

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA – DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RENAN MARCORI FRIAS

Modelagem termodinâmica de misturas compostas por líquidos iônicos derivados de amônio ou piridínio + dióxido de carbono (CO₂) usando a equação de estado (CPA)

São Paulo

2022

RENAN MARCORI FRIAS

Modelagem termodinâmica de misturas compostas por líquidos iônicos derivados de amônio ou piridínio + dióxido de carbono (CO₂) usando a equação de estado (CPA)

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Follegatti Romero.

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 22 de dezembro de 2022

Assinatura do autor:

Renan Marcori Frias

Assinatura do orientador:

F. Follegatti

Catálogo-na-publicação

Frias, Renan Marcori

Modelagem termodinâmica de misturas compostas por líquidos iônicos derivados de amônio ou piridínio + dióxido de carbono (CO₂) usando a equação de estado (CPA) / R. M. Frias -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

184 p.

Orientador: Luis Alberto Follegatti Romero.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Modelagem 2. Líquidos iônicos 3. Dióxido de carbono 4. Termodinâmica 5. Equilíbrio líquido-vapor I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Folha de Avaliação

Nome: Frias, Renan Marcori

Título: Modelagem termodinâmica de misturas compostas por líquidos iônicos derivados de amônio ou piridínio + dióxido de carbono (CO₂) usando a equação de estado (CPA)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia Química, referente à obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof (a). Dr (a.): _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof (a). Dr (a.): _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof (a). Dr (a.): _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e à minha irmã, por me apoiarem e também me ajudando a manter o foco e a disciplina nos momentos que mais precisava.

Agradeço a Deus pela oportunidade de realizar esta tarefa.

Agradeço aos meus amigos da LaSPE pelas conversas e encontros no laboratório, à Leila pela contribuição na qualificação e em especial à Luana pelas reuniões, que tivemos de forma virtual, que me permitiram melhorar o texto e a apresentação de qualificação à banca.

Agradeço ao Professor Doutor Luis Alberto Follegatti Romero, que além de me orientar contribuiu para o meu desenvolvimento em todas as etapas percorridas (Ouvinte, Aluno Especial e Aluno Regular), principalmente em mostrar o “caminho das pedras” da modelagem e também pelas contribuições para a parte escrita deste trabalho.

Agradeço aos Professores Doutores Moises Teles dos Santos, Pedro de Alcântara Pessôa Filho e Rita Maria de Brito Alves pelas contribuições e sugestões na qualificação deste trabalho.

Agradecimento à Professora Doutora Mariana Conceição da Costa (UNICAMP) e ao Professor Doutor Osvaldo Chiavone Filho (UFRN), membros da banca de defesa, pelos comentários e contribuições.

E por fim agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa.

Epígrafe

“Recomeçar não é desistir, é ter inteligência para perceber que devemos mudar de caminho e começar de novo.”

Albert Einstein

Resumo

Pesquisas recentes revelaram a importância do estudo da modelagem termodinâmica de misturas contendo líquidos iônicos (LIs) com CO₂, CH₄, H₂O, H₂S e outros gases, para a utilização em projetos de abatimento de CO₂, conhecidos como CCS (Captura e Estocagem de CO₂), no processo de extração do petróleo e do gás natural. Os LIs, atualmente considerados solventes, devido às suas notáveis propriedades, tais como: a alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, elevada capacidade de absorção e a maioria deles anticorrosivos, surgem como alternativa aos solventes tradicionais baseados em aminas comumente utilizados na indústria do gás natural. A literatura apresenta inúmeras lacunas para descrever propriedades termodinâmicas, tais como densidade, a pressão de vapor e o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas contendo CO₂ e LIs. Este trabalho tem como objetivo estudar a modelagem termodinâmica de misturas binárias formadas por LIs das famílias amônio e piridínio em absorção de CO₂, em diversas condições de temperatura e pressão, com o intuito de prever os parâmetros de interação binária e correlacionar dados de ELV (relativo ao ponto de bolha) e propriedades termodinâmicas (densidade) destes sistemas. O trabalho aplica a equação de estado (EdE) CPA (do inglês: Cubic Plus Association) empregando os esquemas de associação 1A e 2B para todos os LIs, para alguns LIs foi utilizado o esquema 3B e para um LI o esquema 4C. Foram utilizadas as regras de mistura de Lorentz–Berthelot (LB) e Huron–Vidal (HV) para a EdE CPA, e enquanto apenas o HV para a EdE Soave–Redlich–Kwong (SRK), incluindo um estudo comparativo do desempenho entre estes modelos termodinâmicos. Foram utilizados os dados experimentais de densidade da fase líquida encontrados na literatura em pressão constante (atmosférica), onde tanto para a família amônio (262 dados experimentais) quanto para a família piridínio (185 dados experimentais) estão descritos na faixa de temperatura de 273,15 a 363,15 K. Foram utilizados também 83 isotermas (42 da família amônio e 41 da família piridínio) com os dados experimentais de ELV (relativo ao ponto de bolha) encontrados na literatura, onde para a família amônio (303 dados experimentais) estão descritos na faixa de pressão de 0,10 a 91,74 bar e na faixa de temperatura de 283,1 a 368,41 K. Já para a família piridínio (327 dados experimentais) estão descritos na faixa de pressão de 0,01 a 50,44 bar e na faixa de temperatura de 283,18 a 333,15 K. O trabalho mostrou que o desempenho para os LIs da família amônio na EdE CPA-HV, para ambos esquemas de associação (1A (5,46%) e 2B (7,06%)), foi ligeiramente melhor que EdE CPA-LB (1A (7,21%) e 2B (7,74%)) e melhor que a SRK-HV (7,41%). O desempenho para os LIs da família

piridínio pela EdE CPA-LB, para ambos esquemas de associação (1A (4,27%) e 2B (4,83%)), foi ligeiramente melhor que a EdE CPA-HV (1A (4,43%) e 2B (5,08%)) e melhor que a EdE SRK-HV (6,47%). Também foi realizado uma comparação com o uso do CO₂ como sendo inerte com relação a ser “auto-associativo” no esquema de associação 4C, o qual é normalmente empregado na literatura. O trabalho visou identificar os modelos, na faixa de estudo, que apresentem os menores desvios em relação aos dados experimentais, para a sua posterior utilização como parâmetros confiáveis em softwares como Aspen Plus©, para modelar estes sistemas ou outros com LIs similares, ou ainda servindo de base para os cálculos de equipamentos de absorção.

Palavras-Chave: Modelagem, Líquidos iônicos, Dióxido de carbono, Termodinâmica e Equilíbrio líquido-vapor

Abstract

Recent research has revealed the importance of studying of thermodynamic modeling of mixtures containing ionic liquids (ILs), CO₂, CH₄, H₂O, H₂S and other gases, for use in CO₂ abatement projects know as CCS (Carbon Capture and Storage) in the process of the extraction petroleum and natural gas. LIs, currently considered solvents, due to their remarkable properties, such as: high thermal stability, low vapor pressure, high absorption capacity and most of them anticorrosive, appear as an alternative to traditional amine-based solvents commonly used in the natural gas industry. The literature presents numerous gaps to describe thermodynamic properties, such as density, vapor pressure and the vapor-liquid equilibrium (VLE) of mixtures containing CO₂ and ILs. This work has as objective to study the thermodynamic modeling of binary mixtures formed by ILs of the ammonium and pyridinium families in CO₂ absorption, under different temperature and pressure conditions, in order to predict the parameters of binary interaction and correlate VLE data (relative to the bubble point) and thermodynamic properties (density) of these systems. The work applies the equation of state (EoS) CPA (Cubic Plus Association) employing schemes of association 1A and 2B for all ILs, for some ILs was employed scheme 3B and one of them was employed scheme 4C. The mixing rules of Lorentz–Berthelot (LB) and Huron–Vidal (HV) were used for the EoS CPA, and while only the HV for the EoS Soave–Redlich–Kwong (SRK), including a comparative study of the performance between the thermodynamic models. Experimental data on liquid phase density found in the literature at constant pressure (atmospheric) were used, where both the ammonium family (262 experimental data) and the pyridinium family (185 experimental data) are described in the temperature range of 273.15 to 363.15 K. We also used 83 isotherms (42 from the ammonium family and 41 from the pyridinium family) with the experimental data of VLE (relative to the bubble point) found in the literature, where for the ammonium family (303 experimental data) they are described in the pressure range from 0.10 to 91.74 bar and in the temperature range from 283.10 to 368.41 K. Already for the pyridinium family (327 experimental data) they are described in the pressure range of 0.01 at 50.44 bar and in the temperature range of 283.18 to 333.15 K. The work showed that the performance for the ILs of the ammonium family of EoS CPA-HV, for both association schemes (1A (5.46%) and 2B (7.06%)), was slightly better than EoS CPA-LB (1A (7.21%) and 2B (7.74%)) and better than SRK-HV (7.41%). The performance for pyridinium family ILs by EoS CPA-LB, for both association schemes (1A (4.27%) and 2B (4.83%)), was slightly better than EoS CPA-HV (1A (4.43%) and

2B (5.08%)) and better than EoS SRK-HV (6.47%). A comparison was also made with the use of CO₂ as being inert with respect to being “auto-associative” in the 4C association scheme, which is commonly employed in the literature. The work aimed to identify models, in the study range, that present the quantification of the smallest deviations in relation to the experimental data, for later use as reliable parameters in software as Aspen Plus © to model these systems or others with similar ILs, or even serving as a basis for the calculations of absorption equipment.

Keywords: Modeling, Ionic liquids, Carbon dioxide, Thermodynamic and Vapor-liquid equilibrium

Lista de Figuras

Figura 1 - Tecnologias para separação do CO ₂ em correntes de processo.....	43
Figura 2 – Esquemas de Associação para a EdE CPA.....	60
Figura 3 - Fluxograma da obtenção dos parâmetros de compostos puros para os LIs	72
Figura 4 - Fluxograma da obtenção dos parâmetros de interação binária LB e HV para as EdEs	74
Figura 5 - Relação entre a M e o k _{ij} dos LIs da família amônio para o esquema de associação 1A	86
Figura 6 - Relação entre a M e o k _{ij} dos LIs da família amônio para o esquema de associação 2B.....	86
Figura 7 – Relação entre a M e o k _{ij} dos LIs da família piridínio para o esquema de associação 1A	87
Figura 8 – Relação entre a M e o k _{ij} dos LIs da família piridínio para o esquema de associação 2B.....	87
Figura 9 – ELV e Modelagem do [EA][NO ₃] (1A) + CO ₂ (4C) – CPA – LB.....	93
Figura 10 – ELV e Modelagem do [EA][NO ₃] (1A) + CO ₂ (4C) – CPA–HV	93
Figura 11 – ELV e Modelagem do [EA][NO ₃] (2B) + CO ₂ (4C) – CPA – LB	93
Figura 12 – ELV e Modelagem do [EA][NO ₃] (2B) + CO ₂ (4C) – CPA–HV	93
Figura 13 – ELV e Modelagem do [EA][NO ₃] (4C) + CO ₂ (4C) – CPA – LB.....	93
Figura 14 – ELV e Modelagem do [EA][NO ₃] (4C) + CO ₂ (4C) – CPA–HV	93
Figura 15 – ELV e Modelagem do [EA][NO ₃] + CO ₂ – SRK–HV	94
Figura 16 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (1A) + CO ₂ (4C) – CPA – LB	95
Figura 17 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (1A) + CO ₂ (4C) – CPA–HV.....	95
Figura 18 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (2B) + CO ₂ (4C) – CPA – LB.....	95
Figura 19 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (2B) + CO ₂ (4C) – CPA–HV	95
Figura 20 – ELV e Modelagem do [HEA][L] + CO ₂ – SRK–HV	95
Figura 21 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (1A) + CO ₂ (4C) – CPA–LB....	97
Figura 22 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (1A) + CO ₂ (4C) – CPA–HV ...	97
Figura 23 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (2B) + CO ₂ (4C) – CPA–LB....	97
Figura 24 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (2B) + CO ₂ (4C) – CPA–HV....	97
Figura 25 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] + CO ₂ – SRK–HV	97

Figura 26 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB.....	99
Figura 27 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	99
Figura 28 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB.....	99
Figura 29 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	99
Figura 30 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] + CO₂ – SRK–HV	99
Figura 31 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB....	101
Figura 32 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV ...	101
Figura 33 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB....	101
Figura 34 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV....	101
Figura 35 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] + CO₂ – SRK–HV	101
Figura 36 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	103
Figura 37 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	103
Figura 38 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	103
Figura 39 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	103
Figura 40 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	103
Figura 41 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	103
Figura 42 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] + CO₂ – SRK–HV	104
Figura 43 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	105
Figura 44 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV.....	105
Figura 45 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB.....	105
Figura 46 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV.....	105
Figura 47 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] + CO₂ – SRK–HV.....	105
Figura 48 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	107
Figura 49 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	107
Figura 50 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	107

Figura 51 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	107
.....	
Figura 52 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	107
.....	
Figura 53 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	107
.....	
Figura 54 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] + CO₂ – SRK–HV	108
Figura 55 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₅][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB	109
Figura 56 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₅][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	109
Figura 57 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₅][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB	109
Figura 58 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₅][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	109
Figura 59 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₅][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	109
Figura 60 – ELV e Modelagem do [N_{112,3-C30C}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	111
.....	
Figura 61 – ELV e Modelagem do [N_{112,3-C30C}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	111
.....	
Figura 62 – ELV e Modelagem do [N_{112,3-C30C}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	111
.....	
Figura 63 – ELV e Modelagem do [N_{112,3-C30C}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	111
.....	
Figura 64 – ELV e Modelagem do [N_{112,3-C30C}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	111
.....	
Figura 65 – ELV e Modelagem do [N_{112,3-C30C}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	111
.....	
Figura 66 – ELV e Modelagem do [N_{112,3-C30C}][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	112
Figura 67 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-C20C}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB	113
.....	
Figura 68 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-C20C}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	113
.....	
Figura 69 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-C20C}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB	113
.....	
Figura 70 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-C20C}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	113
.....	

