₆, Glioma cells) é afetada diretamente por diferentes concentrações de sais de R₁-alquil-R₂-alquil-imidazólio contendo [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, o [Cl]⁻ e [Br]⁻. Assim, comparando os resultados dos dois métodos, apresenta similaridades em relação à similar toxicidade, em que o tamanho da cadeia alquílica na posição R₂, nas células e bactérias, aumenta a toxicidade em tais compostos. O ânion não tem influência na toxicidade nesses LI;
- Estudos desenvolvidos por Couling et al. (2006) com o crustáceo dáfnia (*Daphnia Magna*), base da cadeia alimentícia em rios, indica que os efeitos de LI com estruturas em cátions de imidazólio, piridínio e amônio quaternário apresentam elevada toxicidade quando contém átomos de nitrogênio com ligações duplas em níveis semelhantes ao do fenol. Contudo, quando contém o cátion amônio quaternário são moderadamente não tóxicos. A toxicidade diminui na seguinte ordem: imidazólio com cadeias alquílicas longas > imidazólio com cadeias alquílicas curtas > piridínio > amônio quaternário. Átomos com carga negativa no cátion diminuem a toxicidade, enquanto os com carga positiva no ânion aumentam-na.

Conforme Nascimento (2017), tais resultados permitem uma visão otimista dos LI, pois dados de propriedades toxicológicas possibilitam projetar estruturas biodegradáveis e atóxicas, começando por meio da avaliação teórica das possíveis atividades biológicas. Além disso, explana que o aspecto toxicológico e a biodegradabilidade dos líquidos iônicos devem ser cuidadosamente investigados, tanto com objetivos à formação de produtos de decomposição, sua estabilidade no ecossistema e sua influência direta no corpo humano.

Segundo Gathergood e Scammells (2002), estudos das aplicações de líquidos iônicos não fazem alusão aos potenciais perigos nos sistemas biológicos. Além disso, os estudos pioneiros relacionados à biodegradação de LI, a quantifica através da produção de CO₂ com o método de Sturm. Conforme apontado por Álvarez (2010), sabe-se que existem líquidos iônicos

com baixo e alto potencial de risco ecológicos, estando atrelado fortemente a sua estrutura molecular.

Em termos das questões regulamentares e legislativas, os efeitos de um dado composto no ecossistema é um parâmetro determinante para a autorização do mesmo em processos industriais. Consequentemente, o uso de LI que persiste no ecossistema é muito restrita. Então, em projetos que envolvam LI, uma das pautas é a biodegradabilidade e baixa toxicidade dos mesmos, sendo esta uma necessidade vital relacionada à visão da aplicação em processos industriais (Lei et al., 2017). Nesse contexto, tal autor acredita que LI com estrutura contendo o cátion amônio são os mais adequados para garantir baixa toxicidade e alta biodegradabilidade.

Os líquidos iônicos de origem prótica, isto é, os que são produzidos por transferência de prótons de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted (grupo amino), apresentam menor toxicidade e biodegradabilidade do que os LI apróticos. São considerados os LIs clássicos (PERIC et al., 2013). Conforme Olivier-Bourbigou, Magna, Morvan (2010) os Líquidos Iônicos apróticos, mesmo sendo os mais baratos, o grupamento amino torna os próticos mais baratos que os produzidos pelo cátion imidazólio, além de apresentar maior facilidade em sua síntese e menor geração de resíduos de produção.

Entretanto, um outro fator deve ser levado em consideração em relação aos impactos ambientais: a reciclagem do material. A purificação dos LI pode resultar em resíduos secundários através da lavagem (água ou VOCs), eliminando os benefícios ecológicos dos mesmos. Assim, os grupos de pesquisa estão à procura de melhores processos com reciclagem de LI, como por exemplo, o uso de CO₂ supercrítico para remover compostos orgânicos do meio do líquido iônico e a extração de compostos sulfurados de líquidos combustíveis.

3.2 Relação dos Líquidos Iônicos com dióxido de Carbono (CO₂)

O foco das pesquisas sobre os LI está fortemente atrelada às aplicações como solventes para sistemas de reações, contudo o desenvolvimento de métodos de separação são igualmente essenciais e relativamente inexploradas. Por isso, existem várias técnicas com o intuito de recuperar o soluto em líquidos iônicos. Uma das opções é a extração de fluido supercrítico com CO₂, o que possibilita taxas de recuperação maiores que 95% (BLANCHARD; BRENECKE; GU, (2001); SILVA, (2014)).

Uma das expectativas da combinação de LI e Dióxido de Carbono (CO₂) em sistemas comprimidos é contribuir na superação de grande parte das dificuldades em envolvendo processos de separação como em extrações, reações e etc. Segundo Ren, Sensenich e Scurto (2010), o sistema LI/CO₂ é um conjunto exclusivo do que é chamado de gás ou líquido expandido de CO₂ (GXLs/CXLs), os quais são solventes com grandes percentuais de CO₂ dissolvido, onde a solubilidade deste diminui a viscosidade e aumenta a difusividade do sistema.

O conceito que o comportamento de fases de CO₂ e LI é único, baseia-se no motivo de que a mistura dos 2 componentes não se torna miscível mesmo a elevadas pressões, o que torna vantajosa em reações bifásicas. Além disso, a solubilidade de CO₂ comprimido tende aumentar também a solubilidade de gases reativos, tais como H₂ e O₂ em LI, e reduzir o ponto de fusão de muitos sólidos iônicos, podendo alcançar faixas em 100°C abaixo do normal (FREITAS et al., 2013).

3.2.1 Dióxido de Carbono e Líquidos Iônicos em sistemas ternários

Conforme Oliveira (2020), os LIs apresentam a desvantagem de aumentar a sua viscosidade em decorrer do aumento da carga de CO₂ absorvido, onde tal problema poderia ser contornado com o uso de um material poroso como suporte, aumentando a área superficial para a absorção. Além disso, os LI apresentam elevado custos de produção em comparação aos solventes mais convencionais (SILVA, 2014).

Devido às diversas características e aplicações dos Líquidos Iônicos e de suas desvantagens, diversos pesquisadores veem estudando os comportamentos dos mesmos a partir da adição de nano e micro particulados sólidos, quando em meios de soluções coloidais ou emulsões visando superar tais desvantagens e aprimorar suas principais virtudes (SOUZA et al., 2018). Além disso, também há diversos estudos referentes a superfícies impregnadas com Líquidos Iônicos com o intuito de aumentar adsorção de gases, tais como o CO₂ (SILVA, 2014).

Algumas partículas sólidas podem interagir com os LIs modificando sua estrutura espacial e, por consequência, terminam por modificar as suas propriedades físico-químicas (SOUZA et al., 2018). Entre essas partículas estão as sílicas, bem como as zeólitas, MOFs (estruturas metalorgânicas) e óxidos metálicos, as quais possuem um grande potencial adsorvente, devido às suas boas propriedades físicas e químicas. Combinando tais substâncias com os Líquidos Iônicos produz um solvente híbrido, que combina as características de ambos

os envolventes melhorando as suas características e sua viabilidade econômica (DUCZINSKI, 2018).

De acordo com os estudos de Souza e Colaboradores (2018), a utilização de esferas de vidro combinadas com LIs, aumenta a capacidade de sorção de CO₂, além disso, diminui os custos referentes ao uso apenas de Líquidos Iônicos, pois tais esferas possuem um custo muito mais baixo comparados a tais compostos orgânicos iônicos, isso diminuiria a quantidade de tais solventes necessários para executar as mesmas funções.

Lemus et al. (2018) utilizou líquidos iônicos encapsulados com nano esferas de organossilicas para a captura de CO₂. Onde, tal sistema, mostrou-se um promissor agente separador, além de obter alta sorção, rápida e completa regeneração, bem como de uma boa relação de custo-benefício.

Lee et al. (2020) encapsulou LIs com poliureia (PU) e folhas de óxido de grafeno (GO) com a finalidade de remover o dióxido de carbono do ar úmido. Onde 60% dos LIs foram encapsulados e tais capsulas reativas demonstraram boa regeneração mediante aumento moderado de temperatura, maiores taxas de absorção e maior seletividade em comparação às zeólitas que são os materiais absorventes convencionais para depuração de CO₂.

3.3 Equilíbrio de fases

3.3.1 Equilíbrio Líquido-Líquido

Representando uma pesquisa particular de equilíbrio ternário líquido-líquido e movidos pela preocupação com problemas ecológicos, as comunidades científicas e industriais estão cada vez mais interessadas em solventes menos tóxicos. Atraídos pelas propriedades de não apresentarem pressão de vapor mensurável em condições ambientais, tem se tornado uma boa alternativa relacionada aos pontos de vista das emissões, originando estudos de novos processos de separação de processos líquido-líquido (como exemplo o processo de dessulfurização), síntese com alto rendimento, extração e descontaminação. Entretanto, alguns LI apresentam certa toxicidade, assim com considerável solubilidade em água, originando preocupações nas liberações aquosas, gerando interesses em coeficientes de partição do sistema octanol-água para LI (ÁLVAREZ, 2010).

3.3.2 Equilíbrio Líquido-Vapor a baixas pressões

Os LI estão sendo bastante pesquisados atualmente em termos de processos de separação líquido-vapor, por isso, o número de publicações cresce a cada dia. Além disso, o termo “baixa pressão” em termos de pesquisa, considera-se que ocorre quando a pressão total do sistema é suficientemente baixa para que todas as correções dos parâmetros de coeficientes de fugacidade tendem a unidade (PRAUSNITZ, 1969).

Segundo Álvarez (2010), um importante fator para projeto e simulação são dados confiáveis de equilíbrio líquido-vapor, pois além de auxiliar no desenvolvimento de métodos preditivos de modelagem, também para verificar a validade dos modelos termodinâmicos atuais. Ainda, afirma que no final de uma reação, separação envolvendo líquido-líquido ou destilação de produtos da mistura reacional demonstra muita atratividade, principalmente no caso de derivados que são suficientemente voláteis, e aqueles que, após a realização de métodos de purificação no líquido iônico, poderiam ser reciclados. Nessas circunstâncias, um estudo sobre as propriedades físicas e ELV entre misturas envolvendo compostos e líquidos iônicos são necessários para desenvolver processo de síntese ou separação.

3.3.2 Equilíbrio Líquido-Vapor a altas pressões

O termo “alta pressão” em termos de pesquisa, considera-se que ocorre quando a pressão total do sistema é suficientemente alta para que todas as correções dos parâmetros de coeficientes de fugacidade tendem a efeitos numéricos maiores (PRAUSNITZ, 1969).

Por isso, uma das várias aplicações previsíveis para LI, além de solventes ou em processos de separação, é a sua utilização em processos com gases supercríticos, os quais demonstra-se bastante interessante. Várias aplicações em potencial de fluidos supercríticos com líquidos iônicos foram desenvolvidas, assim demonstrara-se que a possibilidade de utilizar CO₂ supercrítico na remoção de um soluto de um sistema contendo LI sem contaminar o soluto extraído, solucionando uma das deficiências no uso de LI em processos de extração, que é recuperar o soluto misturado com um líquido iônico (BLANCHARD et al.,1999).

Scurto, Aki, Brennecke (2003) desenvolveram um processo inovador para separar LI de solventes orgânicos utilizando dióxido de Carbono (CO₂) supercrítico, que induz em uma separação de fases. Isso ocorre devido à expansão da fase líquida orgânica e com a redução da constante dielétrica, leva o líquido iônico a separar-se em uma segunda fase líquida. Os

pesquisadores também demonstraram que a separação de soluções aquosas envolvendo líquidos iônicos hidrofóbicos ou hidrofílicos pode ser realizada utilizando CO₂ supercrítico.

Uma grande quantidade de trabalhos oriundos do desenvolvimento de LI que apresentam uma afinidade especial para absorver CO₂ foram publicados e que para atingir o êxito no desenvolvimento de processos relacionados a LI usando fluidos supercríticos dependerá do conhecimento adequado do comportamento de fases dos sistemas (ÁLVAREZ, 2010).

3.4 Modelagem matemática

Através das ilimitadas combinações entre cátions e ânions, líquidos iônicos podem ser obtidos como um solvente ideal com o intuito de uma finalidade específica. Entretanto, não é possível realizar tantos estudos experimentais, pois além de caros são demorados. Então, uma análise rigorosa dentre as várias estruturas moleculares de tais compostos se faz necessária, objetivando obter tal solvente. Com essa finalidade, métodos de triagem devem ser propostos para projetos moleculares envolvendo LI, reduzindo a necessidade de esforços experimentais. Conforme afirma o autor Álvarez (2010), o desenvolvimento de modelos preditivos relacionados às propriedades termodinâmicas de fluidos para diversos sistemas, inclusive os envolvendo LI, se faz necessário, tais como solubilidade e equilíbrio de fases.

Diversos autores utilizam a modelagem matemática descritiva em relação aos tipos de interação ELV a elevadas pressões, como ocorre entre LI e outros gases, especialmente com o dióxido de carbono (CO₂) (FREITAS et al., 2013).

O modelo termodinâmico PC-SAFT, desenvolvido e proposto por Gross e Sadowski (2001 e 2002), é baseado na alteração do termo de dispersão da EoS SAFT, a qual modela as interações atrativas de dispersão levando em consideração a estrutura espacial da molécula (GROSS e SADOWSKI, 2001 e 2002). Segundo Bender (2011), a EoS PC-SAFT tem apresentado grande potencial em termos de aplicações, tendo a capacidade de vencer a maioria das limitações apresentadas por outros modelos, principalmente os de estrutura matemática cúbica. O mesmo consegue representar uma variedade de sistemas a diferentes configurações operacionais, tanto fluidos puros e em misturas.

Gross e Sadowski (2001) apresentaram em sua publicação testes de propriedades de substâncias puras, tais como para o metano e CO₂, assim como para misturas em equilíbrio de fases, incluindo soluções poliméricas. O modelo PC-SAFT demonstrou capacidade preditiva e

precisão na correlação de dados (BENDER, 2011). Em trabalho posterior, Gross e Sadowski (2002) utilizaram o modelo PC-SAFT modelando ELV e ELL para várias misturas binárias nas quais uma ou duas substâncias apresentam associação.

O trabalho utilizará a EoS PC-SAFT, a qual já apresentou bons resultados para sistemas envolvendo LI e dióxido de Carbono (CHEN; MUTELET; JAUBERT, 2012), na representação dos dados experimentais e na otimização dos parâmetros de interação binária para os sistemas compostos por LI e gases selecionados.

3.5 Equacionamento

3.5.1 Equação de Estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*)

Uma Equação de Estado foi proposta com o intuito de determinar as propriedades de substâncias em equilíbrio termodinâmico nas fases envolvidas. Tal modelo, denominado de SAFT, desenvolvido por Chapman et al. (1990), baseia-se da teoria de perturbação termodinâmica de Wertheim (1986), em que é escrita em relação aos termos da energia residual de Helmholtz. Tal propriedade consiste na diferença entre o seu valor real de uma substância e a de um gás ideal nas mesmas condições. Por isso, para representar tal propriedade tem-se a Equação (1):

$$A^{res} = A - A^I \quad (1)$$

onde A representa a energia de Helmholtz do sistema (é a parcela da energia interna de um sistema possível de ser utilizada na forma de trabalho), A^I representa a energia de Helmholtz de um gás ideal e A^{res} é a energia residual de Helmholtz.

Uma maneira simplificada de apresentar a Equação de Estado SAFT, proposta por Chapman et al. (1990), é a mostrada na Equação (2).

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp} + A^{assoc} \quad (2)$$

Ou, pode ser apresentada da maneira mais usual, isto é, em sua forma adimensional, Equação (3).

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (3)$$

onde os sobrescritos *res*, *hc*, *disp* e *assoc* indicam, respectivamente, a propriedade residual, a contribuição da cadeia rígida molecular (associada às interações repulsivas), a contribuição dispersiva (relacionada às interações atrativas, como as forças de London) e a contribuição de associação entre as moléculas (relacionada às interações altamente direcionadas e de pequeno alcance, como as Pontes de Hidrogênio).

A energia residual de Helmholtz adimensional (\tilde{a}^{res}), pode ser definida a partir da Equação (4).

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{res}}{RT} \quad (4)$$

O modelo SAFT considera que as interações repulsivas são totalmente representadas no termo de contribuição da cadeia rígida, contudo não apresenta contribuição para as interações atrativas neste termo. Os demais termos levam em consideração apenas as relações envolvendo interações atrativas, onde o termo dispersivo é responsável por representar as forças geradas por indução (van der Waals). Já o termo de associação é designado para representar interações de altas direções e de curto alcance como as por ligações de hidrogênio (BENDER, 2011).

O termo de contribuição da cadeia rígida está representado pela Equação (5).

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}. \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i. (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (5)$$

em que, \tilde{a}^{hs} representa a contribuição da esfera rígida à energia residual de Helmholtz adimensional; x_i representa a fração molar do componente *i* no sistema; m_i é o parâmetro que representa o número de segmentos em que compõe a cadeia; g_{ii}^{hs} é a função média que representa a distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente *i*. E \bar{m} referencia-se à média ponderada dos segmentos de cada tipo de molécula e o mesmo é definido pela Equação (6).

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (6)$$

O termo referente a contribuição da esfera rígida à energia residual de Helmholtz adimensional (\tilde{a}^{hs}) é demonstrado na Equação (7).

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N_s kT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^3} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \cdot \ln (1 - \zeta_3) \right] \quad (7)$$

Em que os parâmetros ζ_n , $n \in \{0,1,2,3\}$, é dado na Equação (8).

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{n \text{ comp}} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (8)$$

onde ρ representa a densidade molar do sistema e d_i representa o diâmetro entre as colisões efetiva dos segmentos esféricos, o qual é função da temperatura.

O termo que representa a função média que representa a distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente i (g_{ij}^{hs}), que aparece na equação da contribuição da cadeia rígida, é dado pela Equação (9).

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} \right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (9)$$

A grande diferença entre o modelo SAFT em relação aos modelos baseados em mecânica estatística propostos até então, é que o termo da cadeia rígida impõe a formação de segmentos esféricos, os quais irão compor a cadeia molecular, enquanto que os demais modelos já consideravam as moléculas como uma esfera (BENDER, 2011).

Os termos restantes da Equação de Estado SAFT estão demonstrados em Chapman et al. (1990), em que os citados compõem o modelo central utilizando neste referente trabalho, os demais termos serão descritos na próxima seção, contudo baseado no modelo PC-SAFT.

3.5.2 Equação de Estado PC-SAFT (*Perturbed Chain–Statistical Associating Fluid Theory*)

Após a publicação da Equação de Estado SAFT, diversos modelos foram desenvolvidos baseados na modificação dos termos da equação de estado original. Mesmo que tal modelo designasse a existência e influência das ligações covalentes entre as esferas que compõem a cadeia, a teoria de perturbação utilizada na representação das forças de atração eram apenas representadas pelas esferas, não considerando a estrutura da molecular formada, surgindo assim a concepção de que o comportamento pode ser melhor representado se as interações atrativas de dispersão forem simuladas considerando o corpo da estrutura molecular (GROSS; SADOWSKI, 2001).

Então, considerando esta perspectiva, Gross e Sadowski (2001), baseados na teoria de perturbação desenvolvida por Barker e Henderson (1967), desenvolveram um modelo termodinâmico capaz de simular as interações dispersivas geradas por cadeias moleculares longas, acoplando o termo previamente desenvolvido como uma modificação da Equação de estado SAFT visando a modelagem de substâncias que não apresentavam sítios de associação, mas sim um corpo molecular de estruturalmente relevante em relação às interações atrativas, como em polímeros (GROSS; SADOWSKI, 2001).

O diâmetro de colisão efetiva d , apresentado na equação SAFT, é determinado para a Equação de Estado PC-SAFT pela Equação (10).

$$d(T) = \int_0^{\sigma} \left[1 - 0.12 * \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (10)$$

onde $u(r)$ representa o potencial de interação entre segmentos; σ é o diâmetro dos segmentos e r é a distância entre os segmentos.

Para determinar o diâmetro efetivo de colisão para uma substância em específico, integra-se a Equação (10). A relação para o potencial $u(r)$ é dada pela Equação (11).

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < (\sigma - s_1) \\ 3 \cdot \varepsilon, & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0, & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (11)$$

Em que s_1 e λ são valores fixos.

Esta Equação (11), desenvolvida por Chen e Kreglewski (1977), representa um “potencial de poço quadrado” modificado, a qual é uma representação mais rústica do potencial de Lennard Jones, contudo, matematicamente é mais fácil de trabalhar (Prausnitz, 1969). Por convenção, o sinal negativo da intensidade do potencial é designado para forças atrativas.

O diâmetro efetivo de colisão para uma substância em específico pode ser determinado a partir da integração da Equação 10, obtendo a Equação (12).

$$d(T) = \sigma_i \left[1 - 0.12 * \exp \left(-\frac{3 \cdot \varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (12)$$

Por isso, para a equação geral para o modelo PC-SAFT, proposto por (GROSS e SADOWSKI, 2001), é dado pela Equação 13.

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{hc}}{NkT} + \frac{A^{pert}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (13)$$

o sobrescrito do termo A^{pert} está relacionado à consideração de que as forças de atração considerando o corpo da estrutura molecular, referente à perturbação da cadeia.

O termo de perturbação da cadeia desenvolvido por Gross e Sadowski (2001) é dado pela Equação (14) a seguir.

$$\frac{A^{pert}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad (14)$$

sendo que A_1 e A_2 são os termos da série representantes da função de perturbação. Segundo Gross e Sadowski (2001), como a convergência ocorre rapidamente, o uso de dois termos é suficiente para representação.