Figura 71 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA – LB	113
.....	
Figura 72 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	113
.....	
Figura 73 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	114
.....	
Figura 74 – ELV e Modelagem do [N_{112,2OC01}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	115
.....	
Figura 75 – ELV e Modelagem do [N_{112,2OC01}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	115
.....	
Figura 76 – ELV e Modelagem do [N_{112,2OC01}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	115
.....	
Figura 77 – ELV e Modelagem do [N_{112,2OC01}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	115
.....	
Figura 78 – ELV e Modelagem do [N_{112,2OC01}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	115
.....	
Figura 79 – ELV e Modelagem do [N_{112,2OC01}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	115
.....	
Figura 80 – ELV e Modelagem do [N_{112,2OC01}][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	116
.....	
Figura 81 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	117
.....	
Figura 82 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	117
.....	
Figura 83 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	117
.....	
Figura 84 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	117
.....	
Figura 85 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	117
.....	
Figura 86 – ELV e Modelagem do [N_{112,2O2O1}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB	119
.....	
Figura 87 – ELV e Modelagem do [N_{112,2O2O1}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	119
.....	
Figura 88 – ELV e Modelagem do [N_{112,2O2O1}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB	119
.....	
Figura 89 – ELV e Modelagem do [N_{112,2O2O1}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	119
.....	
Figura 90 – ELV e Modelagem do [N_{112,2O2O1}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA – LB	119
.....	

Figura 91 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	119
.....	
Figura 92 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	120
Figura 93 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	122
Figura 94 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	122
Figura 95 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	122
Figura 96 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	122
Figura 97 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] + CO₂ – SRK–HV	122
Figura 98 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	124
Figura 99 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	124
Figura 100 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	124
Figura 101 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	124
Figura 102 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] + CO₂ – SRK–HV	124
Figura 103 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	126
Figura 104 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	126
Figura 105 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	126
Figura 106 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	126
Figura 107 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] + CO₂ – SRK–HV	126
Figura 108 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	128
Figura 109 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	128
Figura 110 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	128
Figura 111 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	128
Figura 112 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] + CO₂ – SRK–HV	128
Figura 113 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	130
Figura 114 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	130
Figura 115 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	130
Figura 116 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	130
Figura 117 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	130
Figura 118 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	130
Figura 119 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	131
Figura 120 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	132
.....	
Figura 121 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	132
.....	

Figura 122 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	132
.....	
Figura 123 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	132
.....	
Figura 124 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	132
Figura 125 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	134
Figura 126 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	134
Figura 127 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	134
Figura 128 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	134
Figura 129 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	134
Figura 130 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	136
.....	
Figura 131 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	136
.....	
Figura 132 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	136
.....	
Figura 133 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	136
.....	
Figura 134 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	136
Figura 135 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	138
Figura 136 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	138
Figura 137 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	138
Figura 138 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	138
Figura 139 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	138
Figura 140 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	140
Figura 141 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	140
Figura 142 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	140
Figura 143 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	140
Figura 144 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	140
Figura 145 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	142
Figura 146 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	142
.....	
Figura 147 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	142

Figura 148 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	142
.....	
Figura 149 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	142
Figura 150 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB..	144
Figura 151 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV .	144
Figura 152 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB..	144
Figura 153 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV .	144
Figura 154 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	144
.....	
Figura 155 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB	146
Figura 156 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV	146
.....	
Figura 157 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB	146
Figura 158 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV	146
.....	
Figura 159 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV	146
Figura 160 - Confirmação de Apresentação de Trabalho Oral - 23° COBEQ	175
Figura 161 - Certificado de Participação no COBEQ	175
Figura 162 - Carta de Aceite CBTermo 2022	181
Figura 163- Resumo CBTermo 2022 - Parte 1	182
Figura 164 - Resumo CBTermo 2022 - Parte 2	183
Figura 165 - Certificado de Participação no CBTermo	184

Lista de Tabelas

Tabela 1 -Constantes de Henry (MPa) do CO ₂ em LIs da família amônio para várias temperaturas	49
Tabela 2 -Constantes de Henry (MPa) do CO ₂ em LIs da família piridínio para várias temperaturas.....	49
Tabela 3 – Dados de densidade da fase líquida (ρ) para os LIs da família amônio	68
Tabela 4 – Dados de densidade da fase líquida (ρ) para os LIs da família piridínio	68
Tabela 5 – Dados de ponto de bolha para os LIs da família amônio	69
Tabela 6 – Dados de ponto de bolha para os LIs da família piridínio.....	70
Tabela 7 – Propriedades Físicas para o CO ₂	75
Tabela 8 – Propriedades Físicas para os Compostos Puros, Volume de van der Waals e Índice de Conectividade Mássica de Kier dos LIs da família amônio	75
Tabela 9 – Propriedades Físicas para os Compostos Puros, Volume de van der Waals e Índice de Conectividade Mássica de Kier dos LIs da família piridínio.....	76
Tabela 10 - Desvios entre os dados calculados e da literatura de ρ para os LIs da família amônio	77
Tabela 11 - Desvios entre os dados calculados e da literatura de ρ para os LIs da família piridínio	77
Tabela 12 – Parâmetros de composto puro da EdE CPA para o CO ₂	78
Tabela 13 – Parâmetros de compostos puros da EdE CPA para os LIs da família amônio	78
Tabela 14 – Parâmetros de compostos puros da EdE CPA para os LIs da família piridínio	80
Tabela 15 – Parâmetros de Associação Cruzada e de Interação Binária de LB para os LIs da família amônio.....	82
Tabela 16 – Parâmetros de Associação Cruzada e de Interação Binária de LB para os LIs da família piridínio.....	84
Tabela 17- Parâmetros de Interação Binária de HV para as EdEs CPA e SRK para os LIs da família amônio.....	88
Tabela 18 – Parâmetros de Interação Binária de HV para as EdEs CPA e SRK para os LIs da família piridínio.....	90

Tabela 19 - Comparação dos desvios (%) das modelagens dos LIs da família amônio com dados experimentais de ρ.....	91
Tabela 20 – Comparação dos desvios (%) das modelagens dos LIs da família piridínio com dados experimentais de ρ.....	120
Tabela 21 - Comparação dos desvios (%) entre as modelagens ao considerar o CO₂ como inerte ou como 4C para os LIs da família amônio.....	148
Tabela 22 - Comparação dos desvios (%) entre as modelagens ao considerar o CO₂ como inerte ou como 4C para os LIs da família piridínio	150

Lista de Abreviaturas e Siglas

[3-MPpy][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 3–metil–1–propilpiridínio

AAD – Desvio Absoluto Médio (do Inglês: Average Absolute Deviation)

[APmim][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-(3-aminopropil)-3-metilimidazólio

[APmim][DCA] – Dicianamidato de 1-(3-aminopropil)-3-metilimidazólio

[APmim][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-(3-aminopropil)-3-metilimidazólio

[b₂Nic][Tf₂N] – Bis (trifluorometil)sulfonil imidato de 1-butyl-ácido nicotínico butil éster

[BHEA][Ac] – Acetato de bis(2-hidroxietil) amônio

[BHEA][L] – Lactato de bis(2-hidroxietil) amônio

[BHEMA][Ac] ou [HHEME][Ac] – Acetato de bis-(2-hidroxietil) metil amônio ou Acetato de 2-hidroxi-N-(2-hidroxietil)-N-metiletanamônio

[BHEMA][L] ou [HHEME][L] – Lactato de bis-(2-hidroxietil) metil amônio ou Lactato de 2-hidroxi-N-(2-hidroxietil)-N-metiletanamônio

[bmim][Ac] – Acetato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][C₇F₁₅CO₂] – Pentadecafluorooctanato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][Cl] – Cloreto de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][DCA] ou [C₄mim][DCA] – Dicianamidato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][MeSO₄] ou [bmim][CH₃SO₄] – Metil sulfato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][Methide] – Tris(trifluorometilsulfonil)metilato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][NO₃] – Nitrato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][PF₆] – Hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][SCN] – Tiocianato de 1-butyl-3-metilimidazólio

[bmim][Tf₂N] ou [C₄mim][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazólio

[bmim][TFA] – Trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazólio

[bmim][Triflato] ou [bmim][OTf] ou [C₄mim][OTf] ou [C₄mim][TfO] ou [Bmim][CF₃SO₃] – Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio

[bmmim][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio

[bmmim][PF₆] – Hexafluorofosfato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio

[b4mpy][BF₄] ou [MeBuPy][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridínio ou Tetrafluoroborato de *N*-butil-4-metilpiridínio

[Bpy][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-butilpiridínio

[Bpy][DCA] – Dicianamida de 1-butilpiridínio

[Bpy][NO₃] – Nitrato de 1-butilpiridínio

[Bpy][SCN] – Tiocianato de 1-butilpiridínio

[Bpy][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-butilpiridínio

[c₂mim][C(CN)₃] ou [C₂mim][TCM] – Tricianometanidato de 1-etil-3-metilimidazólio

[c₂mim][SCN] – Tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio

[C₂OCpy][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-(2-metoxietil) piridínio

[C₄mim][TCM] – Tricianometanidato de 1-butil-3-metilimidazólio

[C₅O₂py][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-(2-(2-metoxietoxi) etil) piridínio

[C₆mim][TCM] – Tricianometanidato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[C₆mim][TfO] - Trifluorometanosulfonato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[C₆H₄F₉mim][Tf₂N] – Bis (trifluorometil)sulfonil imidato de 1-metil-3-(nonafluorohexil)imidazólio

[C₇mim][TCM] – Tricianometanidato de 1-heptil-3-metilimidazólio

[C₇py][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-heptilpiridínio

[C₇O₃py][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonyl) imidato de 1-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) piridínio

[C₈mim][TCM] – Tricianometanidato de 1-metil-3-octil-imidazólio

[C₈H₄F₁₃mim][Tf₂N] – Bis (trifluorometil)sulfonyl imidato de 1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexil)imidazólio

[Omim][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio

[C₈mim][PF₆] ou [Omim][PF₆] – Hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio

[C₈mim][Tf₂N] ou [Omim][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonyl) imidato de 1-octil-3-metilimidazólio

[C₁₀py][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonyl) imidato de 1-decilpiridínio

[Colina][Tf₂N] – Bis(trifluorometil)sulfonyl imidato de colina

[EA][NO₃] – Nitrato de etilamônio

Ecoeng 41 M – 2-(2-metoxietoxi)etilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio

Ecoeng 500 – Metilsulfato de PEG-5 cocomônio

[emim][BF₄] - Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio

[emim][DCA] ou [emim][C₂N₃] ou [c₂mim][N(CN)₂] – Dicianamidato de 1-etil-3-metilimidazólio

[emim][EtSO₄] – Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio

[emim][FEP] ou [emim][eFAP] ou [C₂mim][eFAP] – Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio

[emim][PF₆] – Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio

[emim][Tf₂N] ou [C₂mim][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonyl) imidato de 1-etil-3-metilimidazólio

[emim][Triflato] ou [emim][OTf] ou [C₂mim][OTf] – Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio

[emmim][Tf₂N] - Bis (trifluorometilsulfonyl)imidato de 1-etil-2,3-dimetilimidazólio

[Et₃NBH₂mim][Tf₂N] – Bis (trifluorometil)sulfonil imidato de (1-metilimidazólio) (trietilamina) borónio

GCLF –Equação de Estado Fluido Lattice de Contribuição de Grupos

[HEA][Ac] – Acetato de 2-hidroxi-etilamônio

[HEA][L] – Lactato de 2-hidroxi-etilamônio

[hemim][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazólio

[HEpy][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-(2-hidroxi-etil) piridínio

[hmim][ACE] – Acesulfamato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[hmim][eFAP] – Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[hmim][PF₆] - Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[hmim][pFAP] – Tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[hmim][SAC] - Sacarinato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[hmim][Tf₂N] – Bis (trifluorometil)sulfonil imidato de 1-hexil-3-metilimidazólio

[hmmim][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil)imidato de 2,3-dimetil-1-hexilimidazólio

[hmpy][Tf₂N] – Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-hexil-3-metilpiridínio

[HOemim][BF₄] - Tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxi-etil) -3-metilimidazólio

[HOemim][OTf] - Trifluorometanosulfonato de 1-(2-hidroxi-etil) -3-metilimidazólio

[HOemim][PF₆] - Hexafluorofosfato de 1-(2-hidroxi-etil) -3-metilimidazólio

[HOemim][Tf₂N] - Bis (trifluorometilsulfonil) imidato de 1-(2-hidroxi-etil) -3-metilimidazólio

[MeBuPy][DCA] – Dicianamidato de 4-metil-*N*-butilpiridínio

[MeBuPy][SCN] – Tiocianato de 4-metil-*N*-butilpiridínio

[MeBuPyrr][DCA] – Dicianamidato de 1-butil-1-metilpirrolidínio

[MeBuPyrr][SCN] – Tiocinato de 1-butil-1-metilpirrolidínio

[MeBuPyrr][TFA] – Trifluoroacetato de 1-butil-1-metilpirrolidínio

[N₁₁₂₃][FSI] – Bis(fluorosulfonil)imidato de N-dietil-N-metil-N-propilamônio

[N_{112,20201}][Tf₂N] – Bis(trifluorometanosulfonil)amidato de N,N-Dimetil-N-etil-N-metoxietoxietilamônio

[N_{112,20C01}][Tf₂N] – Bis(trifluorometanosulfonil)amidato de N-Acetoxietil-N,N-dimetil-N-etilamônio

[N_{112,3-C30C}][Tf₂N] – Bis(trifluorometilsulfonil)amidato de N,N-dimetil-N-etil-N-(3-metoxipropil)amônio

[N_{122,2-C20C}][Tf₂N] – Bis(trifluorometanosulfonil)amidato de N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amônio

[N₁₂₂₅][Tf₂N] – Bis(trifluorometilsulfonil)amidato de N,N-dimetil-N-etil-N-pentilamônio

[N₁₂₂₇][Tf₂N] – Bis(trifluorometilsulfonil)amidato de N-etil-N,N-dimetilheptanamínio

[N₄₁₁₁][Tf₂N] – Bis (trifluorometil)sulfonil imidato de N,N,N,N-trimetilbutilamônio

[N₄₄₄₄][docusate] – Docusato de tetrabutilamônio

NRTL – Modelo de coeficiente de atividade Non-Random Two Liquids

OAAD – Desvio Absoluto Médio Global (do Inglês: Overall Average Absolute Deviation)

[p_{5mim}][bFAP] – Tris(nonafluorobutil)trifluorofosfato de 1-pentil-3-metilimidazólio

[P_{6,6,6,14}][C₁₂H₂₅PhSO₃] – Dodecilbenzenosulfonato de trihexil (tetradecil) fosfônio

[P_{6,6,6,14}][MeSO₃] – Mesilato de trihexil (tetradecil) fosfônio

PC-SAFT –Equação de Estado baseada na Teoria Associativa de Fluidos com cadeia perturbada

[TBMA][MeSO₄] ou [TBMN][MeSO₄] – Metilsulfato de N,N-dibutil-N-metil-1-butanamônio ou Metilsulfato de tributimetilamônio