No modelo PC-SAFT tal teoria é apenas utilizada no termo de dispersão, mantendo os outros em estados iguais aos originais. Entretanto, como toda Equação de Estado, o modelo PC-SAFT na determinação de propriedades de misturas, necessita-se do uso de regras de mistura. Para a equação de estado PC-SAFT, os autores fizeram uso das regras de mistura de van der Waals em conjunto com a regra de combinação de Berthelot-Lorentz para os parâmetros do

modelo (Gross e Sadowski, 2001). Os termos de perturbação estão apresentados nas Equações (15) e (16).

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho \cdot I_1(\eta, \bar{m}) \cdot \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 \quad (15)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho \cdot \bar{m} \cdot \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \cdot I_2(\eta, \bar{m}) \cdot \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (16)$$

o termo Z representa o fator de compressibilidade; e as variáveis $I_1(\eta, \bar{m})$ e $I_2(\eta, \bar{m})$ são dadas pelas Equações (17) e (18).

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 \left(a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \right) \eta^i \quad (17)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 \left(b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \right) \eta^i \quad (18)$$

em que $\eta = \zeta_3$ e os termos a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} e b_{0i} , b_{1i} , b_{2i} são constantes universais, na qual os seus valores estão inseridos na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes Universais a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} e b_{0i} , b_{1i} , b_{2i} .

| i | a_{0i} | a_{1i} | a_{2i} | b_{0i} | b_{1i} | b_{2i} |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0 | 0.79198281 | -0.62311554 | -0.06777556 | 0.79198281 | -0.62311554 | -0.06777556 |
| 1 | 1.07148651 | 0.48573437 | 0.02837411 | 2.14297303 | 0.97146874 | 0.05674823 |
| 2 | 0.91474661 | 1.12485267 | 0.09612281 | 2.74423982 | 3.37455809 | 0.28836841 |
| 3 | -7.81060651 | -2.09485016 | 0.06815027 | -31.2424260 | -8.37940062 | 0.27260110 |
| 4 | 25.7855977 | 9.45049823 | 0.05980187 | 128.927988 | 47.2524911 | 0.29900933 |
| 5 | -56.9822877 | -17.1027262 | 0.28660979 | -341.893726 | -102.616357 | 1.71965874 |
| 6 | 41.9308941 | 7.77610281 | -0.74701698 | 293.516259 | 54.4327197 | -5.22911885 |

Fonte: (Gross e Sadowski, 2001)

A relação envolvendo Z que aparece na Equação 16 apresenta solução em η e é apresentada na Equação (19).

$$\left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right) = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2}\right) \quad (19)$$

Os parâmetros σ_{ij} , ε_{ij} de cada componente i são estimados usando-se correlações para a pressão de vapor e volume do líquido para o composto i puro são dados pelas Equações (20) e (21).

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (20)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (21)$$

onde o k_{ij} é o parâmetro de interação binária e seu valor é obtido por ajuste com base em dados experimentais, conferindo caráter empírico ao Modelo.

A energia de Helmholtz para o termo de associação é dada pela Equação (22).

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (22)$$

M_i representa o número de sítios do componente i ; X^{A_i} é a fração molar do componente i não ligadas ao sítio A, a qual é dada, na mistura com outros componentes, pela Equação (23).

$$X^{A_i} = \left[1 + N_{AV} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (23)$$

onde ρ_j é a densidade molar do componente j , dada pela Equação (24)

$$\rho_j = x_j \rho \quad (24)$$

\sum_{B_j} representa o somatório sobre todos os sítios na molécula j e \sum_j representa o somatório sobre todos os componentes presentes na mistura.

Então, verifica-se que X^{A_i} é uma matriz que apresenta a dimensão $\Delta^{A_i B_j}$, que é a força de associação entre dois sítios, dada pela Equação (25).

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs} \left[e^{\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B} \right)} - 1 \right] (\sigma_{ij}^3 k^{A_i B_j}) \quad (25)$$

Para sistemas contendo compostos com dissociação, dois parâmetros adicionais são utilizados para determinar as interações existentes entre os sítios de associação A_i e B_i de um componente puro i : a energia de associação $\epsilon^{A_i B_j}$ e o volume efetivo de associação $k^{A_i B_j}$. As regras de misturas para determinar esses dois parâmetros, proposta por Wolbach e Sandler (1998), baseia-se de uma análise de associação em fase gasosa no limite de baixa pressão, dadas pelas Equações (26) e (27).

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j}) \quad (26)$$

$$k^{A_i B_j} = \sqrt{k^{A_i B_i} \cdot k^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{0.5(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (27)$$

3.5.3 Equação Peng-Robinson (PR)

A expressão geral da Equação de Estado Cúbica desenvolvida por Peng e Robinson (1976) é dada pela Equação (28).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (28)$$

em que P é a pressão, V é o volume molar, T a temperatura, $\alpha(T)$ é o parâmetro dependente da temperatura, b o co-volume e R a constante dos gases perfeitos.

Os parâmetros dos componentes puros b e $\alpha(T)$ podem ser determinados por intermédio das Equações (29) e (30), respectivamente.

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (29)$$

$$\alpha(T) = \alpha(T_c, P_c) [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (30)$$

onde $\alpha(T_c, P_c)$ é dado conforme Equação (31):

$$\alpha(T_c, P_c) = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (31)$$

em que T_c e P_c são, respectivamente, a temperatura e pressão críticas.

k é o parâmetro que é função do fator acêntrico, ω , e pode ser calculado conforme a Equação (32).

$$k = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (32)$$

3.5.4 Regra de Mistura Stryjek-Vera (STV)

Segundo Stryjek e Vera (1986), a regra de mistura da forma “Van Laar”, conforme as Equações (33) e (34), gera melhores resultados de correlação do que a Regra de Mistura do Tipo “Margules”.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij}^{SV} k_{ji}^{SV}}{x_i k_{ij}^{SV} + x_j k_{ji}^{SV}} \right), \quad \text{com } \lambda_{ij}^{SV} := k_{ij}^{SV} - k_{ji}^{SV} = -\lambda_{ji}^{SV} \quad (33)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}), \quad \text{com } l_{ij} = l_{ji} \quad (34)$$

3.6 Propriedades Termodinâmicas dos LI

As propriedades Termodinâmicas dos Líquidos Iônicos foram obtidas em Valderrama, Robles (2007) e Nwosu, Schleicher e Scurto (2009) e as propriedades do Dióxido de Carbono em Pfohl, Petkov, Brunner (2000). As propriedades críticas e estruturais dos componentes puros avaliados pelo presente trabalho estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades Críticas e Estruturais dos LI e Dióxido de Carbono.

| Líquido Iônico | Fórmula | M _w (g/mol) | T _c (K) | P _c (bar) | ω | Autor |
|---|---------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|-------|-------------------------------------|
| 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosphate | [Bmin][PF ₆] | 284,2 | 708,9 | 17,3 | 0,755 | Valderrama, Robles (2007) |
| 1-methyl-3-ethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide | [Emin][TF ₂ N] | 391,3 | 1245 | 32,6 | 0,182 | Valderrama, Robles (2007) |
| 1-n-hexyl-3-methyl-bromide of imidazolium | [C ₆ min][Br] | 247,2 | 841,1 | 26,7 | 0,607 | Nwosu, Schleicher, Scurto (2009) |
| 1-n-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate | [Omin][BF ₄] | 282,1 | 726,1 | 16 | 0,995 | Valderrama, Robles (2007) |
| 1-n-butyl-3-methylimidazolium nitrate | [Bmin][NO ₃] | 201,2 | 946,3 | 27,3 | 0,604 | Valderrama, Robles (2007) |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 44,0 | 304,1 | 73,8 | 0,225 | Pforl, Petrov, Brunner (2000) |

3.7. Parâmetros da Equação de Estado PC-SAFT

Cinco parâmetros para os componentes puros do Modelo Termodinâmico PC-SAFT foram utilizados para executar a otimização dos parâmetros de interação binária e simulação de cada sistema para cada faixa de temperatura, o diâmetro efetivo de colisão, d_i (Å), o número de segmentos formadores da cadeia (m), o segmento de energia (ϵ/k_B (K)), além da energia de associação, ϵ_{AB}/k_B (K), e do volume efetivo de associação, K_{AB} , foram retirados da literatura. Tais parâmetros, oriundos do trabalho de Chen, Mutelet e Jaubert (2012) para cada componente puro, estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros da Equação de Estado PC-SAFT para cada componente puro.

| Líquido Iônico | d_i (Å) | ϵ/k_B (K) | m | K_{AB} | ϵ_{AB}/k_B (K) | Sítios | Referências |
|-----------------|-----------|--------------------|--------|----------|-------------------------|--------|----------------------------------|
| [Bmin][PF6] | 4,23 | 421 | 4,3 | 0,00225 | 3450 | 1 0 0 | |
| [Emin][TF2N] | 4,18 | 360,5 | 5,38 | 0,00225 | 3450 | 1 2 0 | |
| [C6min][Br] | 4,21 | 391,9 | 4,17 | 0,00225 | 3450 | 1 0 0 | Chen; Mutelet; Jaubert (2012) |
| [Omin][BF4] | 4,32 | 434 | 5,03 | 0,00225 | 3450 | 1 0 0 | |
| [Bmin][NO3] | 4,23 | 393,7 | 3,52 | 0,00225 | 3450 | 1 1 0 | |
| CO ₂ | 2,0729 | 169,21 | 2,7852 | 0 | 0 | 0 0 0 | |

Fonte: Próprio autor (2018).

4. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho pode ser dividida em três partes:

- Escolha dos Dados Experimentais: seleção dos dados experimentais para os sistemas em condições de ELV na literatura envolvendo Dióxido de Carbono e Líquidos Iônicos, criando assim um banco de dados experimentais para tais sistemas de interesse.
- Implementação do Modelo Termodinâmico: Desenvolvimento e implementação no software PE-2000 dos parâmetros do modelo termodinâmico PC-SAFT de cada componente, assim como de suas propriedades termodinâmicas, e consequente validação do mesmo, bem como, do programa computacional, com os dados experimentais, para estimativa dos parâmetros de interação binária.
- Avaliação do Modelo Termodinâmico: Obtenção dos parâmetros de interação, oriundos da otimização dos sistemas estudados em cada temperatura de dados experimental encontrada, visando a representação do comportamento de fases para o menor erro possível entre os dados experimentais e os calculados pelos modelos propostos (PC-SAFT e PR+STV).