[TBMP][MeSO₄] – Metilsulfato de tributimetilfosfônio

[THEA][Ac] – Acetato de tri-(2-hidroxietil)-amônio

[THEA][L] – Lactato de tri-(2-hidroxietil)-amônio

[THEMA][MeSO₄] – Metil sulfato de tris(2-hidroxietil) metilamônio

UNIQUAC- Modelo de Coeficiente de Atividade Universal Quasichemical

WS – Regra de Mistura de Wong-Sandler

Lista de Símbolos

M – Massa Molecular	[g/mol]
P_C – Pressão Crítica	[bar]
T_C – Temperatura Crítica	[K]
T_b – Temperatura de Ebulição	[K]
V_C – Volume Crítico	[cm ³ /mol]
ω – Fator acêntrico de Pitzer	Adimensional
a_0 – Parâmetro de energia	[L ² bar/mol ²]
b – Parâmetro de co-volume	[L/mol]
c_1 – Parâmetro da função alfa dependente da temperatura	Adimensional
β – Volume de associação	Adimensional
β_{cross} – Volume de associação cruzada	Adimensional
ε – Energia de associação	[bar.L/mol]
$\varepsilon_{\text{crossR}}$ – Energia de associação cruzada reduzida	[K]
k_{ij} – Parâmetro de interação binária de Lorentz-Berthelot (LB)	Adimensional
G_{ij}^0 e G_{ji}^0 – Parâmetros de interação binária de Huron-Vidal (HV)	Adimensional
ρ – Densidade	[kg/m ³]
V – Volume molar ou volume de saturação da fase líquida	[m ³ /mol]
Ψ – Volume de van der Waals	[cm ³ /mol]
λ – Índice de Conectividade Mássica de Hall-Kier	Adimensional
α – Parâmetro de não-aleatoriedade	Adimensional
K_H – Constante de Henry	MPa
x – Fração molar na fase líquida	Adimensional
Γ – Parâmetro de energia reduzida	K

Sumário

1	Introdução.....	37
2	Objetivo Geral.....	41
2.1	Objetivos específicos.....	41
3	Revisão da Literatura.....	43
3.1	Absorção física.....	43
3.2	Utilização do CO ₂	44
3.3	Líquidos iônicos.....	44
3.3.1	Próticos.....	46
3.3.2	Apróticos.....	46
3.3.3	Densidade.....	46
3.3.4	Pressão de vapor (P ^{sat}).....	47
3.4	Modelos termodinâmicos aplicados a misturas de LIs + CO ₂	47
3.4.1	Lei de Henry.....	47
3.4.2	EdEs da família SAFT, CPA, SRK e PR.....	52
3.4.3	Modelos COSMO-RS, UNIFAC-IL e QSPR (GA-MRL e LS-SVM).....	54
3.5	A Equação de Estado CPA.....	55
3.5.1	Regras de mistura.....	58
3.5.1.1	Regra de mistura de Lorentz–Berthelot (LB).....	58
3.5.1.2	Regra de mistura de Huron–Vidal (HV).....	58
3.5.2	Esquemas de associação.....	59
3.5.2.1	CO ₂	60
3.5.2.2	Líquidos iônicos.....	61
3.6	A Equação de Estado SRK.....	62
3.7	Propriedades críticas de líquidos iônicos.....	62
3.8	Densidade (ρ).....	64
3.9	Índice de conectividade mássica de Kier (λ).....	65

3.10	Volume de van der Waals (ψ).....	65
4	Métodos.....	67
4.1	Dados experimentais.....	67
4.2	Obtenção de propriedades críticas	70
4.3	Obtenção dos parâmetros de compostos puros da EdE CPA.....	71
4.4	Correlação das misturas compostas por LI + CO ₂	72
5	Resultados e Discussão	75
5.1	Propriedades críticas dos LIs	76
5.2	Parâmetros de compostos puros da EdE CPA	78
5.2.1	Parâmetros de compostos puros da família amônio	78
5.2.2	Parâmetros de compostos puros da família piridínio.....	80
5.3	Correlação das misturas compostas por LIs + CO ₂	81
5.3.1	Performance da CPA utilizando a densidade experimental dos LIs.....	91
5.3.1.1	Para LIs da família amônio	91
5.3.1.1.1	[EA][NO ₃].....	93
5.3.1.1.2	[HEA][L].....	95
5.3.1.1.3	[BHEMA][Ac]	97
5.3.1.1.4	[BHEA][L]	99
5.3.1.1.5	[BHEMA][L].....	101
5.3.1.1.6	[THEMA][MeSO ₄].....	103
5.3.1.1.7	[N ₁₂₂₃][FSI].....	105
5.3.1.1.8	[TBMA][MeSO ₄]	107
5.3.1.1.9	[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	109
5.3.1.1.10	[N _{112,3-C3OC}][Tf ₂ N].....	111
5.3.1.1.11	[N _{122,2-C2OC}][Tf ₂ N].....	113
5.3.1.1.12	[N _{112,2OC01}][Tf ₂ N].....	115
5.3.1.1.13	[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	117

5.3.1.1.14	[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	119
5.3.1.2	Para LIs da família piridínio	120
5.3.1.2.1	[Bpy][SCN]	122
5.3.1.2.2	[Bpy][NO ₃]	124
5.3.1.2.3	[Bpy][BF ₄]	126
5.3.1.2.4	[b4mpy][BF ₄]	128
5.3.1.2.5	[HEpy][Tf ₂ N]	130
5.3.1.2.6	[3-MPpy][Tf ₂ N]	132
5.3.1.2.7	[Bpy][Tf ₂ N]	134
5.3.1.2.8	[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	136
5.3.1.2.9	[hmpy][Tf ₂ N]	138
5.3.1.2.10	[C ₇ py][Tf ₂ N]	140
5.3.1.2.11	[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	142
5.3.1.2.12	[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	144
5.3.1.2.13	[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	146
5.4	Performance da CPA na correlação de misturas utilizando o CO ₂ como inerte	147
5.4.1	Para LIs da família amônio	147
5.4.2	Para LIs da família piridínio	149
6	Conclusões	151
7	Sugestões de Trabalhos Futuros	153
	Referências	155
	Apêndice A – Fórmula Química e Estrutura Molecular dos LIs utilizados	167
	Apêndice B – Certificados de Participação em Congressos	175
	COBEQ	175
	CBTermo	181

1 Introdução

O rápido incremento nas atividades antropogênicas aumentou as emissões de dióxido de carbono (CO₂) e deu origem a questões ambientais urgentes em todo o mundo. O CO₂ confere um papel significativo no aquecimento global que leva à mudança climática global. A crescente dependência de combustíveis fósseis, na forma de carvão, petróleo e gás natural, elevou a concentração de CO₂ na atmosfera de 316 ppm em 1960 para 406 ppm em 2017. Na década de 2000 a 2010, as emissões de CO₂ cresceram a uma taxa de 2 ppm/ano. A queima de combustíveis fósseis acrescenta cerca de 6,5 bilhões de toneladas de CO₂ na atmosfera todos os anos. Processos naturais como incêndios florestais e erupções vulcânicas também estão contribuindo para as emissões globais de CO₂. (RITCHIE; ROSER; ROSADO, 2017; ANWAR *et al.*, 2019).

De acordo com o *BP Statistical Review of World Energy* (2022), o volume de emissões globais equivalentes de CO₂ foi de 38,98 bilhões de toneladas em 2021, sendo 5,7% maior que em 2020 (ano de menores atividades em função da pandemia de Covid-19). No período 2011 a 2021 teve um acréscimo de 0,7%. Enquanto que no Brasil (1,3% das emissões globais de CO₂) em 2021 houve um aumento de 10,8% nas emissões em relação a 2020 e no período 2011 a 2021 aumentou 0,4% (BP, 2022).

O pré-sal apresenta teores variados de CO₂ no gás natural, onde varia lateralmente e verticalmente no reservatório, por exemplo na jazida compartilhada de Lula, o teor varia de 8% a 25% de CO₂ no gás produzido, enquanto na jazida de Iracema, que faz parte do Campo de Lula, o teor de CO₂ no gás é menor que 1%. (PRÉ-SAL PETRÓLEO, 2020).

Segundo a EPE, a previsão em 2020 era de uma produção de 67% do gás natural, no pré-sal, com teor de CO₂ entre 3% a 10%. Esta previsão para 2030, nesta faixa de teor de CO₂, é que o percentual seja de apenas 20% do total produzido. Já na faixa de 10% a 20% de teor de CO₂, em 2020 o percentual de produção previsto era de 24% e a previsão para 2030 é que este percentual suba para 41% do total produzido. A previsão para 2030 é de que 18% do total produzido seja com teor de CO₂ maior que 30% (PRÉ-SAL PETRÓLEO, 2020).

Desta forma a captura e sequestro de carbono (CCS) é uma das tecnologias mais promissoras para a redução da concentração de CO₂ na atmosfera, de forma que os efeitos nocivos do aquecimento global possam ser reduzidos. Industrialmente, a absorção química é uma tecnologia comercial aplicada (no processamento de gás natural, por

exemplo), onde a remoção de CO₂ e outros gases ácidos (H₂S ou sulfeto de hidrogênio) é realizada por meio de soluções de amina nas quais os componentes da amina absorvem ou capturam moléculas de gases ácidos devido à sua natureza alcalina (KOHL; NIELSEN, 1997). No entanto, o uso de alcanolaminas apresenta algumas desvantagens, como alta degradabilidade térmica e química, alta corrosividade e hostilidade ao meio ambiente (OKO *et al.*, 2018), sendo necessária a investigação de novos solventes. Dentre os novos solventes, os LIs podem contribuir para evitar esses problemas, e ainda, apresentam maior absorção e melhores atributos em comparação com as alcanolaminas (HUANG; ROTHER, 2009; JALILI *et al.*, 2013).

Uma estratégia adicional para viabilizar economicamente os LIs é misturá-los com aminas. Uma dessas combinações que foram estudadas na literatura e que mostram atratividade para a captura de CO₂ em sistemas de absorção foi em soluções aquosas de MDEA (metildietanolamina) (AHMADY; HASHIM; AROUA, 2010). Em outro estudo em solução aquosa de MDEA foi realizado com o intuito de verificar um novo tipo de absorvente para a captura de CO₂, como resultado verificou que maior taxa de absorção de CO₂ se deu quando a solução aquosa estava com 15% de LI e 15% de MDEA (FENG *et al.*, 2010).

Uma parte crucial, no projeto do processo de CCS, é o modelo que é usado para calcular as propriedades físicas (termodinâmicas, transporte etc.) do CO₂ puro e de misturas de CO₂ com outros componentes (comportamento de fases) (LI *et al.*, 2019). Uma variedade de modelos e EdEs foram usados para correlacionar e prever propriedades termodinâmicas e o comportamento de fase de sistemas contendo LIs. Por exemplo, dados de ELV do sistema composto por CO₂ + [emim][Tf₂N] (Bis (trifluorometilsulfonyl) imidato de 1–alquil–3–metilimidazólio) a altas pressões foram correlacionados pelas EdEs Peng Robinson (PR) (LI *et al.*, 2019), com desvios entre 10 e 14% e pela CPA (MAIA *et al.*, 2012) com desvios entre 8% e 13%. Outras EdEs como o Redlich–Kwong (RK) (KROON *et al.*, 2006) e a tPC–SAFT (KROON *et al.*, 2006) (do inglês: truncated Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory) foram aplicadas ao sistema CO₂ + [bmim][PF₆] (hexafluorofosfato de 1–butil–3–metilimidazólio) com desvios relativos satisfatórios.

O principal problema em correlacionar e/ou prever propriedades termodinâmicas e dados de equilíbrio de fases envolvendo LIs, é que apenas alguns

pontos experimentais são relatados em uma faixa limitada de temperatura e pressão, (SOLTANI PANAH, 2017). Como proposto por Kontogeorgis (1996), a EdE CPA precisa, antes dos cálculos, de três parâmetros no termo cúbico (a_0 , c_1 e b), ajustados a dados experimentais (densidade e pressão de vapor) de composto puro e, para compostos associativos, ela precisa também de dois parâmetros adicionais no termo de associação (ϵ e β). É importante enfatizar que embora a CPA se reduza ao modelo SRK, para fluidos não associativos, os parâmetros de compostos puros são geralmente obtidos ajustando o modelo a dados experimentais (FOLLEGATTI-ROMERO; OLLER DO NASCIMENTO; LIANG, 2021). A literatura mostra que, para sistemas contendo LIs, dois métodos podem ser aplicados para determinar os parâmetros de compostos puros. No primeiro, os parâmetros de compostos puros são obtidos através do ajuste na densidade do líquido experimental, que foi utilizado neste trabalho. No segundo, além de dados experimentais de densidade, são usados dados experimentais de pressão de vapor de LIs (SOLTANI PANAH, 2017).

Portanto, neste trabalho foi realizada uma investigação mais detalhada da obtenção dos parâmetros de compostos puros de LIs, derivados de amônio e piridínio, para aqueles LIs que não tinham sido modelados na literatura e que apresentavam os dados de densidade e mais de uma curva de ELV (relativo ao ponto de bolha) da literatura. A correlação e/ou predição do ELV de LIs com CO_2 requer estudos adicionais, na maneira de modelar termodinamicamente por serem sistemas complexos. Nesse sentido foi avaliado, para o modelo CPA, o desempenho de duas regras de mistura, a de LB e a de HV, na correlação das pressões de ponto de bolha de misturas de LIs derivados de amônio e piridínio + CO_2 . Para comparação foi utilizada a EdE SRK, pois este modelo é normalmente empregado como modelo de escolha primária em indústrias de petróleo e processamento de gás.

2 Objetivo Geral

Investigar a performance da equação de estado CPA na modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor (ponto de bolha) de sistemas binários envolvendo LIs + CO₂ em diversas condições de temperatura e pressão. E também a caracterização das propriedades críticas dos LIs e das suas propriedades volumétricas.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar diferentes abordagens de estimação dos parâmetros de compostos puros da EdE CPA.
- Avaliar a influência das regras de mistura (HV e LB) incorporadas na EdE CPA na correlação de misturas binárias LIs + CO₂.
- Comparar a capacidade preditiva da EdE CPA em descrever os dados experimentais da literatura.
- Comparar a capacidade de correlação do CO₂ como uma molécula “autoassociativa” em relação a ser considerado inerte.