4.1 Dados Experimentais dos Sistemas Binários obtidos da Literatura

A solubilidade de CO₂ em líquidos iônicos foi modelada usando as equações de estado PC-SAFT com regra de mistura Quadrática com um parâmetro ajustável e Peng-Robinson (PR) com regra de mistura Stryjek-Vera (STV) com três parâmetros ajustáveis. Diferentes temperaturas foram avaliadas para cada sistema em condição de equilíbrio Líquido Vapor (ELV) de acordo com os dados disponíveis na literatura. Os dados experimentais foram obtidos na literatura em Blanchard, Brenecke, Gu (2001); Nwosu, Schleicher e Scurto (2009); Liu et al. (2003); Ren, Sensenich, Scurto (2010). As características desses sistemas, faixas de temperatura e pressão, componentes envolvidos e composição estudados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Características físicas dos sistemas binários em estudo.

| Sistema | Solvente | Líquido Iônico | NP | Intervalo dos dados empregados | | | Referências |
|---------|-----------------|---------------------------|----|--------------------------------|----------------|------------------|--------------------------------------|
| | | | | T (K) | P (bar) | X _{CO2} | |
| 1 | CO ₂ | [Bmin][NO ₃] | 24 | 313,15 - 333,15 | 0,97 - 93,17 | 0,000 - 0,530 | Blanchard, Brenecke, Gu (2001) |
| 2 | | [Bmin][PF ₆] | 24 | 313,15 - 333,15 | 0,97 - 95,67 | 0,000 - 0,729 | Blanchard, Brenecke, Gu (2001) |
| 3 | | [Bmin][PF ₆] | 35 | 313,15 - 333,15 | 1,00 - 129,30 | 0,000 - 0,639 | Liu et al. (2003) |
| 4 | | [C ₆ min][Br] | 11 | 313,15 - 333,15 | 30,90 - 148,91 | 0,080 - 0,532 | Nwosu, Schleicher e Scurto (2009) |
| 5 | | [Emin][TF ₂ N] | 21 | 298,15 - 343,15 | 12,35 - 147,94 | 0,247 - 0,782 | Ren, Sensenich, Scurto. (2010) |
| 6 | | [Omin][BF ₄] | 24 | 313,15 - 333,16 | 0,97 - 93,73 | 0,000 - 0,708 | Blanchard, Brenecke, Gu (2001) |

4.2 PE-2000

Para o presente trabalho, foi escolhido o software “Phase equilibrium 2000” (PE 2000) para calcular o estado de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas binários envolvendo CO₂ e LI, pois, além de ser um software livre, é facilmente utilizável para o estudo do comportamento de fases de sistemas binários. Tal programa foi desenvolvido por Pfohl, Petkov, Brunner (2000). Além disso, o mesmo já foi utilizado em outros estudos com excelentes resultados tanto em termos de correlação como de predição de comportamento de fases em diferentes condições operacionais (PETKOV, PFOHL, BRUNNER, 2000; SCHWARZ e NIEUWOUTD, 2003; TEODORESCU, LUGO, FERNANDEZ, 2003), incluindo estudos para sistemas compostos por líquidos iônicos e CO₂ a altas pressões (FREITAS et al., 2013).

Otimização é executada utilizando o algoritmo modificado Simplex (NELDER; MEAD, 1965) para regressão dos parâmetros de interação binária de ambos os modelos termodinâmicos (PC-SAFT e PR+STV), minimizando a função objetivo do desvio absoluto médio relativo (%AARD, do inglês, *absolute average relative deviation*) e do desvio absoluto médio (%AAD, do inglês, *absolute average deviation*) para frações molares da fase líquida e de vapor. Tais minimizações estão correlacionadas nas Equações (28) e (29).

$$\%AARD = \frac{100}{NP} \left(\sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{pred}}{x_i^{exp}} \right| + \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i^{exp} - y_i^{pred}}{y_i^{exp}} \right| \right) \quad (28)$$

$$\%AAD = \frac{100}{NP} \left(\sum_{i=1}^N |x_i^{exp} - x_i^{pred}| + \sum_{i=1}^N |y_i^{exp} - y_i^{pred}| \right) \quad (29)$$

Diversos trabalhos científicos sobre modelagem termodinâmica de sistemas binários formado por LI e CO₂ foram publicados. Entretanto, isso ocorrera utilizando apenas alguns Modelos Termodinâmicos, tais como as Equações Cúbicas de Estado, porém, não com a Equação de Estado PC-SAFT, a qual se mostra praticamente apenas como um modelo teórico. Tal modelo se mostra bastante robusto, em ocorrência de estar atrelado a diversos parâmetros teóricos, os quais são apresentados como uma dificuldade ao desenvolvimento do respectivo trabalho, tendo em vista que, para a correta simulação dos sistemas utilizando o referido Modelo Termodinâmico, tais dados devem se mostrar coerentes.

Todas as simulações realizadas pelo Respeetivo trabalho foram desenvolvidas utilizando o software livre PE-2000, utilizando a equação de estado de PC-SAFT para a modelagem dos sistemas binários compostos por CO₂ e líquidos iônicos. Em todos os casos foi utilizado um computador portátil com processador Intel core i3, com barramento 2,4 GHz, memória RAM de 4 GB e sistema operacional Windows 10 de 64 bits. Onde cada simulação ocorra em um intervalo de tempo de no máximo 5 minutos, pois o software livre PE-2000 garante essa rápida convergência, devido a sua grande densidade de interações e robustez.

4.3 Avaliação dos Resultados

Os parâmetros ajustáveis de tais Modelos Termodinâmicos foram otimizados no *software PE2000* e utilizados para o estudo do comportamento de fases dos sistemas nas condições operacionais estabelecidas. Enfatizando que vários cálculos foram realizados durante a estimativa dos parâmetros, partindo de diferentes valores (estimativas) iniciais. Essa metodologia foi utilizada para tentar suprir as deficiências de convergência observadas no algoritmo *Simplex* (usado de forma nativa pelo software PE-2000), quando utilizado na resolução desse tipo de problema. Os resultados obtidos foram transcritos e avaliados utilizando o *software Excel 2013* para a construção dos gráficos da pressão *vs.* composição de CO₂ na fase líquida (*P_x*) das curvas preditivas, bem como comparar aos pontos experimentais em cada faixa de temperatura. Além disso, os desvios médios relativos (%*AARD*) foram calculados, para ambos os modelos, entre os dados experimentais e os dados calculados pela simulação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Resultados obtidos com a Simulação usando ambos Modelos Termodinâmicos

Os parâmetros ajustáveis de cada modelo Termodinâmico (K_{ij} para a PC-SAFT e K_{ij} , L_{ij} , λ_{ij} para a PR com regra de mistura Stryjek-Vera), bem como os desvios associados (%AARD), os quais foram determinados a partir da otimização utilizando o software *PE2000* para cada sistema em cada condição experimental, constam na Tabela 6.

Ambos os modelos alcançaram correlações razoáveis, como observado a partir do Desvios Médios levando em consideração a elevada complexidade associada aos sistemas estudados. Contudo, de acordo com os %AARD médios entre os dois modelos, 8,0882% para a equação PC-SAFT contra 8,3264% da PR+STV, a equação PC-SAFT apresenta aspectos preditivos, de modo geral para tais sistemas, mais satisfatório, como comprovado pelos desvios.

Em casos específicos, ambos os modelos conseguiram obter boa representação termodinâmica dos sistemas estudados, ocorrendo até no mesmo sistema em temperaturas diferentes ou em regiões deferentes no intervalo, como comprovado pelos Sistemas 3 e 5, esse comportamento pode estar associado com desvios relacionados com a aquisição dos parâmetros dos modelos obtidos de cada componente.

O melhor intervalo experimental descrito por ambos os Modelos Termodinâmicos foi o Sistema 1 na faixa de temperatura de 323,15 K, apresentando AARD%, de 1,6826 % (PC-SAFT) e 1,6150 % (PR+STV). E o intervalo menos satisfatórios dentre todos os sistemas foi para o Sistema 4, na faixa de temperatura de 333,15 K, para o PC-SAFT, com AARD de 33,3418%, e o Sistema 5, na faixa de temperatura de 298,15 K, para o PR+STV, com AARD de 34,1348%.

Os melhores sistemas simulados pela Equação de Estado PC-SAFT foram os Sistemas 1 e 2, com os AARD%, no intervalo de temperatura de 313,15 – 333,15 K para os dois sistemas citados, respectivamente, de 2,9520 % para o Sistema 1, e para o Sistema 2, de 2,6527 %.

Os melhores sistemas simulados pelo Modelo Termodinâmico PR+STV foi o Sistemas 1, obtendo os AARD, no intervalo de temperatura 313,15 – 333,15 K, respectivamente, de 2,6956 %.

Tabela 6: Parâmetros ajustáveis de cada EoS bem como os Desvios Médios Absolutos.

| Sistema | T (K) | MODELO TERMODINÂMICO | | | | | |
|---------------------|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|-----------------------|---------|
| | | PR+STV | | | PC-SAFT | | |
| | | <i>K_{ij}</i> | <i>L_{ij}</i> | <i>λ_{ij}</i> | %AARD | <i>K_{ij}</i> | %AARD |
| 1 | 313,15 | 0,1921 | 0,0482 | 0,0486 | 3,1346 | 0,3636 | 4,0894 |
| | 323,15 | 0,1715 | 0,0389 | 0,0643 | 1,6150 | 0,3525 | 1,6826 |
| | 333,15 | 0,1712 | 0,0392 | 0,0707 | 3,3373 | 0,3499 | 3,0839 |
| 2 | 313,15 | 0,2096 | 0,0311 | 0,0972 | 5,5574 | 0,3226 | 3,2099 |
| | 323,15 | 0,2061 | 0,0316 | 0,0103 | 6,1349 | 0,3175 | 2,7904 |
| | 333,15 | 0,2012 | 0,0346 | 0,0106 | 8,3698 | 0,3094 | 1,9578 |
| 3 | 313,15 | 0,1564 | 0,0105 | 0,0304 | 8,8001 | 0,2725 | 13,3003 |
| | 323,15 | 0,1799 | 0,0246 | 0,0425 | 7,3527 | 0,2529 | 5,1292 |
| | 333,15 | 0,2197 | 0,0458 | 0,0370 | 8,2271 | 0,2539 | 4,8493 |
| 4 | 313,15 | 0,1069 | -0,0542 | 0,0513 | 10,1459 | 0,3897 | 14,4463 |
| | 333,15 | 0,1183 | -0,0508 | 0,0583 | 2,7166 | 0,3829 | 33,3418 |
| 5 | 298,15 | 0,1678 | 0,0286 | 0,0137 | 34,1348 | 0,2720 | 11,2361 |
| | 323,15 | 0,0980 | 0,0264 | 0,0636 | 5,1987 | 0,2822 | 12,6152 |
| | 343,15 | 0,0976 | 0,0296 | 0,0545 | 9,7446 | 0,2602 | 6,6613 |
| 6 | 313,15 | 0,1474 | 0,0134 | 0,0314 | 8,8034 | 0,3125 | 5,0230 |
| | 323,15 | 0,1862 | 0,0637 | 0,0362 | 7,8991 | 0,3052 | 5,5918 |
| | 333,15 | 0,1764 | 0,0099 | 0,1063 | 10,3769 | 0,2982 | 8,4916 |
| Desvio Médio | | | | | 8,3264 | | 8,0882 |

Fonte: Próprio autor (2018).