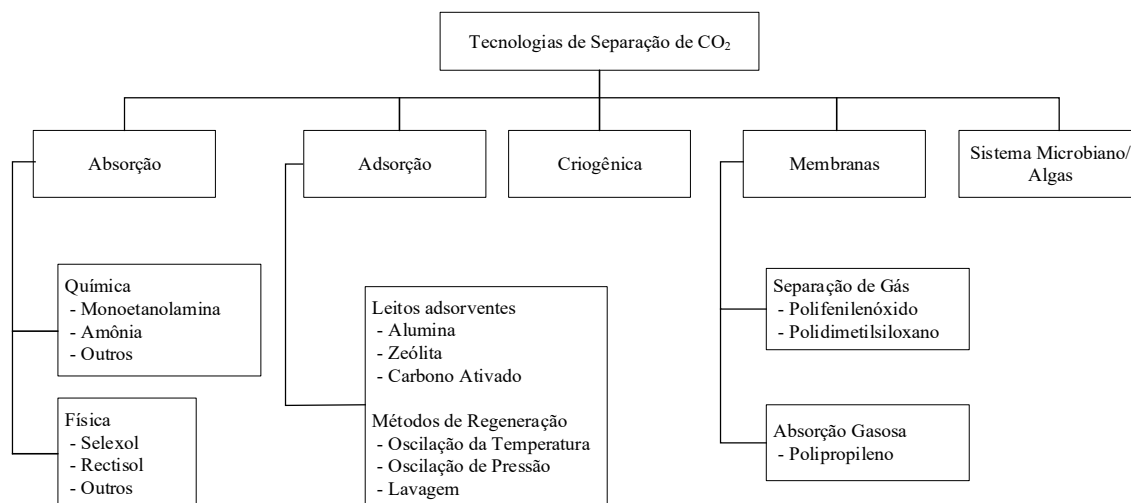
3 Revisão da Literatura

O grande desafio para as nações é manter o crescimento de suas economias e reduzir a degradação ambiental associada a esse crescimento (DONG *et al.*, 2019). E assim, se torna necessário encontrar soluções técnicas e econômicas que possam reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera.

Dentre as práticas de baixo carbono, a tecnologia CCS é considerada significativa para mitigar uma grande quantidade de CO₂ na atmosfera (YANAGI; NAKAMURA; KOMATSU, 2019) reduzindo as emissões de CO₂ a longo prazo, pois várias projeções indicam que os combustíveis fósseis continuarão a dominar o setor de energia global, já que as fontes de energia renovável serão insuficientes no curto a médio prazo para atender a demanda de energia (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2018).

Na **Figura 1** estão descritas algumas tecnologias de separação de CO₂.

Figura 1 - Tecnologias para separação do CO₂ em correntes de processo



Fonte: (WANG *et al.*, 2011, tradução nossa).

Neste contexto o estudo da modelagem termodinâmica de LIs e CO₂ se torna importante para obtenção de parâmetros, que servem de base para os cálculos de equipamentos de absorção.

3.1 Absorção física

É uma tecnologia capaz de remover o CO₂ de outros gases em um processo simples e como vantagem não apresenta nenhuma reação química envolvida. A força motora para a absorção física é a alta solubilidade do CO₂ e no solvente a solubilidade aumenta com

o aumento da pressão e pela diminuição da temperatura, o CO₂ é absorvido em alta pressão e baixa temperatura. Dependendo da concentração e da solubilidade também ocorre a absorção seletiva de H₂S, de COS (sulfeto de carbonila) e de mercaptanas sem a degradação do solvente (BAN; KEONG; SHARIFF, 2014). A absorção física obedece a lei de Henry, onde a solubilidade do gás é diretamente proporcional a pressão parcial do gás em equilíbrio em uma dada temperatura constante (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2018).

A máxima capacidade de absorção de CO₂ pode ser visualizada pela solubilidade que é representada pelas curvas do ELV para cada solvente, que depende por sua vez da pressão parcial do gás puro e da temperatura (VEGA *et al.*, 2018).

Nos LIs convencionais, o CO₂ é absorvido ocupando o espaço livre entre os íons através de um momento quadrupolo e pelas forças de van der Waals (vdW) por mecanismos de absorção física (TORRALBA-CALLEJA; SKINNER; GUTIÉRREZ-TAUSTE, 2013).

Assim, a solubilidade não pode ser explicada apenas pelas interações ânion-CO₂, e também se espera que um mecanismo de volume livre desempenhe um papel significativo na dissolução do CO₂. Um mecanismo de volume livre onde as moléculas de CO₂ estão alojadas nos espaços livres (cavidades) do líquido não é improvável, uma vez que os volumes livres dos LIs não mudam significativamente com a dissolução de grandes quantidades de CO₂ (RAMDIN; DE LOOS; VLUGT, 2012).

3.2 Utilização do CO₂

O CO₂ pode ser utilizado em extração supercrítica de compostos bioativos (DA SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016), conversão química em estruturas orgânicas tais como combustíveis e químicos com alto valor agregado (BOOT-HANDFORD *et al.*, 2014) e de forma a mitigar os impactos ambientais pela sua utilização em CCS em formações geológicas profundas (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2018).

3.3 Líquidos iônicos

Mais recentemente observamos uma produção científica crescente em relação aos LIs em várias áreas. Podem ser aplicados na eletroquímica, uso biológico, em análises químicas, em solventes e catalisadores (sendo uma das principais aplicações dos LIs), na engenharia e na físico-química (OZOKWELU *et al.*, 2017). Este trabalho está dentro da

área físico-química, mais especificamente na aplicação termodinâmica. As aplicações para a absorção do CO₂ podem ser em emissões em plantas de potência e em plantas químicas e petrolíferas, utilizando os LIs como agentes de captura do CO₂. Vários estudos tem se aprofundado no desenvolvimento de processos de absorção de CO₂, por exemplo amônios quaternários (SUN *et al.*, 2020) tem sido estudados como potenciais solventes.

Os LIs consistem na combinação de cátions de grande porte assimétricos e ânions menores e mais simétricos e têm potenciais para serem usados como solventes “verdes” em processos industriais (ALI *et al.*, 2016). Comparado com as aminas os LIs apresentam menor toxicidade, além disso apresentam a vantagem de regenerar de forma mais eficiente sendo, portanto, mais vantajoso. A partir destas combinações temos uma enorme quantidade de LIs.

Acredita-se que o primeiro LI sintetizado relatado na literatura seja o nitrato de etanolamônio, publicado por Gabriel em 1888. No entanto, este mesmo LI foi um dos primeiros LIs conhecidos em temperatura ambiente, cuja síntese foi descrita por Paul Walden em 1914 (VEGA *et al.*, 2010; LEI *et al.*, 2017).

Os LIs são considerados como sais fundidos (T_m menor que 100 °C ou ambiente), estáveis termicamente até 300 °C e em temperaturas superiores se decompõem (CABEZA *et al.*, 2014; CASTILLO BORJA, 2015). São resistentes à degradação na presença de O₂, NO_x e SO₂ (VEGA *et al.*, 2018), e assim podem ser utilizados na captura destes últimos. Facilitam a captura de gases sem perda concorrente de agente de captura (solvente), na corrente de gás, através da atração eletrostática Coulômbica entre os íons (BATES *et al.*, 2002). São mais fáceis de reciclar devido à baixa demanda energética na etapa de regeneração do solvente (BOOT–HANDFORD *et al.*, 2014).

Outros interesses pelo seu uso são as suas propriedades, como a habilidade em transportar carga elétrica, a baixa pressão de vapor, que as vezes pode ser considerada desprezível, a não inflamabilidade e a capacidade de dissolver compostos específicos de forma seletiva (CABEZA *et al.*, 2014).

Os LIs apresentam a capacidade de quebrar sistemas, os quais apresentam azeótropos (ABBOTT *et al.*, 2010). Também por apresentarem sínteses complicadas e matérias primas caras, ainda são um desafio para as aplicações em larga escala em processos produtivos (ALI *et al.*, 2016).

3.3.1 Próticos

São LIs próticos, os LIs da família amônio aqueles que apresentam aminas primárias, secundárias e terciárias. A molécula do LI apresenta sítios doadores e receptores de prótons, que pela força de atração facilita a formação de uma rede de ligações de hidrogênio, ou seja, pontes de hidrogênio.

Os LIs baseados em amônio têm sido amplamente utilizados por seus baixos pontos de ebulição e baixas viscosidades (GHANDI, 2014). Os LIs da família amônio demonstram a menor toxicidade ao meio ambiente (ZHAO; LIAO; ZHANG, 2007) em relação às aminas.

Os LIs hidroxil amônio apresentam altas viscosidades em relação aos LIs da família amônio, isso é devido pela provável existência de ligações de hidrogênio intermoleculares ao longo de outras interações inter-iônicas entre o cátion protonado e o ânion (CHHOTARAY; GARDAS, 2014).

3.3.2 Apróticos

Os LIs da família amônio que apresentam amônio quaternário (NR_4^+) e os LIs da família piridínio são LIs apróticos devido à forte ligação covalente (Forças Coulômbicas) e dispersão atrativa das Forças de London, nestes LIs as pontes de hidrogênio intermoleculares existem, sendo portanto consideradas fracas, essa característica é devida ao cátion ter o C-H como a unidade doadora primária da ligação de hidrogênio intermolecular (HUNT; ASHWORTH; MATTHEWS, 2015).

Os LIs baseados em piridínio têm um interesse particular devido ao seu potencial como uma alternativa de baixo custo em relação aos LIs da família imidazólio e apresentam uma ampla faixa de estabilidade térmica (CADENA *et al.*, 2006). Essa estabilidade térmica dos LIs é determinada pela capacidade de coordenação do ânion, quanto menor a coordenação do ânion, ou seja, no caso o ânion bis (trifluorometilsulfonil) imida, melhor é a estabilidade térmica (CROSTHWAITE *et al.*, 2005). Neste trabalho a maioria dos LIs desta família contém esse ânion.

3.3.3 Densidade

A densidade dos LIs varia, na literatura, de 0,96 a 1,65 g/cm³. A densidade é crucial em cálculos termodinâmicos, como equilíbrio de fases e termofísicos (ROSTAMI; BAGHBAN; SHIRAZIAN, 2019).

Para os LIs da família pirídínio a densidade diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquil do cátion ($[Bpy][Tf_2N] > [C_7py][Tf_2N] > [C_{10}py][Tf_2N]$). Isso ocorre, pois o aumento das cadeias apolares leva a um aumento das interações dispersivas, resultando em uma organização nanoestrutural em regiões polares (grupos de cabeça catiônicos e aniônicos) e apolares (grupos alquil). Pelo aumento do comprimento da cadeia, as regiões apolares aumentam, e assim ocupam cada vez mais espaço, resultando em uma densidade geral mais baixa (KOLBECK *et al.*, 2010).

3.3.4 Pressão de vapor (P^{sat})

Estudos de pressão de vapor de LIs são desafiadores, porque os LIs não têm pressões mensuráveis em temperaturas que são comuns para líquidos moleculares. Aumentar a temperatura experimental “teoricamente” aumenta a pressão de vapor, mas na prática em altas temperaturas a decomposição “compete” com o processo de evaporação, o que leva a resultados incorretos (VEREVKIN; ZHERIKOVA; MARTYNENKO, 2022).

Devido à baixa pressão de vapor os LIs, são recuperados completamente no processo de dessorção (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018).

3.4 Modelos termodinâmicos aplicados a misturas de LIs + CO₂

A seguir podemos ver várias publicações descrevendo a modelagem de misturas binárias de LIs com diferentes modelos termodinâmicos, tais como COSMO, QSPR, por EdEs (PR, SAFT e suas vertentes), com EdEs com coeficientes de atividade como NRTL, UNIFAC e UNIQUAC.

As EdEs são utilizadas para descrever o comportamento do ELV de misturas em condições específicas de composição, temperatura e pressão (MAIA *et al.*, 2012; J.R.SOLANA, 2013). As EdEs fornecem métodos acessíveis e robustos para o cálculo das propriedades termodinâmicas de fluidos. A utilização de EdEs preditivas é requerida para decidir se o uso desses fluidos pode ser estendido do laboratório à aplicações em escala industriais (HOSSEINI; MULERO; ALAVIANMEHR, 2019).

3.4.1 Lei de Henry

A lei de Henry é aplicável somente para soluções diluídas na determinação da solubilidade de gases em líquidos pela termodinâmica clássica conhecida como constante

de Henry (K_H) (BAN; KEONG; SHARIFF, 2014). No nosso caso o soluto é o CO_2 (volátil) e o solvente é o LI. A K_H é dada pela seguinte equação:

$$K_H(p, T, x_2) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2(p, T, x_2)}{x_2} \quad (1)$$

Onde f_2 é a fugacidade do gás dissolvido na fase líquida e x_2 é a fração molar do gás. Como os LIs têm pressão de vapor desprezível, então a fugacidade do gás na fase gasosa é assumida como sendo igual ao gás puro, como descrito pela equação (2).

$$f_2(p, T) = p\Phi_2(p, T) \quad (2)$$

No qual Φ_2 é o coeficiente de fugacidade da espécie gasosa (CO_2) e pode ser calculado usando uma EdE.

A K_H representa a quantidade de CO_2 absorvido fisicamente por um LI (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018). Quanto maior a solubilidade menor será a K_H .

Zhang *et al.* (2005) correlacionou pela lei de Henry estendida os dados experimentais de solubilidade dos LIs $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PhSO}_3]$ e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{MeSO}_3]$, em temperaturas na faixa de 305 a 325 K e pressões na faixa de 4 a 9 MPa. As K_H 's para os LIs aumentaram com o aumento da temperatura. Na lei de Henry estendida se utiliza o termo de correção, que é o coeficiente de atividade do CO_2 no LI (γ_{CO_2}).

De Loos estudou a solubilidade de CO_2 nos LIs $[\text{TBMN}][\text{MeSO}_4]$ e $[\text{TBMP}][\text{MeSO}_4]$ na faixa de temperatura de 313 a 368 K e pressões de cerca de 13 MPa. Além disso, K_H 's para o CO_2 nos dois LIs foram correlacionadas a partir de dados experimentais de solubilidade (RAMDIN; VLUGT; DE LOOS, 2012).

Kumelan *et al.* (2006) estudou a solubilidade do LI $[\text{bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$ na faixa de temperatura de 293,2 a 413,1 K e pressões de cerca de 10 MPa. A solubilidade do CO_2 (molalidade do gás em uma dada temperatura e pressão) foi correlacionada pela lei de Henry estendida com um desvio médio de 0,76%.

Kurnia *et al.* (2009) descreveu pela lei de Henry a solubilidade em seis LIs $[\text{HEA}][\text{Ac}]$, $[\text{BHEA}][\text{Ac}]$, $[\text{BHEMA}][\text{Ac}]$, $[\text{HEA}][\text{L}]$, $[\text{BHEA}][\text{L}]$ e $[\text{BHEMA}][\text{L}]$ em três temperaturas. As K_H 's descritas na tabela abaixo, mostram que a solubilidade do CO_2 nestes LIs diminui com o aumento da temperatura na seguinte sequência: $[\text{HEA}][\text{Ac}] > [\text{BHEA}][\text{Ac}] > [\text{HEA}][\text{L}] > [\text{BHEA}][\text{L}] > [\text{BHEMA}][\text{L}] > [\text{BHEMA}][\text{Ac}]$.

Tabela 1 -Constantes de Henry (MPa) do CO₂ em LIs da família amônio para várias temperaturas

Misturas com CO ₂	T (K)								
	298,15	303,15	313,15	323,15	328,15	333,15	343,15	353,15	363,15
[EA][NO ₃] ^a	20,4	-	-	-	-	-	-	-	-
[HEA][Ac] ^b	9,5	-	10,8	-	14,2	-	-	-	-
[BHEA][Ac] ^b	14,1	-	16,5	-	24,2	-	-	-	-
[BHEMA][Ac] ^b	20,5	-	26,0	-	60,7	-	-	-	-
[HEA][L] ^b	14,2	-	16,5	-	38,3	-	-	-	-
[BHEA][L] ^b	17,7	-	22,2	-	45,6	-	-	-	-
[BHEMA][L] ^b	19,5	-	25,6	-	55,7	-	-	-	-
[THEMA][MeSO ₄] ^c	-	-	21,9	26,1	-	30,7	35,6	41,0	46,6
[N ₁₂₂₃][FSI] ^d	3,8	-	5,1	-	-	-	8,2	-	-
[TBMA][MeSO ₄] ^c	-	-	-	-	-	-	15,7	17,6	19,2
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N] ^f	-	-	4,03	-	-	-	-	-	-
[N _{112,3C30C}][Tf ₂ N] ^g	-	3,281	-	4,610	-	-	5,920	-	-
[N _{112,2C20C}][Tf ₂ N] ^g	-	3,362	-	4,938	-	-	6,863	-	-
[N _{112,20CO1}][Tf ₂ N] ^f	-	-	4,42	-	-	-	-	-	-
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N] ^f	-	-	3,82	-	-	-	-	-	-
[N _{112,20201}][Tf ₂ N] ^f	-	-	3,83	-	-	-	-	-	-

Fonte: ^a (SHIFLETT *et al.*, 2012); ^b (KURNIA *et al.*, 2009); ^c (BAZHENOV *et al.*, 2014); ^d (TAGIURI *et al.*, 2014); ^e (RAMDIN; VLUGT; DE LOOS, 2012); ^f (MAKINO; KANAKUBO; UMECKY, 2014); ^g (NATH; HENNI, 2020).

Tabela 2 -Constantes de Henry (MPa) do CO₂ em LIs da família piridínio para várias temperaturas

Misturas com CO ₂	T (K)						
	283,15	298,15	303,15	313,15	323,15	328,15	333,15
[Bpy][SCN] ^h	-	-	10,67	11,79	13,15	-	13,96
[Bpy][NO ₃] ^h	-	-	8,99	9,85	11,21	-	11,57
[Bpy][BF ₄] ^h	-	-	6,60	7,16	8,32	-	9,02
[b4mpy][BF ₄] ⁱ	-	-	-	8,27	9,71	-	11,15
[HEpy][Tf ₂ N] ^j	-	4,06	-	5,36	-	-	7,33
[3-MPpy][Tf ₂ N] ^k	-	-	-	4,37	5,21	-	6,01
[Bpy][Tf ₂ N] ^h	-	-	4,53	4,78	5,19	-	5,81
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N] ^l	-	-	-	5,28	6,06	-	6,73
[hmpy][Tf ₂ N] ^m	2,54	3,28	-	-	-	-	4,62
[C ₇ py][Tf ₂ N] ^l	-	-	-	4,72	5,32	-	5,86
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N] ^l	-	-	-	4,91	5,47	-	6,05
[C ₁₀ py][Tf ₂ N] ^l	-	-	-	4,40	4,83	-	5,42
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N] ^l	-	-	-	4,62	5,05	-	5,67

Fonte: ^h (WANG *et al.*, 2018); ⁱ (NONTHANASIN; HENNI; SAIWAN, 2014); ^j (MAKINO *et al.*, 2013a); ^k (ZOUBEIK; MOHAMEDALI; HENNI, 2016); ^l (ZENG *et al.*, 2015); ^m (MULDOON *et al.*, 2007).

Conforme observado tanto na **Tabela 1** quanto na **Tabela 2**, para a temperatura de 313,15 K, a qual contém as K_H 's de 22 dos 27 LIs analisados, a capacidade de absorção de alguns LIs da família amônio é análoga dos LIs estudados da família piridínio, e esta capacidade aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquil do cátion.

A afinidade do CO_2 com o LI é devida principalmente a natureza do ânion. Essa afinidade é maior quanto maior for a presença de fluoroalquil orgânico ($-CF_3$) em sua composição, como é o caso do ânion $[Tf_2N]^-$. Quanto mais grupos fluoroalquil orgânico ($-CF_3$) no ânion, maior é a capacidade de estabilizar o CO_2 na interface CO_2 -LI influenciando significativamente na capacidade de absorção, ou seja, maior será as interações por pontes de hidrogênio intermoleculares e, portanto, maior será a cavidade (aumentando o volume livre (FV: do inglês Free Volume) para acomodar mais CO_2) e por conseguinte maior será a sua solubilidade (RAMDIN; DE LOOS; VLUGT, 2012). Esse efeito também tem relação como a presença do grupo $-S=O$ no ânion que por ser CO_2 -fílico pode interagir por interações intermoleculares ácido-base de Lewis, ou seja, por interações intermoleculares de van der Waals (CADENA *et al.*, 2004).

Soriano *et al.* correlacionou pela lei de Henry estendida a solubilidade do CO_2 nos LIs ($[bmim][Triflato]$, $[emim][EtSO_4]$ e $[emim][C_2N_3]$) em temperaturas de 303,2 a 343,2 K e em pressões moderadas de cerca de 6,5 MPa (SORIANO; DOMA; LI, 2009a) com desvio médio global de solubilidade de 0,7% e $[emim][Triflato]$ nas mesmas temperaturas e pressões de cerca de 5,9 MPa com desvio médio global de solubilidade de 0,74% (SORIANO; DOMA; LI, 2009b). A solubilidade em CO_2 aumenta em relação aos LIs na seguinte ordem: $[bmim][Triflato] > [emim][Triflato] > [Emim][EtSO_4] > [Emim][C_2N_3]$ (SORIANO; DOMA; LI, 2009a).

Jalili *et al.* utilizou os dados de solubilidade dos gases CO_2 e H_2S no LI $[emim][FEP]$ em temperaturas de 303 a 353 K e pressões de cerca de 2 MPa para obter as constantes de Henry e em seguida correlacionar através de dois modelos sendo que o primeiro é através da lei de Henry estendida e expansão de Virial para a energia livre de Gibbs e o segundo é a EdE RK (JALILI *et al.*, 2013).

Para o LI $[emim][OTf]$ foram obtidas as constantes de Henry e foram correlacionados os dados de solubilidade dos gases CO_2 e H_2S em temperaturas de 303,15 a 353,15 K e pressões de cerca de 3,0 MPa pela combinação da lei de Henry estendida e do modelo de Pitzer para energia livre de Gibbs de Excesso (NEMATPOUR *et al.*, 2016).

Para o LI [bmim][OTf] foram obtidas as constantes de Henry e foram correlacionados os dados de solubilidade em temperaturas de 303,15 a 343,15 K e pressões de cerca de 3,2 MPa para o CO₂ e 1,6 MPa para o H₂S (JALILI *et al.*, 2017) através do uso da lei de Henry estendida combinada com o modelo de Pitzer simplificado.

Foram obtidas as constantes de Henry através dos dados de solubilidade dos gases CO₂ e H₂S para o LI [hemim][BF₄] em temperaturas de 303,15 a 353,15 K e pressões de cerca de 1,1 MPa (SHOKOUHI *et al.*, 2010) e para o LI [emim][EtSO₄] em temperaturas de 303,15 a 353,15 K e pressões de cerca de 1,6 MPa (JALILI *et al.*, 2010) pelo uso da equação Krichevsky–Kasarnovsky.

Para os LIs [Omim][PF₆] (SAFAVI *et al.*, 2012) e [Omim][Tf₂N] (JALILI *et al.*, 2012) foram utilizadas a solubilidade dos gases CO₂ e H₂S em temperaturas de 303,15 a 353,15 K e pressões de cerca de 2 MPa para obter as constantes de Henry. O LI [Omim][PF₆] foi correlacionado através de dois modelos: o primeiro foi através da lei de Henry estendida e expansão de Virial para a energia livre de Gibbs e o segundo foi pela EdE RK. Já no caso do LI [Omim][Tf₂N], além dos dois modelos anteriores, foi correlacionado também pela equação Krichevsky–Kasarnovsky. O resultado do trabalho mostra que a adição do LI viabiliza a separação de CO₂ e H₂S em altas temperaturas, onde a destilação não funciona (JALILI *et al.*, 2012).

Muldoon *et al.* (2007) estudou a solubilidade do CO₂ nos LIs ([bmim][TFA], [bmim][C₇F₁₅CO₂], [b₂Nic][Tf₂N], [N₄₄₄₄][docusate], Ecoeng 500, Ecoeng 41 M, [Colina][Tf₂N], [N₄₁₁₁][Tf₂N] e para estes LIs ([bmim][PF₆], [bmim][Tf₂N], [hmim][Tf₂N], [hmpy][Tf₂N], [C₆H₄F₉mim][Tf₂N], [C₈H₄F₁₃mim][Tf₂N], [hmim][eFAP], [hmim][pFAP], [p₅mim][bFAP], [hmim][ACE], [hmim][SAC], [Et₃NBH₂mim][Tf₂N]) além de estudar a solubilidade do CO₂ correlacionou as constantes de Henry nas temperaturas de 283,15, 298,15 e 323,15 K. Os LIs fluorados apresentam maior solubilidade em relação ao CO₂, devido a sua alta estabilidade e baixa reatividade, porém são pouco biodegradáveis e são persistentes no ambiente.

Cadena *et al.* (2004) estudou a solubilidade do CO₂ nos LIs ([bmim][PF₆], [bmmim][PF₆], [bmim][BF₄], [bmmim][BF₄], [emim][Tf₂N] e [emmim][Tf₂N]) em temperaturas de 283,15, 298,15 e 323,15 K. Neste estudo foi visto que o principal fator que controla a solubilidade, nesta classe de LIs, é a natureza do ânion colocando o cátion em um papel secundário.

Carvalho *et al.* (2009) utilizou-se da EdE PR com a regra de mistura de Wong–Sandler (WS), usando o modelo de atividade UNIQUAC para os coeficientes de atividade, para descrever os dados experimentais e estimar as K_H 's para os LIs [C₄mim][DCA] e [C₄mim][Tf₂N] com desvios médios absolutos das constantes de Henry de 0,71% e 0,60%, respectivamente.

3.4.2 EdEs da família SAFT, CPA, SRK e PR

Em EdEs cúbicas como a SRK, o LI é modelado como uma molécula inteira com um certo volume e energia coesa, não levando em conta as características estruturais e nem seus efeitos de associação, limitando a capacidade preditiva (VEGA *et al.*, 2010).

Teorias moleculares, como a mecânica estatística, são baseadas no fato de que a estrutura e as propriedades termodinâmicas de um sistema em equilíbrio são determinadas por forças intermoleculares, sendo amplamente utilizadas para os LIs com base na teoria da perturbação cuja expressão de referência, para o fluido de esfera rígida, é formado por expressões decorrentes de forças de dispersão e eletrostáticas, para prever as propriedades de volume do estado líquido (HOSSEINI; MULERO; ALAVIANMEHR, 2019).

As abordagens baseadas em mecânica estatística, como a EdE CPA, tem como vantagem a construção de um modelo para a molécula que descreve a física do sistema e está relacionado a uma grande capacidade preditiva, aumentando assim a possibilidade de estender o campo de aplicação da equação (VEGA *et al.*, 2010).

A EdE CPA, proposta por Kontogeorgis (1996) combina a EdE SRK com um termo de associação similar ao que é utilizado pela EdEs da família SAFT.

A EdE CPA fornece uma estrutura termodinâmica prática e rigorosa para modelar misturas multicomponentes relevantes para sistemas de petróleo e gás natural (FOLLEGATTI-ROMERO; OLLER DO NASCIMENTO; LIANG, 2021), e ainda, é considerada uma ferramenta eficaz para modelar esses LIs (MAIA *et al.*, 2012).

Jang *et al.* (2010) estudou a solubilidade do CO₂ no LI [bmim][Cl] em temperaturas entre 353,15 a 373,15 K e pressões de cerca de 40 MPa. Os resultados mostraram que o CO₂ dissolve bem em [bmim][Cl] em baixas concentrações de CO₂. Os dados experimentais se ajustaram bem pela EdE PR com a regra de mistura quadrática e parâmetros cúbicos estimados pelo método de Joback.

Kim *et al.* (2014) estudou a solubilidade do CO₂ nos LIs [C₂mim][SCN], [C₂mim][N(CN)₂] e [C₂mim][C(CN)₃] em temperaturas de 303,15 a 373,15 K e pressões de 1,30 a 95,34, 0,88 a 96,20, e 0,59 a 88,29 MPa, respectivamente. Os dados medidos foram preditos pela EdE PR com a regra de mistura de van der Waals. Como resultado a solubilidade do CO₂ é afetada pelo número de ânions cianida, contidos no LI, ou seja, quanto mais ânions cianida tem o LI, maior será a solubilidade em relação ao CO₂.

Zubeir *et al.* (2016) estudou a solubilidade do CO₂ nos LIs ([C₂mim][TCM], [C₄mim][TCM], [C₆mim][TCM], [C₇mim][TCM] e [C₈mim][TCM]) em temperaturas de 298,15 a 353,15 K e pressões de cerca de 2 MPa para obter as constantes de Henry. Utilizou-se da EdE PC-SAFT eletrolítica (ePC-SAFT) para correlacionar os dados. A solubilidade de CO₂ aumenta com o aumento da cadeia do cátion imidazólio. Os LIs ([C₂mim][TCM] e [C₄mim][TCM]) apresentaram menores desvios entre os dados experimentais e calculados sem parâmetros ajustáveis.

Afsharpour *et al.* estudou a solubilidade de CO₂ e H₂S nos LIs [Omim][Tf₂N] (AFSHARPOUR; KHEIRI, 2018) e [C₈mim][PF₆] (AFSHARPOUR; KHEIRI, 2017). A EdE CPA pôde prever a solubilidade de gases ácidos nos LIs [Omim][Tf₂N] e [C₈mim][PF₆] em relação ao CO₂ com desvios de solubilidade com base na fração molar de 5,21% e 2,14%, respectivamente.