Os desvios não são tão significativos utilizando tais modelos termodinâmico com parâmetros obtidos da literatura. Além disso, Chen, Mutelet e Jaubert (2012) afirmam que os parâmetros de interação binária, que estão associados a etapa preditiva, os quais são a associação entre os dados experimentais e as EoS, em que muitos modelos preditivos o assumem valores entre 0 ou 1, são dependentes da temperatura (Fonte: próprio autor), sendo assim diferentes de zero ou 1, conforme calculado e mostrado na Tabela 6.

As Figuras de 4 a 9 apresentam os diagramas P_{xy} para os seis sistemas binários avaliados pelo presente trabalho de acordo com as EoS PC-SAFT e PR+STV. A Figura 4 traz os resultados obtidos para o Sistema 1 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{NO}_3]$) com dados obtido de Blanchard, Brenecke, Gu (2001), a Figura 5 traz os resultados obtidos para o Sistema 2 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{PF}_6]$) com os dados retirados de Blanchard, Brenecke, Gu (2001)), a Figura 6 traz os resultados obtidos para o Sistema 3 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{PF}_6]$) com os dados retirados de Liu et al. (2003)), a Figura 7 traz os resultados obtidos para o Sistema 4 ($\text{CO}_2 + [\text{C}_6\text{min}][\text{Br}]$) com dados extraídos de Nwosu, Schleicher e Scurto (2009), a Figura 8 traz os resultados obtidos para o

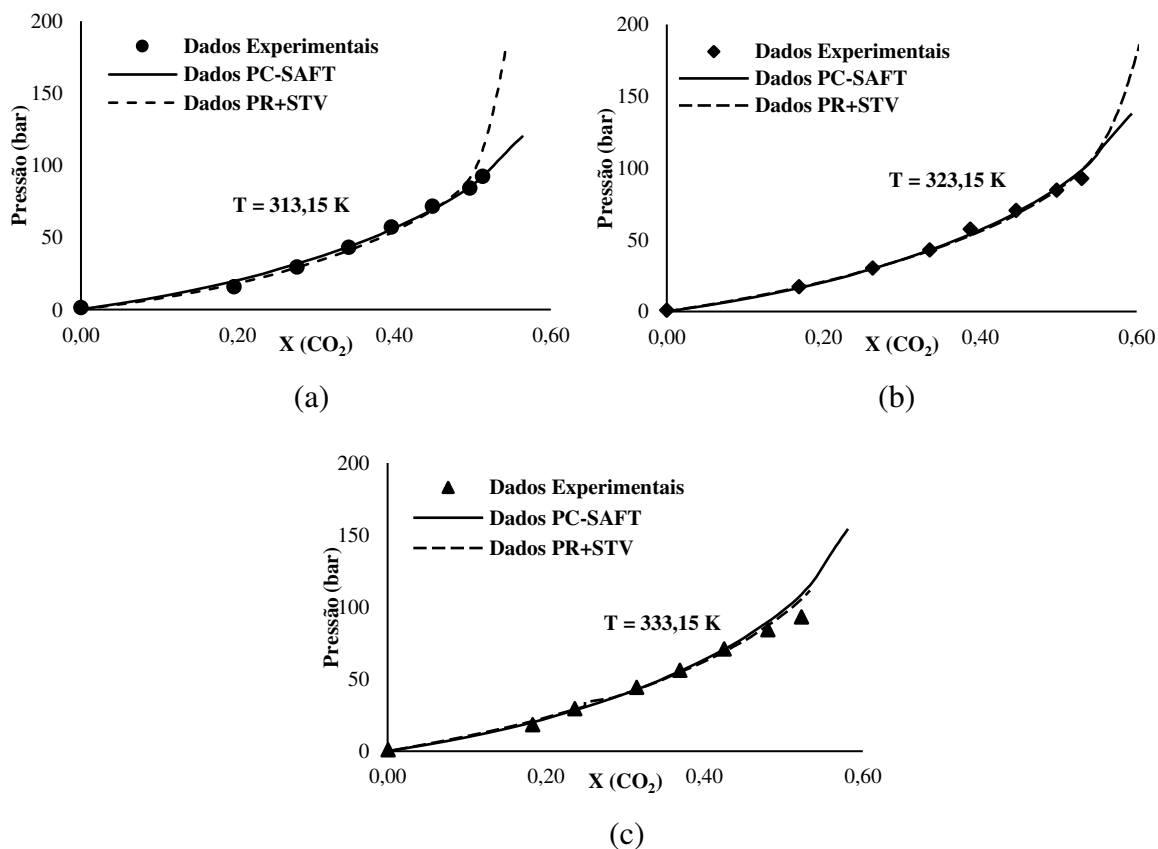
Sistema 5 ($\text{CO}_2 + [\text{Emin}][\text{TF}_2\text{N}]$) obtido em Ren, Sensenich, Scurto (2010) e a Figura 9 traz os resultados obtidos para o Sistema 6 ($\text{CO}_2 + [\text{Omin}][\text{BF}_4]$) obtido em Blanchard; Brenecke, Gu (2001).

O comportamento de fases apresentou um aumento da solubilidade do CO_2 nos líquidos iônicos com o aumento da pressão do sistema tanto para os dados experimentais quanto para os calculados por ambos os modelos. Esse comportamento foi observado para todos os sistemas avaliados e o aumento da temperatura afetou na solubilidade do Dióxido de Carbono na fase Líquida em praticamente todos os sistemas estudados.

É possível verificar a capacidade de predição do comportamento da fase líquida adequadamente por ambos os modelos, sendo os maiores desvios observados nas regiões de alta pressão e elevada composição de CO_2 para a grande maioria dos intervalos experimentais. Os pontos mais destoantes dos sistemas observados foi o Sistema 4 ($\text{CO}_2 + [\text{C}_6\text{min}][\text{Br}]$) para ambos Modelos Termodinâmicos, o que pode indicar alguma tendência, como em obtenção de parâmetros críticos e estruturais do LI.

Constata-se, avaliando de forma mais direta os resultados para o Sistema 1 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{NO}_3]$), que ambos os Modelos termodinâmicos estudados nesse trabalho, conseguem alcançar boas curvas preditivas, como observado pelas curvas dos gráficos nas temperaturas de 313,15 K; 323,15 K; 333,15 K apresentados na Figura 4. Contudo, a capacidade preditiva da EoS PC-SAFT apresentou resultados mais satisfatórios, pois nas regiões de alta pressão apresenta um desvio menor, quando comparados aos dados experimentais. Esses desvios são mais acentuados quando comparamos à EoS PR+STV com o conjunto de dados experimentais apresentados na Figura 4. Esses resultados ficam mais evidentes se observarmos o sistema na temperatura de 313,15 K. Ou seja, o sistema $\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{NO}_3]$, foi melhor representado pela EoS PC-SAFT.

Figura 4 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 1 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{NO}_3]$) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K.

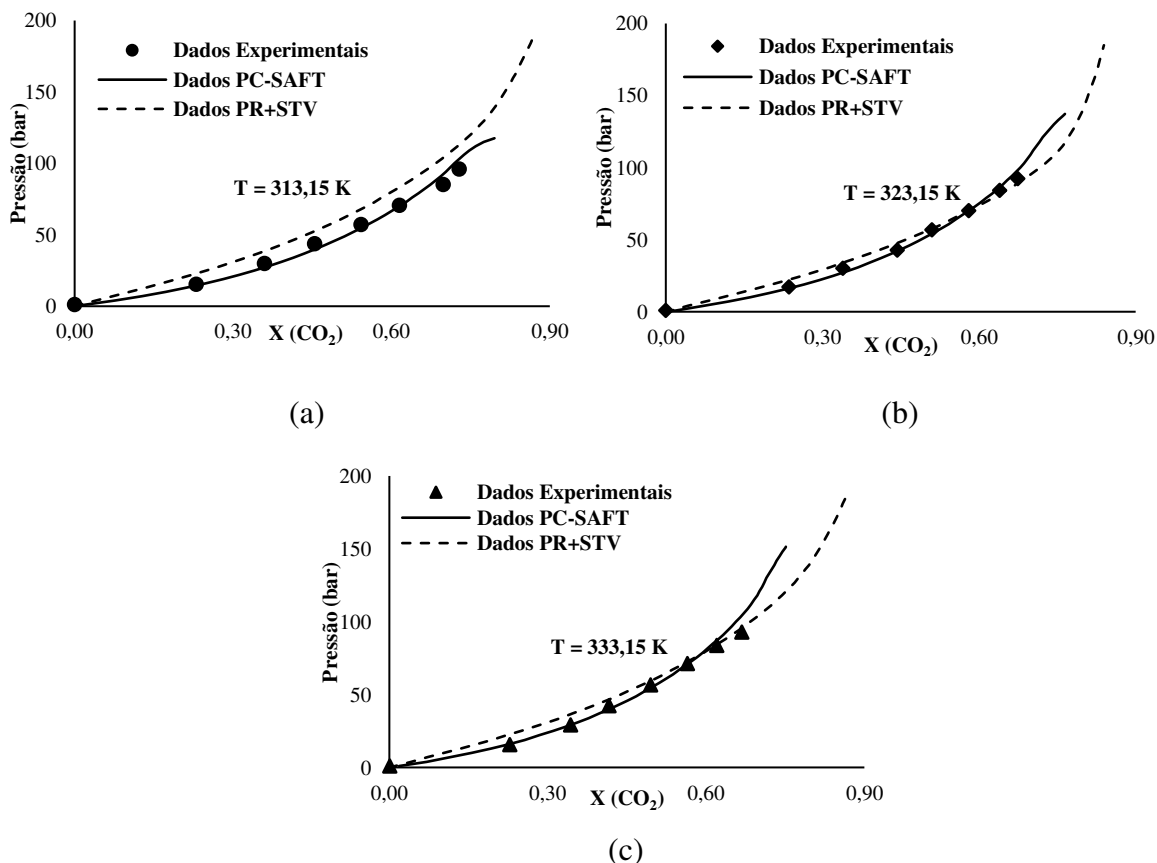


Fonte: Próprio autor (2018).

Para o Sistema 2 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{PF}_6]$ com os dados retirados de Blanchard, Brenecke, Gu (2001)), conforme resultados apresentados na Figura 5, a EoS PC-SAFT também consegue obter melhores representações termodinâmicas quando comparada com a EoS PR+STV para as três temperaturas estudadas nesse sistema, havendo apenas pequenos desvios nas regiões de alta pressão (resultado esperado devido a maior não idealidade do sistema nessa região), contudo os desvios da PR+STV ocorrem em todos os intervalos experimentais, mesmo não sendo tão acentuados, principalmente na temperatura de 313,15 K.

Nas outras duas faixas de temperatura – 323,15 K e 333,15 K –, os desvios foram notórios em regiões intermediárias de pressão. Isso indica que o Sistema 2 foi melhor analisado, em termos preditivos, pela EoS PC-SAFT.

Figura 5 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 2 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{PF}_6]$ com os dados retirados de Blanchard, Brenecke, Gu (2001)) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e (c) 333,15 K.



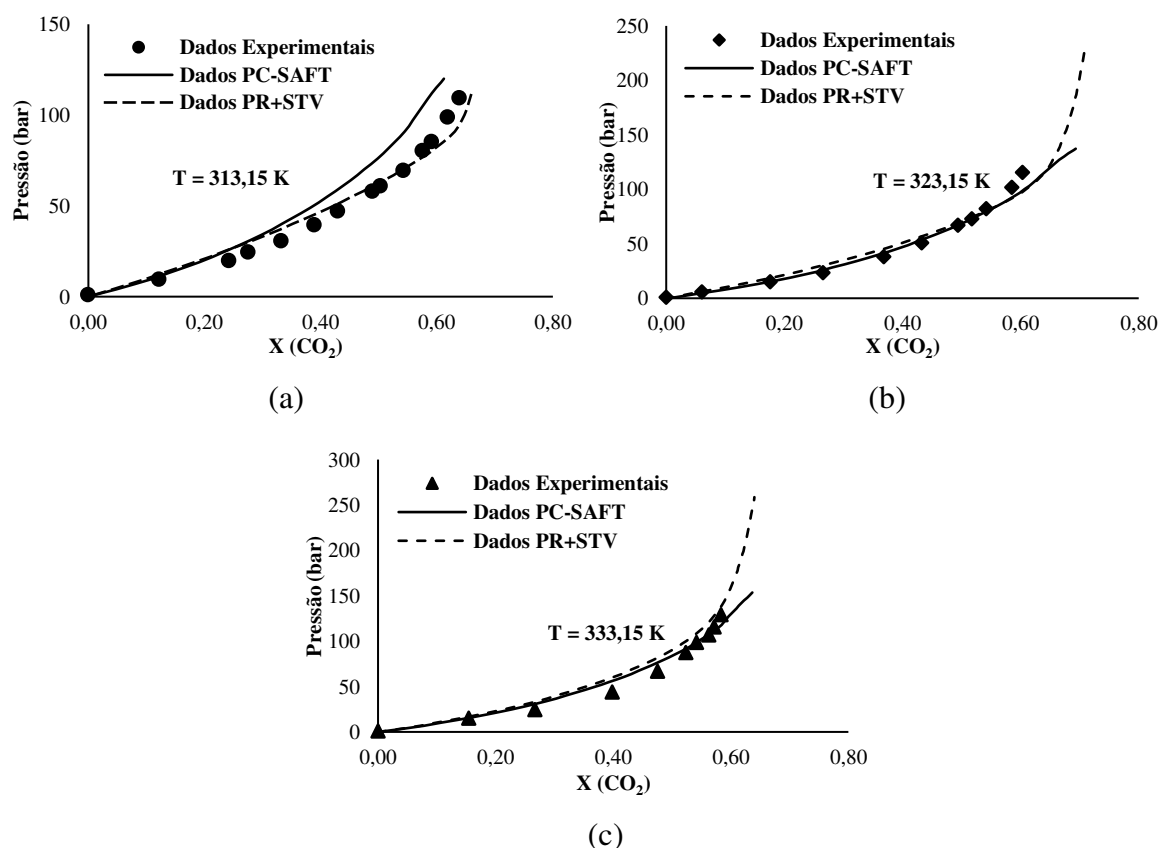
Fonte: Próprio autor (2018).

O Sistema 3 ($\text{CO}_2 + [\text{Bmin}][\text{PF}_6]$) com os dados retirados de Liu et al. (2003)), os desvios são moderadamente consideráveis para os dois modelos, o conjunto de dados experimentais e a modelagem termodinâmica realizada, são apresentados na Figura 6. Contudo a PC-SAFT apresenta desvios maiores para as três temperaturas, principalmente em 313,15 K comparado à PR+STV, mas na temperatura de 323,15 K os dois apresentam resultados praticamente idênticos e com desvios em relação aos dados experimentais baixos.

Na temperatura de 333,15 K os desvios mais acentuados foram no intervalo intermediário, conseguindo ter bons resultados nas regiões de alta pressão, mas os resultados da EoS PR+STV foram mais apreciáveis do que os da EoS PC+SAFT quando comparados aos dados experimentais. Isto significa que para este sistema a EoS PR+STV mostrou-se mais eficiente na representação dos dados. Esse comportamento não era esperado, e pode estar

relacionado com variações nas condições de obtenção dos parâmetros do líquido iônico [Bmin][PF₆] para a EoS PC-SAFT por Chen, Mutelet, Jaubert (2012).

Figura 6 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 3 (CO₂ + [Bmin][PF₆]) com os dados retirados de Liu et al. (2003)) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K.

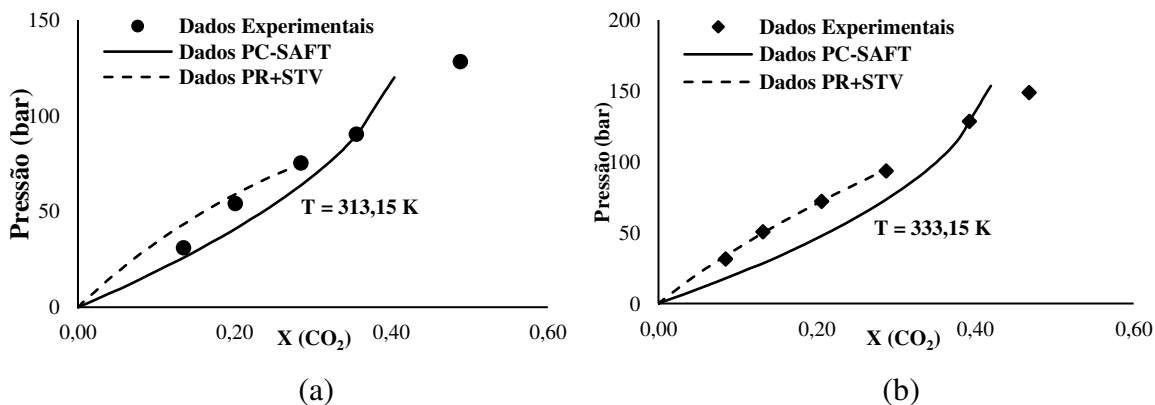


Fonte: Próprio autor (2018).

Já o Sistema 4 (CO₂ + [C₆min][Br]), os desvios comparado aos dados experimentais foram elevados para os dois modelos, além da baixa capacidade preditiva para as temperaturas de 313,15 K e 333,15, conforme apresentado na Figura 7. Contudo a EoS PR+STV conseguiu obter uma curva melhor na temperatura de 333,15 K em relação à PC-SAFT, ajustando em alguns pontos aos dados experimentais. Isto significa que, mesmo que os resultados obtidos não foram satisfatórios, para este sistema a PR+STV mostrou-se mais significativa para os primeiros pontos experimentais. Para alguns dos pontos apresentados foram observados erros numéricos ao longo do processo de otimização de parâmetros, dificultando o cálculo para esse sistema, pois as curvas de predição não conseguiram acompanhar os pontos experimentais.

Mais uma vez, esse desvio pode estar associado com a baixa qualidade dos parâmetros para o LI [C₆min][Br] para a EoS PC-SAFT.

Figura 7 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 4 (CO₂ + [C₆min][Br]) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K e (b) 333,15 K.



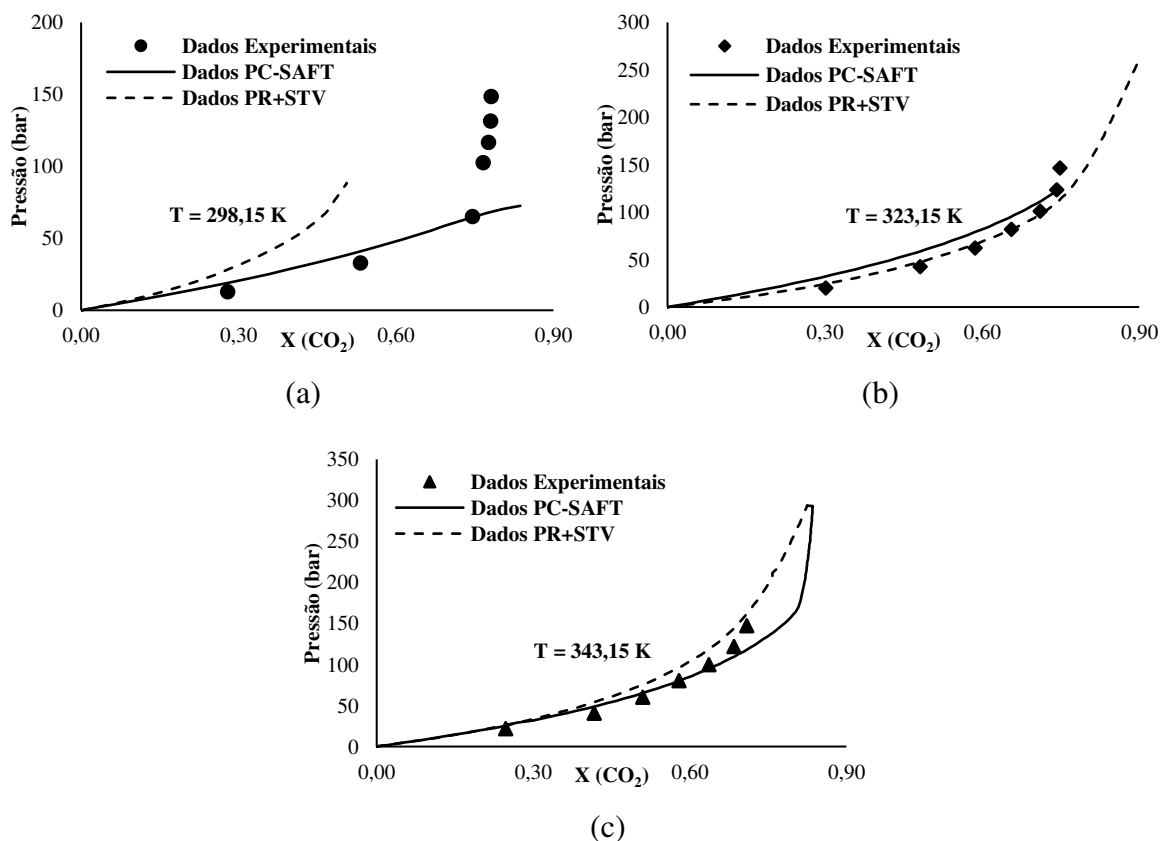
Fonte: Próprio autor (2018).

No Sistema 5 (CO₂ + [Emin][TF₂N]), os resultados preditivos obtidos na temperatura de 313,15 K, baseado na Figura 8, a representação do equilíbrio LV a representação do equilíbrio não foi alcançada para ambos modelos testados, contudo, os resultados da EoS PR+STV foram inferiores quando comparados com os resultados obtidos com uso da EoS PC-SAFT.

Para temperatura de 323,15 K, utilizando a EoS PR+STV, também não obteve representação dos dados, obtendo desvios substanciais em relação aos dados experimentais, e os dados da EoS PC-SAFT conseguiu convergências apenas satisfatórias dentro dessas mesmas condições.