Panah *et al.* (2017) estudou a solubilidade do CO₂ e H₂S em catorze LIs ([emim][eFAP], [emim][EtSO₄], [emim][OTf], [emim][Tf₂N], [bmim][BF₄], [bmim][PF₆], [hmim][PF₆], [hmim][Tf₂N], [omim][PF₆], [omim][Tf₂N], [HOemim][BF₄], [HOemim][OTf], [HOemim][PF₆] e [HOemim][Tf₂N]). A EdE CPA se mostrou capaz de calcular resultados aceitáveis, sem utilizar o parâmetro de interação, com desvio médio global de solubilidade do CO₂ com base na fração molar de 12,1%. Já a EdE SRK somente apresentou resultados aceitáveis ao utilizar o parâmetro de interação, apresentando um desvio médio global de 14,0%.

Kheiri *et al.* estudou a solubilidade de CO₂ e H₂S nos LIs [bmim][MeSO₄] em temperaturas de 293,2 a 413,1 K (KHEIRI; AFSHARPOUR; TALAVAKI, 2018), [bmim][Ac] em temperaturas de 303,15, 323,15 e 343,15 K e pressões de 0,1 a 2,2 MPa (HAGHTALAB; KHEIRI, 2015) e [emim][PF₆] em temperaturas de 298,15 a 403,15 K (KHEIRI; AFSHARPOUR, 2018). A EdE CPA pôde correlacionar e prever a solubilidade de gases ácidos nos LIs [bmim][MeSO₄], [bmim][Ac] e [emim][PF₆] com

um desvio de solubilidade do CO₂ com base na fração molar de 18,14%, 4,83% e 10,40%, respectivamente.

Al-Fnaish e Lue *et al.* (2017) analisou a solubilidade do CO₂ e do H₂S em quatro LIs ([C₂mim][Tf₂N], [C₄mim][Tf₂N], [C₆mim][Tf₂N] e [C₈mim][Tf₂N]) pelo modelo termodinâmico PC-SAFT. A inclusão do termo eletrolítico (ePC-SAFT) melhorou os ajustes da densidade e solubilidade em altas pressões, já em baixas pressões essa inclusão não gerou melhorias significativas. Ao selecionar o esquema de associação adequado a solubilidade do CO₂ e do H₂S pôde ser descrita com precisão utilizando o modelo termodinâmico PC-SAFT sem a necessidade de incluir parâmetros empíricos de interação binária.

Shaahmadi, Hashemi Shahraki e Farhadi (2020) estudaram a solubilidade de CO₂ e CH₄ nos LIs [Bmim][Ac] e [Bmim][BF₄]. Para obtenção dos parâmetros de compostos puros obtiveram desvios em relação à densidade de 1,02% e 1,18% para os LIs [Bmim][Ac] e [Bmim][BF₄], respectivamente. A EdE CPA pôde prever a solubilidade de gases ácidos em [Bmim][Ac] e [Bmim][BF₄] com a soma dos desvios de fração molar de CO₂ e CH₄ de 8,13% e 12,98%, respectivamente. O LI [Bmim][Ac] mostrou a maior capacidade de absorção quando comparado com o LI [Bmim][BF₄].

3.4.3 Modelos COSMO-RS, UNIFAC-IL e QSPR (GA-MRL e LS-SVM)

Kamgar e Rahimpour (2016) realizaram a predição pelos modelos COSMO com Química Quântica (COSMO-RS) e UNIQUAC combinado com a EdE PR. Estão descritos a seguir os LIs analisados com os respectivos desvios médios de solubilidade do CO₂ com base na fração molar para o COSMO-RS e UNIFAC: [bmim][Tf₂N] com desvios 1,90% e 10,53%, [emim][BF₄] com desvios de 0,92% e 36,85%, [Omim][Tf₂N] com desvios 1,58% e 20,78%, [Omim][PF₆] com desvios de 8,02% e 62,37%, [emim][Tf₂N] com desvios de 0,49% e 7,6%, [bmim][BF₄] com desvios de 3,17% e 10,20% e [Hmim][Tf₂N] com desvios de 2,09% e 11,76%. Quando a pressão de equilíbrio aumenta, por assumir a fase gasosa ideal, a acurácia da predição do modelo COSMO-RS diminui. Isso ocorre, pois o modelo COSMO-RS, como qualquer modelo baseado na energia livre de Gibbs de excesso (G^E), não tem o efeito da pressão incluído. A Química Quântica apresenta a vantagem de não necessitar de dados experimentais para o cálculo da solubilidade gasosa.

Shimoyama e Ito (2010) previu a solubilidade de CO₂, CH₄ e N₂ em oito LIs imidazólio ([emim][BF₄], [emim][dca], [emim][OTf], [emim][Tf₂N], [bmim][BF₄], [bmim][PF₆], [bmim][Tf₂N] e [hmim][Tf₂N]) através do modelo COSMO-SAC. Este trabalho mostrou que os resultados preditos representam os dados experimentais dentro de uma faixa de desvios relativos de 20% com base na fração molar de CO₂.

Mehraein e Riahi (2017) utilizaram dois modelos QSPR (linear – GA-MRL: do inglês Genetic Algorithm Multi Linear Regression e não-linear - LS-SVM: do inglês Least-Squares Support Vector Machines) para prever a solubilidade do CO₂ em 21 LIs ([Bmim][BF₄], [Omim][BF₄], [Bmim][DCA], [Bmim][SCN], [Bmim][PF₆], [Bmim][MeSO₄], [Emim][Tf₂N], [C₄mim][TfO], [C₆mim][TfO], [HEA][Ac], [THEA][Ac], [THEA][L], [MeBuPy][BF₄], [MeBuPy][DCA], [MeBuPy][SCN], [MeBuPyrr][DCA], [MeBuPyrr][SCN], [MeBuPyrr][TFA], [APMim][Tf₂N], [APMim][DCA] e [APMim][BF₄]). A partir dos resultados obtidos neste estudo para todos os sistemas LI+CO₂ o método não-linear (LS-SVM) obteve uma melhoria considerável com um OAAD de 1,5% em detrimento do método linear (GA-MLR) com um OAAD de 2,7%, com ambos os desvios com base na fração molar.

Após a verificação de inúmeros estudos, utilizando LIs para aplicações em absorção de CO₂, este trabalho se concentra em LIs que tenham potencial para substituir os solventes utilizados atualmente, tais como as aminas. Os LIs das famílias amônio e piridínio têm um campo de estudo para modelagem termodinâmica com a EdE CPA.

3.5 A Equação de Estado CPA

Esta seção apresenta a EdE CPA (equação (3)), onde o primeiro termo é a contribuição física da EdE cúbica SRK (equação (4)), o qual leva em consideração a repulsão e a atração, ou seja, as interações de van der Waals, que são de dispersão. O segundo termo é a contribuição da associação (equação (5)), o qual leva em conta as interações específicas entre dois sítios devido a ligação de hidrogênio entre as moléculas semelhantes (auto-associação) e moléculas não semelhantes (associação cruzada ou solvatação). A EdE CPA não leva em conta a polaridade e as interações quadrupolares (KONTOGEOGIS *et al.*, 2006). A associação se deve pela presença das cargas nos LIs (efeito eletrostático). Os parâmetros serão detalhados a seguir.

$$Z = Z^{phys.} + Z^{assoc.} \quad (3)$$

$$Z^{phys.} = \frac{1}{1 - b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1 + b\rho)} \quad (4)$$

$$Z^{assoc.} = -\frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (5)$$

$$Z = \frac{1}{1 - b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1 + b\rho)} - \frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (6)$$

Onde a é o termo de energia da EdE SRK, b é o parâmetro de co-volume, ρ é a densidade molar, g é a função de distribuição radial simplificada como sendo uma “hard sphere”, X_{A_i} é a fração molar do composto puro i não ligado no sítio A , e x_i é a fração molar do composto i . O termo de energia da EdE SRK (equação (7)), a , descrito por Soave (1972) é dependente da temperatura, o qual está relacionado com o a_0 (parâmetro de energia), que por sua vez, depende do parâmetro de energia reduzida (Γ), da constante dos gases (R) e do parâmetro de co-volume (b) (equação (8)).

$$a(T) = a_0 [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (7)$$

$$a_0 = \Gamma b R \quad (8)$$

$$R = 8,314\,462\,618 \frac{J}{(mol\,K)}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (9)$$

onde a_0 e c_1 são frequentemente regressionados juntamente com b a partir dos dados experimentais de composto puro, tais como pressão de vapor e densidade da fase líquida. X_{A_i} tem relação com a força de associação $\Delta^{A_i B_j}$ entre sítios pertencentes a duas diferentes moléculas e é calculado a partir da solução do seguinte conjunto de equações:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (10)$$

$$\text{onde } \Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b \beta^{A_i B_j} \quad (11)$$

onde $\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$ são a energia e o volume de associação, respectivamente, os quais estão relacionados com as ligações de hidrogênio.

A função distribuição radial simplificada, $g(r)$, é dada por Kontogeorgis *et al.* (1999):

$$g(\rho) = \frac{1}{1-1.9\eta} \quad \text{onde} \quad \eta = \frac{1}{4}b\rho = \frac{b}{4V} \quad (12)$$

Onde ρ é a densidade do composto puro.

Segundo Kroon *et al.* (2006), a ε^{AiBj} (equação (13)) e o β^{AiBj} (equação (14)) estão associados pela entalpia e entropia de dissolução do CO₂ no LI respectivamente.

$$\frac{\varepsilon^{AiBj}}{k} \approx -\Delta H^{dissolução} \quad (13)$$

$$\beta^{AiBj} \approx \exp\left(\frac{\Delta S^{dissolução}}{R}\right) \quad (14)$$

Os parâmetros de energia de associação cruzada reduzida (ε_{crossR}) e de volume de associação cruzada (β_{cross}) para a EdE CPA foram determinados a partir das equações (16) e (17), que são referentes aos esquemas de associação (1A, 2B, 3B e 4C), que serão abordados mais à frente.

Como citado anteriormente consideramos o CO₂ como um composto “auto-associativo”. A associação cruzada entre o CO₂ e o LI é tratada aplicando-se diretamente a regra de mistura CR-1 (BJØRNER; KONTOGEOGRIS, 2016).

Quando a EdE CPA é estendida para misturas contendo dois compostos associativos, as regras de combinação, para o termo associativo, são requeridas. O CR-1 é uma regra de combinação usada, a fim de estimar os parâmetros de associação cruzada:

$$\varepsilon_{cross} = \varepsilon^{AiBj} = \frac{\varepsilon^{AiBi} + \varepsilon^{AjBj}}{2} \quad (15)$$

$$\varepsilon_{crossR} = \frac{\varepsilon_{cross}}{R} \quad (16)$$

Segundo Kontogeorgis e Folas (2009), a regra da média geométrica, empregada para o parâmetro de energia cruzada, é derivada da teoria de London das forças de dispersão.

$$\beta_{cross} = \beta^{AiBj} = \sqrt{\beta^{AiBi} \beta^{AjBj}} \quad (17)$$

3.5.1 Regras de mistura

Neste trabalho foram utilizadas duas regras de mistura para as misturas binárias (CO₂-LI) nas modelagens pelas EdEs CPA e SRK, a de Lorentz-Berthelot (LB) e a de Huron-Vidal (HV).

Como descrito por Kontogeorgis e Coutsikos (2012), no caso da EdE SRK foi utilizado somente a regra de mistura de HV, pois a performance é melhor em relação a regra de mistura de LB para vários ELV como acetona/água, metanol/CO₂, metanol/propano e outras misturas complexas.

Para misturas binárias, as regras de mistura estão relacionadas com os parâmetros de energia (a) e de co-volume (b) do termo físico do CPA, o qual provém da EdE SRK.

3.5.1.1 Regra de mistura de Lorentz–Berthelot (LB)

A regra de mistura de LB é normalmente utilizada na literatura para compostos apolares (KONTOGEOGIS; COUTSIKOS, 2012). Sendo, portanto, calculada da seguinte forma:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{onde} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (18)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \text{onde} \quad b_i = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (19)$$

Onde o parâmetro de interação binária, k_{ij} , é o único parâmetro de interação binária ajustável.

3.5.1.2 Regra de mistura de Huron–Vidal (HV)

A regra de mistura de HV (Huron-Vidal (1979)) tem sido amplamente utilizada pela academia e pela indústria. Esta regra de mistura é muito utilizada para misturas que apresentam um desvio da idealidade, ou seja, para aquelas misturas fortemente não-ideais. Ela é utilizada para preencher a limitação que ocorre na regra de mistura LB em misturas associativas e polares.

Com o uso desta regra de mistura a EdE cúbica se torna mais flexível na correlação e predição do comportamento do equilíbrio de fase tanto para sistemas não polares quanto para sistemas polares (ABDULLAH; BAKALLBASHY; ALI, 2013).

A regra de mistura de HV é calculada da seguinte forma:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g^{E,\infty}}{\ln 2} \quad (20)$$

$$\frac{g^{E,\infty}}{R} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j b_j \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{G_{ij}}{T}\right) G_{ji}}{\sum_j x_j b_j \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{G_{ij}}{T}\right)} \quad (21)$$

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{R}{\ln 2} \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j b_j \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{G_{ij}}{T}\right) G_{ji}}{\sum_j x_j b_j \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{G_{ij}}{T}\right)} \quad (22)$$

Onde a matriz G assimétrica é dependente da temperatura.

$$G_{ij} = G_{ij}^0 \quad (23)$$

$$G_{ji} = G_{ji}^0 \quad (24)$$

Na regra de mistura de HV estabelece que $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0,3$. Esse α reflete a natureza não randômica da mistura, ele é constante dentro de uma faixa 0,2 a 0,47. O valor não-randômico de 0,3 é usualmente definido para obter resultados mais acurados (ZOUBEIK; HENNI, 2014).

Os parâmetros de interação binária de LB (k_{ij}) e de HV (G_{ij}^0 e G_{ji}^0) foram obtidos para cada sistema LI + CO₂, os quais estão descritos no fluxograma apresentado pela **Figura 4**.

3.5.2 Esquemas de associação

Os esquemas de associação consideram a geometria da molécula, e estão de acordo com a nomenclatura de Huang e Radosz (1990).

O esquema 1A é normalmente utilizado para ácidos, onde os grupos ácidos funcionam como um “glue-type” (ponto de cola) capaz de se ligar a um par de elétrons solitário, um átomo de hidrogênio (H) ou um sítio do mesmo tipo (KONTOGEORGIS *et al.*, 2006).