Na temperatura de 333,15 K, a EoS PC-SAFT garantiu melhor convergência do que a EoS PR+STV, obtendo pequenos desvios nas regiões de alta pressão. Isto mostra que, para o sistema em questão, ambas as EoS obtiveram êxitos em uns intervalos e para outros os resultados preditivos foram bem discrepantes em comparação aos dados experimentais. Esse comportamento, mais uma vez, pode estar associado com a qualidade dos parâmetros para o LI [Emin][Tf₂N] para a EoS PC-SAFT.

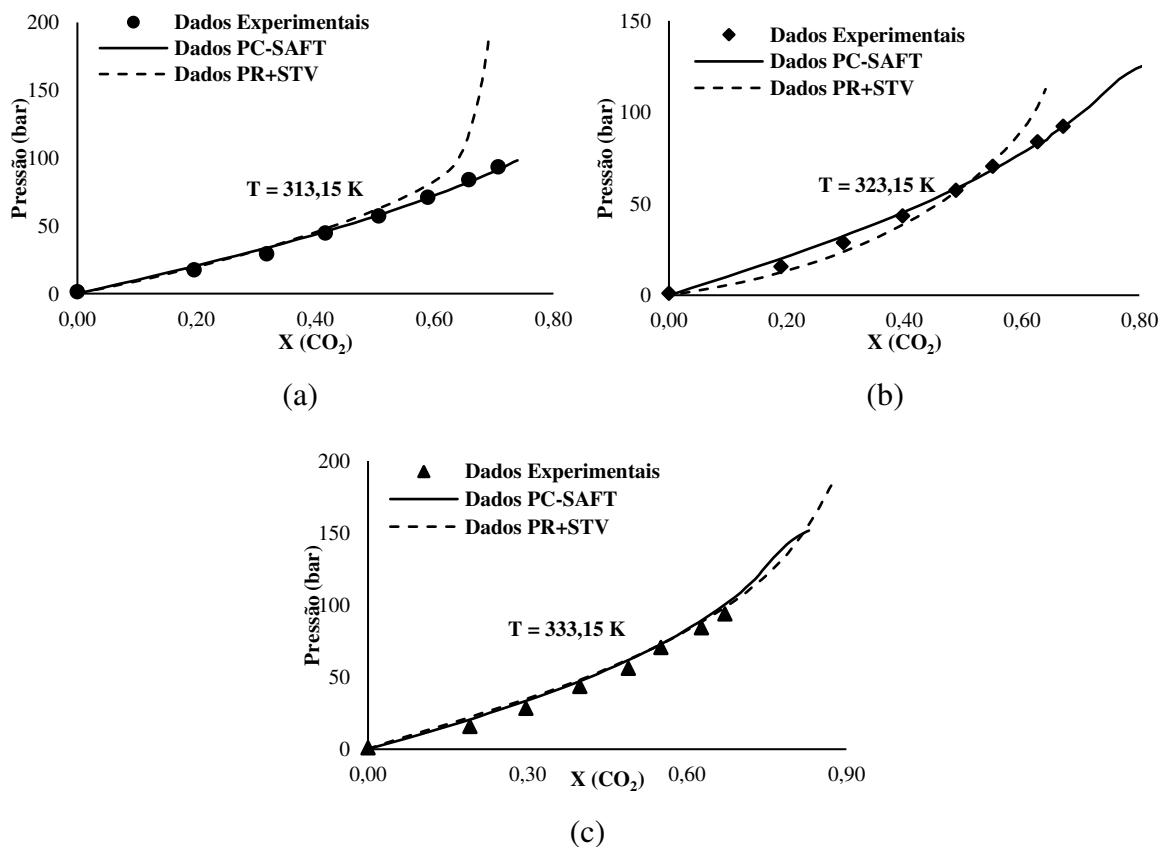
Figura 8 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 5 ($\text{CO}_2 + [\text{Emin}][\text{TF}_2\text{N}]$) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 298,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K.



Fonte: Próprio autor (2018).

Para o Sistema 6 ($\text{CO}_2 + [\text{Omin}][\text{BF}_4]$), os resultados mais próximos do experimental obtidos foram para a EoS PC-SAFT, principalmente na temperatura de 313,15 K, obtendo resultados menos satisfatórios para a temperatura de 333,15 K, apresentando desvios nas regiões intermediárias e de alta pressão, como ocorre com a EoS PR+STV para tal sistema, apresentando convergência semelhantes para a temperatura de 333,15 K, conforme Figura 9. A EoS PC-SAFT garantiu convergência preditiva inclusive nas regiões de alta pressão, principalmente nas temperaturas de 313,15 K e 323,15 K, o que a EoS PR+STV não conseguiu obter em relação aos dados experimentais. Mostrando que para tal sistema, a PC-SAFT garantiu melhor relação preditiva comparando à PR+STV.

Figura 9 – Resultados experimentais e calculados de ELV para o Sistema 6 (CO_2 + [Omin][BF_4]) em condições isotérmicas utilizando EoS PC-SAFT e PR+STV nas temperaturas de (a) 313,15 K; (b) 323,15 K e c) 333,15 K.

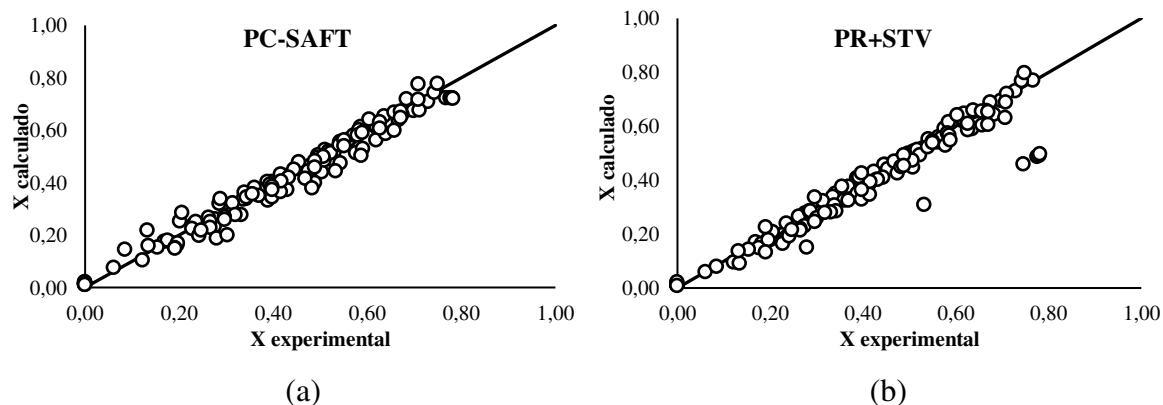


Fonte: Próprio autor (2018).

A Figura 10 apresenta, para as fases líquidas, uma comparação entre os valores preditos pela EoS de PC-SAFT, Figura 10 (a), e os valores calculados da PR combinada com a regra de mistura Stryjek-Vera, Figura 10 (b). Nelas estão compilados todos os dados experimentais utilizados para todos os sistemas avaliados (todos os componentes em todas temperaturas), totalizando 139 pontos experimentais testados.

Conforme resultados apresentados na Figura 10, os resultados obtidos com a EoS PC-SAFT foram satisfatórios em comparação relação aos dados experimentais dentro dos intervalos estudados para os sistemas considerados nesse trabalho, obtendo um desempenho geral superior ao observado para a EoS PR+STV, isso é demonstrado pela disposição dos dados calculados sobre a reta bissetriz do Eixo Cartesiano, onde quanto mais dispostas sobre tal reta mais próximos estarão os valores calculados dos valores experimentais. Como mostrado pela Figura 10 (b), alguns pontos sofreram desvios acentuados, em contrapartida o mesmo não ocorre com os dados obtidos pela PC-SAFT, conforme pode-se visualizar na Figura 10 (a).

Figura 10 – (a) Comparação entre os dados experimentais e preditos de fração molar de dióxido de carbono para os sistemas binários avaliados - fase líquida (PC-SAFT). (b) Comparação entre os dados experimentais e preditos de fração molar de dióxido de carbono par os sistemas binários avaliados - fase líquida (PR+STV).



Fonte: Próprio autor (2018).

De forma geral, e de acordo com o esperado para esses tipos de Sistemas Binários, isto é, sistemas envolvendo dióxido de carbono e líquidos iônicos, com a EoS PC-SAFT, em comparação ao modelo termodinâmico PR combinado com a regra de mistura Stryjek-Vera, observou-se uma capacidade ligeiramente superior do modelo PC-SAFT para realização da modelagem termodinâmica dos sistemas estudados.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, os parâmetros de interações binárias para a EoS de PC-SAFT (K_{ij}) e PR combinada com a Regra de Mistura de Stryjek-Vera (K_{ij} ; L_{ij} e λ_{ij}), além do desvio %AARD, foram otimizados para 6 Sistemas Binários envolvendo dióxido de carbono e líquidos iônicos. A faixa de temperatura global do estudo variou de 298,15 K (25 °C) a 343,15 K (70 °C) e a de pressão variou de 0,97 bar (0,96 atm) a 148,91 bar (146,96 atm).

Os dados experimentais foram obtidos na literatura totalizando 139 pontos experimentais, nas diferentes temperaturas consideradas para os sistemas binários estudados. Os parâmetros de interações binárias foram estimados pela minimização de uma função objetivo baseada na fração molar da fase líquida utilizando o algoritmo *Simplex-Nelder-Mead* implementado no *software* livre *PE2000*. Resultados com baixos erros e pequeno tempo computacional (inferiores a 3 minutos) foram observados para todos os sistemas analisados.

Para os sistemas estudados, os desvios mais elevados foram associados com as regiões de alta pressão, isto é, nas regiões em maior proximidade das condições críticas. Sendo que os desvios totais (%AARD) para a PC-SAFT foi de 8,0882 % e 8,3264 % para EoS PR+STV em todos os sistemas avaliados. E a EoS PC-SAFT foi a que apresentou menores desvios para esses sistemas quando comparada com a equação cúbica PR+STV.

Dessa forma, as principais contribuições desse trabalho foram a obtenção dos parâmetros de interações binária para sistemas binários para envolvendo CO₂ e LI, além da análise preditiva que cada EoS realizou para os sistemas estudados. Foi realizado um estudo comparativo desses sistemas, enfatizando uma leve superioridade numérica da EoS PC-SAFT. Esses resultados são facilmente reproduzíveis, uma vez que foram obtidos pelo uso de um *software* livre utilizando parâmetros críticos e termodinâmicos obtidos da literatura, bem como os parâmetros de cada componente puro para implementar na EoS PC-SAFT e na EoS PR+STV.

Baixos desvios para a maioria dos sistemas estudados foram obtidos, sendo verificada uma equivalência numérica entre a PC-SAFT e a EoS Cúbica em muitos dados experimentais, dessa forma, ambos os modelos termodinâmicos apresentaram satisfatória capacidade de representação para o comportamento de fases dos sistemas estudados.