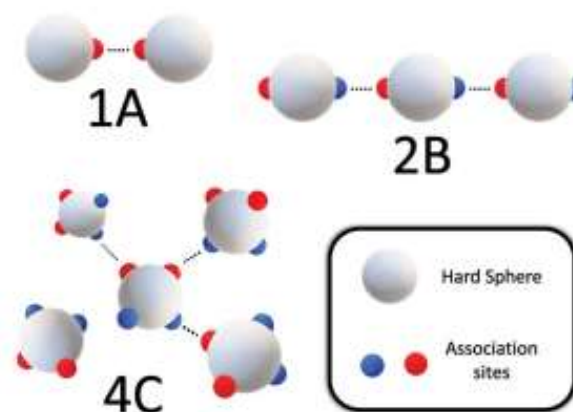
Tanto o esquema 2B quanto o esquema 3B podem ser utilizados para álcoois ou aminas, com relação ao esquema 2B assume que a ligação de hidrogênio ocorre entre o

hidrogênio da hidroxila e um dos pares de elétrons livres do átomo de oxigênio de outra molécula de álcool (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

O esquema 4C é utilizado para moléculas que são fortemente ligadas por ligação de hidrogênio intermolecular, como é o caso dos glicóis e da água. Neste esquema de associação se assume que a ligação de hidrogênio ocorre entre os dois átomos de hidrogênio e os dois pares de elétrons isolados no oxigênio de outra molécula (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Na **Figura 2** tem-se a descrição física dos esquemas de associação 1A, 2B e 4C.

Figura 2 – Esquemas de Associação para a EdE CPA



Fonte: (VERGARA *et al.*, 2020).

3.5.2.1 CO_2

Segundo Oliveira *et al.* (2011), vários autores presumem que as interações quadrupolares, entre as moléculas de CO_2 , podem ser representadas por interações de associação e consideradas como moléculas “autoassociativas”. Tsivintzelis (2011) também considera o CO_2 como uma molécula “autoassociativa” com quatro sítios de associação (4C) fornecendo melhores resultados em relação a não associativa, mesmo quando a solvatação é explicitamente levada em conta.

É importante ressaltar que foi adotado para o CO_2 o esquema de associação 4C, no sentido de atuar como composto associado. Isso foi utilizado como forma de contabilizar as interações fracas de natureza quadrupolar, uma vez que a EdE CPA não leva em conta estas interações quadrupolares de forma explícita (KONTOGEORGIS *et al.*, 2006; VOUSAS *et al.*, 2007). Podemos considerar que ele possa apresentar uma

associação cruzada com os LIs através de seu sítio receptor de elétrons, embora esse conceito não corresponda à parte física.

Como descreve Prasad e Senepati (2009), o CO₂ apresenta duas ligações covalentes (C=O) em direções contrárias, logo não apresenta momento dipolo, e assim, tem a característica de se tornar facilmente polarizado, formando interações do tipo dipolo-induzido com os ânions dos LIs. Isso acontece devido a uma distorção geométrica linear, onde um campo elétrico forte perturba a estrutura linear do CO₂ e dá origem a um dipolo elétrico. Os LIs fluorados são os que mais influenciam esse tipo de interação.

3.5.2.2 Líquidos iônicos

Segundo Maia (2012) os esquemas de associação, 2B e 4C, descrevem as propriedades do fluido puro com igual precisão. No esquema 2B as moléculas do LI são descritas com dois sítios de associação, um positivo e outro negativo, correspondendo às cargas do cátion e do ânion.

Como descrito anteriormente, o esquema de associação 1A considera que a molécula tenha somente um sítio de associação “tipo-glue”, permitindo a formação de dímeros. Já para os esquemas de associação 2B, 3B e 4C a molécula tem mais sítios de associação permitindo a formação de cadeias lineares ou cíclicas oligoméricas (RIBEIRO, 2019).

Como descrito na seção 3.3, os LIs apresentam forças coulômbicas (forte ligação covalente), ligações de hidrogênio e forças de dispersão (dispersão atrativa das forças de London) (ABBOTT *et al.*, 2010).

Já os LIs alquil amônio nitrados, como o caso do [EA][NO₃], formam pontes de hidrogênio intermoleculares tridimensionais (3D), não sendo de forma tetraédrica como é o caso da água. Isso se deve pelas diferentes habilidades acceptor-receptor dos íons. As pontes de hidrogênio formadas são de força similar à molécula de água (FUMINO; WULF; LUDWIG, 2009). Desta forma, na modelagem termodinâmica pela EdE CPA, é importante ser considerado como esquema de associação 4C.

Como os desvios ao utilizar os esquemas de associação 1A e 2B se apresentaram altos, foi investigado o uso do esquema de associação 3B para os seguintes LIs: [THEMA][MeSO₄], [TBMA][MeSO₄], [HEpy][Tf₂N] e também os LIs polares: [N_{112,3-c30C}][Tf₂N], [N_{112,2-c20C}][Tf₂N], [N_{112,20C01}][Tf₂N], [N_{112,20201}][Tf₂N].

Afsharpour (2021) diz que esses esquemas de associação podem ser utilizados quando o composto não é autoassociado e apenas é capaz de estabelecer associação cruzada com outro composto por meio de seus receptores/doadores locais de elétrons. Como existem várias maneiras na formação de complexos por meio de ligações de hidrogênio entre os LIs e o CO₂, a determinação exata do fato de que os LIs são compostos doadores ou aceptores de elétrons é complicada. Enfim, do ponto de vista da modelagem, não existe diferença entre os esquemas 1A ou 2B.

3.6 A Equação de Estado SRK

A EdE SRK foi desenvolvida por Soave (1972), na qual o termo atrativo da pressão da EdE RK (REDLICH; KWONG, 1949) foi substituído por um termo dependente da temperatura “a(T)” para composto puro:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (25)$$

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \quad (26)$$

$$a_c = 0,42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (27)$$

Então, a forma funcional de “ α ” foi generalizada usando o fator acêntrico, ω , que é um parâmetro molecular (SMITH; PETERS; INOMATA, 2013).

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (28)$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,17\omega^2 \quad (29)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (30)$$

3.7 Propriedades críticas de líquidos iônicos

Devido ao fenômeno de decomposição que acontece em temperaturas próximas ao ponto de ebulição, as propriedades críticas dos LIs devem ser estimadas (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018). Portanto, as propriedades críticas foram determinadas pelo método de Joback–Lydersen–Reid modificado para os LIs com massa molecular (M) < 500 g/mol (VALDERRAMA; SANGA; LAZZÚS, 2008). Já para os LIs com $M \geq 500$ g/mol, Valderrama fez modificações nas equações do método no sentido de corrigir os valores referentes a tendência assintótica da temperatura normal de ebulição (T_b) (VALDERRAMA; FORERO; ROJAS, 2015).

Modelos como CPA e SAFT, cujos parâmetros são ajustados à densidade do líquido saturado e à pressão saturada, normalmente superestimam o ponto crítico (BJØRNER; KONTAGEORGIS, 2016).

Volume Crítico (V_C):

$$M < 500 \text{ g/mol} \quad V_C = \sum_i^n n \Delta V_C + A \quad (31)$$

$$V_C^* = V_C - \delta V_C \quad (32)$$

$$M \geq 500 \text{ g/mol} \quad \delta V_C = 15,13\lambda + 3,328 \quad (33)$$

Temperatura de Ebulição (T_b):

$$M < 500 \text{ g/mol} \quad T_b = \sum_i^n n \Delta T_b + B \quad (34)$$

$$T_b^* = T_b - \delta T_b \quad (35)$$

$$M \geq 500 \text{ g/mol} \quad \delta T_b = 0,000388M^2 - 0,39M + 113 \quad (36)$$

Temperatura Crítica (T_C):

$$M < 500 \text{ g/mol} \quad T_C = \frac{T_b}{C + D \sum_i^n n \Delta T_C - (E \sum_i^n n \Delta T_C)} \quad (37)$$

$$T_C^* = f_T \frac{T_b^*}{C + D \sum_i^n n \Delta T_C - (E \sum_i^n n \Delta T_C)} \quad (38)$$

$$M \geq 500 \text{ g/mol} \quad f_T = \frac{1 - 0,05794\lambda}{1,025 - 0,05704\lambda} \quad (39)$$

Pressão Crítica (P_C):

$$M < 500 \text{ g/mol} \quad P_C = \sum_i^n \frac{\bar{M}}{[C + \sum_i^n n \Delta P_C]^2} \quad (40)$$

$$P_C^* = f_P P_C \quad (41)$$

$$M \geq 500 \text{ g/mol} \quad f_P = 1,05\lambda + 0,0011 \quad (42)$$

Fator acêntrico de Pitzer (ω):

$$\begin{aligned}
 \omega &= \frac{(T_b - F)(T_c - F)}{(T_c - T_b)(FT_c - F)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] \\
 M < 500 \text{ g/mol} & \quad - \frac{(T_b - F)(T_c - F)}{(T_c - T_b)(GT_c - F)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] \quad (43) \\
 & \quad + \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - H
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \omega^* &= \frac{(T_b^* - F)(T_c^* - F)}{(T_c^* - T_b^*)(FT_c^* - F)} \log \left[\frac{P_c^*}{P_b^*} \right] \\
 M \geq 500 \text{ g/mol} & \quad - \frac{(T_b^* - F)(T_c^* - F)}{(T_c^* - T_b^*)(GT_c^* - F)} \log \left[\frac{P_c^*}{P_b^*} \right] \quad (44) \\
 & \quad + \log \left[\frac{P_c^*}{P_b^*} \right] - H
 \end{aligned}$$

Constantes do conjunto de equações descrito acima:

$$\begin{array}{ll}
 A = 6,75 & B = 198,2 \\
 C = 0,5703 & D = 1,0121 \\
 E = 0,2573 & F = 43 \\
 G = 0,7 & H = 1,0
 \end{array}$$

3.8 Densidade (ρ)

Como não existem dados experimentais disponíveis para as propriedades críticas, a acurácia do método é verificada pela comparação das densidades da fase líquida, calculadas para os LIs, em relação aos dados experimentais da literatura. Então, para validar as propriedades críticas, a densidade dos LIs puros foi ajustada pelas equações descritas abaixo (VALDERRAMA; ZARRICUETA, 2009).

$$\rho = \frac{K}{L} + M \left\{ K \ln \frac{B}{L} \right\} \frac{(T - T_b)}{(T_c - T_b)} \quad (45)$$

$$K = a + \frac{b\bar{M}}{V_c} \quad (46)$$

$$L = \left[\frac{c}{V_c} + \frac{d}{\bar{M}} \right] V_c^\delta \quad (47)$$

Constantes do conjunto de equações descritas acima:

$$a = 0,3411$$

$$c = 0,5386$$

$$b = 2,0443$$

$$d = 0,0393$$

$$B = 1,0121$$

$$\delta = 1,0476$$

3.9 Índice de conectividade mássica de Kier (λ)

Segundo Valderrama (2010), a essência da conectividade molecular é a codificação da estrutura de uma forma não-empírica, quantificando parcialmente a extensão da ramificação em uma molécula. Não é uma propriedade medida, nem derivada ou se traduz diretamente em uma propriedade física particular. O λ foi determinado pela equação (48) e as estruturas utilizadas para obtenção deste índice constam no **Apêndice A**.

Este índice de conectividade molecular foi inicialmente chamado de índice rándico (Randic, 1975) e com incrementos do trabalho de Hall e Kier foi possível em 1976 obter o índice de conectividade mássico de Kier que conhecemos atualmente.

$$\lambda = \sum \left(\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \right)_{ij} \quad (48)$$

Onde m_i e m_j são a massa dos grupos vizinhos i e j em uma molécula.

Este índice foi utilizado neste trabalho para obter as propriedades críticas para os LIs com massa molecular maior ou igual a 500 g/mol.

3.10 Volume de van der Waals (ψ)

O volume de van der Waals para cada LI estudado foi determinado pelo método de contribuição de átomos através das equações descritas abaixo por Zhao *et al.* (2003):

$$\psi \left(\frac{\text{\AA}^3}{\text{molécula}} \right) = V_{SA} - 5,92N_B - 14,7R_A \quad (49)$$

$$R_g = R_A + R_{NA} \quad (50)$$

$$N_B = N - 1 + R_g \quad (51)$$

$$V_{SA} = \sum_{i=1}^n N_i v_{vdW_i} \quad (52)$$

$$\Psi \left(\frac{cm^3}{mol} \right) = 0,602 \Psi \left(\frac{\text{\AA}^3}{mol\acute{e}cula} \right) \quad (53)$$

Onde V_{SA} é o volume calculado a partir da soma de cada volume atômico, N_B é o número de ligações, N é o número total de átomos, N_i é o número de átomos de um mesmo elemento, v_{vdWi} é o volume de van der Waals de um dado elemento, R_g é o número total de estruturas que contenham anéis aromáticos e não-aromáticos, R_A é o número de anéis aromáticos e R_{NA} é o número de anéis não-aromáticos.

Este índice nos mostra o mínimo volume ocupado pelas moléculas, o qual é “impenetrável por outras moléculas em temperaturas ordinárias” (BONDI, 1964) e também é considerado independente da temperatura.

4 Métodos

Para a avaliação do modelo CPA foram selecionados LIs das famílias amônio e piridínio que continham na literatura os dados de densidade da fase líquida e mais de uma curva de ELV (relativo ao ponto de bolha) com o CO₂.

Assim, neste trabalho contempla a modelagem termodinâmica das EdEs SRK e CPA e a análise da capacidade preditiva da EdE CPA na descrição do ELV (relativo ao ponto de bolha) para os LIs estudados da família amônio e piridínio.

No caso da EdE CPA a modelagem foi efetuada em duas etapas (na primeira a obtenção dos parâmetros de compostos puros e na segunda a correlação/predição dos dados de ELV descritos na literatura). Para ambas as EdEs (CPA e SRK) foram necessários a obtenção dos dados experimentais da literatura de ELV para correlacionar os parâmetros de interação binária de LB e de HV.

4.1 Dados experimentais

Para a realização desse projeto foi necessário obter da literatura os dados experimentais de densidade da fase líquida (ρ) no Ionic Liquids Database – IL Thermo (v2.0) – NIST Standard Reference Database 147© como pode ser visto na **Tabela 3** para os LIs da família amônio e na **Tabela 4** para os LIs da família piridínio.