Baseado nos resultados obtidos neste referido trabalho, cria-se uma lacuna para a realização de trabalhos futuros, utilizando a EoS PC-SAFT como modelo preditivo de ELV de sistemas binários envolvendo CO₂ e LI com parâmetros obtidos da literatura, cogita-se assim, a possibilidade de descrever mais sistemas envolvendo LI e CO₂, outros sistemas binários como

envolvendo SO_2 e LI, CH_4 e CO_2 , CH_4 e CO , entre outros. Além disso, obter os parâmetros da PC-SAFT para LI utilizando mecanismos de otimização e implementação em Linguagens de Programação.

REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ, V. H. Á. **Termodinâmica e aplicação de líquidos iônicos**. 2010. 382 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ARGUELLO, S. A. **Uso de Líquidos Iônicos na síntese de Zn para Aplicação em Células Fotoeletroquímicas**. 2019. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Instituto Latino-Americano de Ciências da vida e da Natureza, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Fóz do Iguaçu, 2019.

BARBOSA, M. R. **Determinação de parâmetros de equações de estado para líquidos iônicos a partir de dados de velocidade do som**. 2012. 190 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation theory equation of state for fluids: the square-well potential. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 47, n. 8, p. 2856-2861, 1967.

BENDER, N. **PC-SAFT com Associação: Implementação e Análise do seu Desempenho no Estudo do Equilíbrio de Fases em Sistemas Complexos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BLANCHARD, L. A.; HANCU, D.; BECKMAN, E. J.; BRENECKE, J. F. Green processing using ionic liquids and CO₂. **Nature**, v. 399, p. 28-29, 1999.

BLANCHARD, A.; BRENECKE, J. F.; GU, Z. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 12, p. 2437-2444, 2001.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, n. 8, p. 1709-1721, 1990.

CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A. Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. **I. Pure fluids. Ber. Bunsen-Ges.**, v. 81, n. 10, p. 1048-1052, 1977.

CHEN, Y.; MUTELET, F.; JAUBERT, J. Modeling the Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the PC-SAFT Equation of State. **J. Phys. Chem. B**, v. 116, n. 49, p. 14375–14388, 2012.

COULING, D. J.; BERNOT, R. J.; DOCHERTY, K. M.; DIXON, J. K., MAGINN, E. J. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling. **Royal Society of Chemistry**, v. 8, p. 82-90, 2006.

DUCZINSKI, R. B. **Obtenção De Suportes a partir da Casca de Arroz: Imobilização de Líquidos Iônicos e Avaliação em Captura de CO₂**. 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P.; Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. **Chem. Rev.**, v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 2017.

EVANGELISTA, N. S. **Desenvolvimento de um Método Preditivo para Cálculos de Massa Específica de Líquidos Iônicos em um Amplo Intervalo de Temperatura e Pressão**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

FIRAHA, D. S.; KIRCHNER, B. Tuning the Carbon Dioxide Absorption in Amino Acid Ionic Liquids. **Chem. Sus. Chem.**, v. 9, n. 13, p. 1591-1599, 2016.

FRANZOI, A. C; BRONDANI, D.; ZAPP, E.; MOCCELINI, S. K.; FERNANDES, S. C.; VIEIRA, I. C. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Quím. Nova**, Florianópolis-SC, v. 34, n. 6 p. 1042-1050, 2011.

FREITAS, A. C. D.; CUNICO, L. P.; AZNAR, M.; GUIRARDELLO, R. Modeling vapor liquid equilibrium of ionic liquids+gas binary systems at high pressure with cubic equations of state. **Brazilian journal of chemical engineering**, Campinas, v. 30, p. 63-73, 2013.

GATHERGOOD, N; SCAMMELLS, P. J. Design and Preparation of Room-Temperature Ionic Liquids Containing Biodegradable Side Chains. **Aust. J. Chem.**, v. 55, n. 9, p. 557-560, 2002.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, n. 4, p. 1244-1260, 2001.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.41, n. 22, p. 5510–5515, 2002.

LEE, Y.-Y.; EDGEHOUSE, K.; KLEMM, A.; MAO, H.; PENTZER, E.; GURKAN, B. Capsules of Reactive Ionic Liquids for Selective Capture of Carbon Dioxide at Low Concentrations. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 12, n. 16, p. 19184-19193, 2020.

HANTAO, L. W.; TOLEDO, B. R.; AUGUSTO F. Fases Estacionárias de Líquidos Iônicos em Cromatografia Gasosa: Fundamentos, Avanços Recentes e Perspectivas. **Quim. Nova**, v. 39, n. 1, p. 81-93, 2016.

LEI, Z.; CHEN, B.; KOO, Y.-M.; MACFARLANE, D. R. Introduction: Ionic Liquids. **Chem. Ver.**, v. 117, n. 10, p. 6633-6635, 2017.

LEMUS, J.; SILVA, F. A. D.; PALOMAR, J.; CARVALHO, P. J.; COUTINHO, J. A. P. Solubility of carbon dioxide in encapsulated ionic liquids. **Separation and Purification Technology**. v. 196, n. 8, p. 41-46. 2018.

LI, Z. -J.; ZHEN, M. -Y.; XU, Q. -Q.; ZHOU D.; YIN, J. -Z. Preparing supported ionic liquids by continuous supercritical carbon dioxide adsorption method. **Mater. Res. Express**. v.6, n. 8, p. 1-14. 2019.

LIU, Z; WU, W.; HAN, B.; DONG, Z.; ZHAO, G.; WANG, J.; JIANG, T.; YANG, G. Study on the Phase Behaviors, Viscosities, and Thermodynamic Properties of CO₂/[C₄mim][PF₆]/Methanol System at Elevated Pressures. **Full Paper**, v. 9, n. 16, p. 3897-3903, 2003.

LIU, M. S.; LIANG, L.; LI, X.; GAO, X. X.; SUN, J. M. Novel urea derivative-based ionic liquids with dual-functions: CO₂ capture and conversion under metal- and solvent-free conditions. **Green Chem**. v. 9, n. 18, p. 2851–2863. 2016.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos+hidrocarbonetos alifáticos+líquidos iônicos**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

NASCIMENTO, M. V. C. **Equilíbrio de CO₂ em Misturas Aquosas de Aminas e Líquidos Iônicos**. 2017. 250 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p 308-313, 1965

NWOSU, S. O.; SCHLEICHER, J. C.; SCURTO, A. M. High pressure phase equilibria for the synthesis of ionic liquids in compressed CO₂ for 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide with 1-bromohexane and 1-methylimidazole. **The journal of supercritical fluids**, v. 51, n. 1, p. 1-9, 2009.

OLIVEIRA, L. T. **Captura de CO₂ em Estruturas Metalorgânicas com Sítios Metálicos Abertos Impregnadas com Líquidos Iônicos**. 2020. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, p. 1-56, 2010.

PENG, D.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Ind. Eng. Chem.**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.

PENG, D.; KLEIWEG, A.-J.; WINKELMAN, J. G. M.; SONG, Z.; PICCHIONI, F. A Hierarchical Hybrid Method for Screening Ionic Liquid Solvents for Extractions Exemplified by the Extractive Desulfurization Process. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 9, n. 7, p. 2705-2716, 2021.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ, E.; CRUAÑAS, R.; GARAU, M. A.; ARNINGB, J.; BOTTIN-WEBERB, U.; STOLTE, S. (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. **Journal of hazardous materials**, v. 261, p. 99–105, 2013.

PETKOV, S.; PFOHL, O.; BRUNNER, G. PE 2000 allows for implementation of EoS by users. **18th European Seminar on Applied Thermodynamics**. Kutná Hora, Czech Republic, June 8-11, 2000.

PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. PE2000: A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibrium. **München: Utz, Wissenschaft, München**, 2000.

PHAM, T.P.T.; CHO, C.-W.; YUN, Y.-S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A Review. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 352-372, 2010.

PRAUSNITZ, J. M. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.

RAMOS, T. J. de S. **Líquidos Iônicos Carboxilatos: Síntese, Caracterização e Sinergismo com Íons Lantanídeos**. 2018. 189 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) –

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

RANKE, J.; MÖLTER, K.; STOCK, F.; BOTTIN-WEBER, U.; POCZOBUTT, J.; HOFFMANN, J.; ONDRUSCHKA, B.; FILSER, J.; JASTORFF, B. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 58, n. 3, p. 396-404, 2004.

REN, W.; SENSENICH, B.; SCURTO, A. M. High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO₂) + n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids. Fluid phase equilibria. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 42, n. 3, p. 305-311, 2010.

SCHWARZ, C. E.; NIEWOUDT, I. Phase equilibrium of propane and alkanes. Part II: Hexatriacontane through hexacontane. **Journal of supercritical fluids**, v. 27, n. 2, p. 145-156, 2003

SCURTO, A. M.; AKI, S. N. V. K.; BRENNECKE, J. F. Carbon dioxide induced separation of ionic liquids and water. **Chemical Communications**, v. 9, n. 5, p. 572-573, 2003.

SILVA, F. W. M. **Estudos de Adsorção de CO₂ Na Estrutura Metalorgânica Cu-Btc Impregnada com Líquidos Iônicos por Técnicas Experimentais e de Simulação Molecular**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SILVA, C. de S. **Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Ternário Etanol + Água + 1-etil-3-metil imidazólio cloreto: Experimental e modelagem termodinâmica**. 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2016.

SOUZA, A. L. A.; VIEIRA, M. O.; POLESSO, B. B.; COBALCHINI, F. W.; BERNARD, F. L.; VECCHIA, F. D.; EINLOFT, S. Sorção de CO₂ utilizando Líquido Iônico Aditivado com Extensores de Área Superficial. **Quim. Nova**, v. 41, n. 6, p. 656-661, 2018.

STOCK, J.; MONTGOMERY, D. R.; COOLINS, B. D.; DIETRICH, W. E.; SKLAR, L. Field Measurements of Incision Rates Following Bedrock Exposure: Implications for Process Controls on the Long-Profiles of Valleys cut by Rivers and Debris Flows. **Submitted to GSA Bulletin**, v. 117, n. 1-2, p. 174-194, 2005.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved peng—Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 323-333, 1986.

TATEI, T. Y. **Estudo das características eletroquímicas de supercapacitores preparados com eletrólitos à base de líquidos iônicos (LIs) de baixo impacto ambiental**. 2020. 128 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2020.

TEODORESCU, M.; LUGO, L.; FERNANDEZ, J. Modeling of gas solubility data for HFCs–lubricant oil binary systems by means of the SRK equation of state. **Journal of thermophysics**, v.24, n. 4, p. 1043-1060, 2003.

VALDERRAMA, J. O.; ROBLES, P. A. Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem.**, v., 46, n. 4, p. 1338-1344, January 2007.

WELTON, T. Ionic liquids: a brief history. **Biophys Rev.**, v. 10, n. 3, p. 691-706, 2018.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. **Journal of Statistical Physics**, v. 42, n. 3-4, p. 459-476, 1986.

WOLBACH, J. P.; SANDLER, S. I. Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, n. 8, p. 2917-2928, 1998.

XU; C., CHENG, Z. Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development. **Processes**, v. 9, n.2, p. 337-373, 2021.