Tabela 3 – Dados de densidade da fase líquida (ρ) para os LIs da família amônio

LIs	Quantidade de pontos experimentais	ρ^{lit} (kg/m ³)	Faixa de Temperatura (K)
[EA][NO ₃]	66	1218,8 – 1179,5 ^a	288,15 – 353,15 ^a
[HEA][L]	8	1204,52 – 1160,86 ^b	293,15 – 363,15 ^b
[BHEA][L]	8	1206,34 – 1160,03 ^b	293,15 – 363,15 ^b
[BHEMA][Ac]	8	1141,42 – 1088,36 ^b	293,15 – 363,15 ^b
[BHEMA][L]	8	1183,23 – 1134,68 ^b	293,15 – 363,15 ^b
[THEMA][MeSO ₄]	66	1356,15 – 1318,55 ^c	278,15 – 343,14 ^c
[N ₁₂₂₃][FSI]	16	1302,93 – 1246,11 ^d	278,15 – 353,15 ^d
[TBMA][MeSO ₄]	9	1059,1 – 1016,5 ^e	293,15 – 363,15 ^e
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	13	1363,19 – 1286,49 ^f	273,15 – 363,15 ^f
[N _{112,3-C30C}][Tf ₂ N]	11	1406,59 – 1349,90 ^g	293,15 – 343,15 ^g
[N _{122,2-C20C}][Tf ₂ N]	10	1408,0 – 1365,7 ^g	298,15 – 343,15 ^g
[N _{112,20C01}][Tf ₂ N]	13	1481,90 – 1400,64 ^f	273,15 – 363,15 ^f
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	13	1311,95 – 1237,87 ^f	273,15 – 363,15 ^f
[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	13	1414,10 – 1332,98 ^f	273,15 – 363,15 ^f

Fonte: ^a (CANONGIA LOPES *et al.*, 2016); ^b (KURNIA; WILFRED; MURUGESAN, 2009); ^c (APARICIO *et al.*, 2011); ^d (TAGIURI *et al.*, 2014); ^e (JACQUEMIN *et al.*, 2013); ^f (MAKINO *et al.*, 2013b); ^g (NATH; HENNI, 2020).

Tabela 4 – Dados de densidade da fase líquida (ρ) para os LIs da família piridínio

LIs	Quantidade de pontos experimentais	ρ^{lit} (kg/m ³)	Faixa de Temperatura (K)
[Bpy][SCN]	4	1120,1 – 1103,0 ^h	303,15 – 333,15 ^h
[Bpy][NO ₃]	10	1192,7 – 1159,4 ⁱ	293,15 – 338,15 ⁱ
[BPy][BF ₄]	25	1227,75 – 1186,57 ^j	278,15 – 338,15 ^j
[b4mpy][BF ₄]	16	1195,03 – 1144,25 ^k	278,15 – 353,15 ^k
[HEpy][Tf ₂ N]	13	1614,70 – 1527,29 ^l	273,15 – 363,15 ^l
[3-MPpy][Tf ₂ N]	18	1467,1 – 1387,7 ^m	278,15 – 363,15 ^m
[BPy][Tf ₂ N]	18	1467,6 – 1389,0 ^m	278,15 – 363,15 ^m
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	13	1520,0 – 1460,5 ⁿ	293,15 – 353,15 ⁿ
[hmpy][Tf ₂ N]	16	1378,1 – 1315,4 ^o	278,15 – 353,15 ^o
[C ₇ py][Tf ₂ N]	13	1358,4 – 1306,4 ⁿ	293,15 – 353,15 ⁿ
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	13	1471,4 – 1414,0 ⁿ	293,15 – 353,15 ⁿ
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	13	1290,2 – 1240,3 ⁿ	293,15 – 353,15 ⁿ
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	13	1436,8 – 1380,6 ⁿ	293,15 – 353,15 ⁿ

Fonte: ^h (WANG *et al.*, 2018); ⁱ (WANG *et al.*, 2012); ^j (BANDRÉS *et al.*, 2010); ^k (NONTHANASIN; HENNI; SAIWAN, 2014); ^l (MAKINO *et al.*, 2013a); ^m (OLIVEIRA *et al.*, 2010); ⁿ (ZENG *et al.*, 2015); ^o (LIU *et al.*, 2013).

Para cada sistema os dados de ELV (relativo ao ponto de bolha), da mistura binária LI e CO₂, foram obtidos da literatura também do Ionic Liquids Database – IL Thermo (v2.0) – NIST Standard Reference Database 147© como pode ser visto na **Tabela 5** para os LIs da família amônio e na **Tabela 6** para os LIs da família piridínio.

Tabela 5 – Dados de ponto de bolha para os LIs da família amônio

LIs	Quantidade de pontos experimentais	T (K)	Faixa de Pressão (bar)	Faixa de fração molar do CO ₂ na fase líquida (x _{CO2})
[EA][NO ₃]	10	283,1 ^a	0,119–19,999 ^a	
	9	298,1 ^a	0,508–20,007 ^a	0,001 – 0,129 ^a
	7	323,2 ^a	1,008–17,506 ^a	
[HEA][L]	6	298,15 ^b	1,56 – 15,01 ^b	0,0106 – 0,1056 ^b
	6	313,15 ^b	1,76 – 15,56 ^b	
[BHEA][L]	6	298,15 ^b	1,24 – 15,12 ^b	0,0054 – 0,0835 ^b
	6	313,15 ^b	1,21 – 15,98 ^b	
[BHEMA][Ac]	6	298,15 ^b	1,24 – 15,42 ^b	0,0051 – 0,0761 ^b
	6	313,15 ^b	1,34 – 14,10 ^b	
[BHEMA][L]	6	298,15 ^b	1,54 – 15,23 ^b	0,0074 – 0,0776 ^b
	6	313,15 ^b	1,86 – 15,62 ^b	
[THEMA][MeSO ₄]	2	313,23 ^c	6,80 – 38,50 ^c	0,030 – 0,114 ^c
	2	323,18 ^c	8,10 – 44,50 ^c	
	2	333,17 ^c	9,60 – 51,60 ^c	
	3	343,24 ^c	11,20 – 36,40 ^c	
	3	353,27 ^c	19,60 – 67,80 ^c	
	2	363,25 ^c	30,20 – 48,00 ^c	
[N ₁₂₂₃][FSI]	12	298,15 ^d	0,101 – 18,994 ^d	0,002 – 0,354 ^d
	12	313,15 ^d	0,099 – 19,007 ^d	
	12	343,15 ^d	0,099 – 18,997 ^d	
[TBMA][MeSO ₄]	2	338,40 ^e	24,50 – 80,29 ^e	0,066 – 0,368 ^e
	2	348,40 ^e	11,09 – 91,74 ^e	
	2	358,48 ^e	12,14 – 30,80 ^e	
	2	368,41 ^e	13,34 – 34,01 ^e	
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	9	298,15 ^f	5,528 – 46,024 ^f	0,084 – 0,642 ^f
	9	313,15 ^f	4,260 – 44,994 ^f	
	9	333,15 ^f	4,918 – 49,442 ^f	
[N _{112,3-C3OC}][Tf ₂ N]	11	303,15 ^g	0,197 – 15,008 ^g	0,005 - 0,318 ^g
	11	323,15 ^g	0,198 – 14,999 ^g	
	11	343,15 ^g	0,199 – 14,993 ^g	
[N _{122,2-C2OC}][Tf ₂ N]	9	303,15 ^g	0,202 – 10,995 ^g	0,004 – 0,254 ^g
	10	323,15 ^g	0,199 – 11,991 ^g	
	10	343,15 ^g	0,199 – 12,000 ^g	
[N _{112,20CO1}][Tf ₂ N]	9	298,15 ^f	6,580 – 45,757 ^f	0,112 – 0,614 ^f
	10	313,15 ^f	5,873 – 48,450 ^f	
	9	333,15 ^f	7,517 – 55,717 ^f	
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	9	298,15 ^f	3,911 – 48,023 ^f	0,084 – 0,673 ^f
	9	313,15 ^f	4,220 – 53,850 ^f	
	9	333,15 ^f	4,592 – 61,211 ^f	
[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	9	298,15 ^f	5,468 – 45,914 ^f	0,094 – 0,666 ^f
	9	313,15 ^f	6,059 – 49,788 ^f	
	9	333,15 ^f	5,203 – 48,291 ^f	

Fonte: ^a (SHIFLETT *et al.*, 2012); ^b (KURNIA *et al.*, 2009); ^c (BAZHENOV *et al.*, 2014); ^d (TAGIURI *et al.*, 2014); ^e (RAMDIN; VLUGT; DE LOOS, 2012); ^f (MAKINO; KANAKUBO; UMECKY, 2014); ^g (NATH; HENNI, 2020);

Tabela 6 – Dados de ponto de bolha para os LIs da família piridínio

LIs	Quantidade de pontos experimentais	T (K)	Faixa de Pressão (bar)	Faixa de fração molar do CO ₂ na fase líquida (x _{CO2})
[Bpy][SCN]	6	313,15 ^h	3,86 – 20,02 ^h	0,019 – 0,155 ^h
	6	323,15 ^h	4,10 – 20,64 ^h	
	7	333,15 ^h	2,65 – 19,60 ^h	
[Bpy][NO ₃]	7	303,15 ^h	2,30 – 15,81 ^h	0,024 – 0,190 ^h
	7	313,15 ^h	2,80 – 19,58 ^h	
	7	323,15 ^h	2,53 – 19,88 ^h	
[BPy][BF ₄]	7	303,15 ^h	3,61 – 21,00 ^h	0,026 – 0,268 ^h
	7	313,15 ^h	2,44 – 16,99 ^h	
	7	323,15 ^h	2,61 – 17,99 ^h	
[b4mpy][BF ₄]	7	333,15 ^h	2,23 – 18,87 ^h	0,001 – 0,203 ⁱ
	13	313,15 ⁱ	0,102 – 18,998 ⁱ	
	13	323,15 ⁱ	0,095 – 19,001 ⁱ	
[HEpy][Tf ₂ N]	13	333,15 ⁱ	0,103 – 18,999 ⁱ	0,094 – 0,589 ^j
	9	298,15 ^j	7,640 – 50,444 ^j	
	9	313,15 ^j	6,801 – 49,979 ^j	
[3-MPpy][Tf ₂ N]	9	333,15 ^j	7,506 – 44,049 ^j	0,0022 – 0,317 ^k
	13	313,15 ^k	0,099 – 18,997 ^k	
	13	323,15 ^k	0,096 – 19,008 ^k	
[BPy][Tf ₂ N]	13	333,15 ^k	0,100 – 18,996 ^k	0,066 – 0,397 ^h
	6	303,15 ^h	3,46 – 18,94 ^h	
	6	313,15 ^h	4,76 – 18,83 ^h	
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	6	323,15 ^h	4,33 – 19,11 ^h	0,0236 – 0,303 ^l
	6	333,15 ^h	4,13 – 19,30 ^h	
	6	313,15 ^l	2,46 – 17,06 ^l	
[hmpy][Tf ₂ N]	6	323,15 ^l	2,09 – 17,10 ^l	0,0000648 – 0,376 ^m
	6	333,15 ^l	2,13 – 17,14 ^l	
	14	283,18 ^m	0,0128 – 13,0000 ^m	
[C ₇ py][Tf ₂ N]	12	298,16 ^m	0,0989 – 13,0000 ^m	0,0376 – 0,336 ^l
	14	323,15 ^m	0,0105 – 13,0000 ^m	
	6	313,15 ^l	2,11 – 17,13 ^l	
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	6	323,15 ^l	1,91 – 17,60 ^l	0,0313 – 0,326 ^l
	6	333,15 ^l	2,01 – 17,00 ^l	
	6	313,15 ^l	2,09 – 17,11 ^l	
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	6	323,15 ^l	2,09 – 17,08 ^l	0,0427 – 0,3758 ^l
	6	333,15 ^l	2,03 – 17,01 ^l	
	6	313,15 ^l	2,19 – 17,02 ^l	
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	6	323,15 ^l	2,29 – 17,38 ^l	0,0391 – 0,3542 ^l
	6	333,15 ^l	2,13 – 17,15 ^l	
	6	313,15 ^l	1,99 – 16,83 ^l	
	6	323,15 ^l	2,04 – 16,93 ^l	
	6	333,15 ^l	2,00 – 17,01 ^l	

Fonte: ^h (WANG *et al.*, 2018); ⁱ (NONTHANASIN; HENNI; SAIWAN, 2014); ^j (MAKINO *et al.*, 2013a); ^k (ZOUBEIK; MOHAMEDALI; HENNI, 2016); ^l (ZENG *et al.*, 2015); ^m (MULDOON *et al.*, 2007).

4.2 Obtenção de propriedades críticas

As propriedades críticas (T_C, P_C e ω) não podem ser medidas experimentalmente, pois os LIs se degradam, ou seja, se decompõem perdendo massa quando se atinge uma certa temperatura chamada de decomposição térmica (T_d) antes de se chegar próximo à

temperatura crítica (T_c). Por esse motivo os cálculos são feitos por meios teóricos, e assim essas propriedades foram estimadas pelo método de contribuição de grupos descrito por Valderrama, o qual consta na seção 3.7. Para esse método foi necessário a utilização do Software Chem Draw 20.1®, onde foram obtidas tanto a massa molecular quanto as estruturas moleculares dos LIs utilizados. As estruturas constam no **Apêndice A**.

4.3 Obtenção dos parâmetros de compostos puros da EdE CPA

Na modelagem pela EdE CPA foi realizada a regressão de parâmetros de compostos puros dos LIs (a_0 , b , c_1 , β^{AiBj} e ε^{AiBj}) a partir dos dados experimentais da literatura de densidade da fase líquida (ρ).

O processo de estimação de parâmetros de compostos puros, adotado neste trabalho para a EdE CPA, baseia-se em algoritmos de otimização restrita. Estes algoritmos tem como objetivo encontrar o mínimo da função objetivo uni ou multivariável não linear sujeita às restrições de igualdade e desigualdade e de limites inferiores e superiores. A função desses algoritmos é ajustar a predição da EdE aos dados experimentais fornecidos para o sistema. Para tal, foi utilizada uma função objetivo que mede o desvio entre os valores calculados de volume molar (V) e os valores experimentais correspondentes. A otimização da função objetivo é qualitativa e similar à que foi utilizada por Manic *et al.* (2012) (equação (54)), onde o primeiro termo é relativo à pressão de vapor, sendo o valor adotado como constante em 0,1, em função dos LIs terem a pressão de vapor próxima de zero, conforme a literatura, e assim, não tendo influência nesta otimização. No segundo termo o peso para o volume molar é 0,9.

$$OF = 0,1 + 0,9 \sum_i^n \left(\frac{V_i^{\text{calc}} - V_i^{\text{exp}}}{V_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (54)$$

Para a resolução desta função matemática, correspondente aos problemas de otimização abordados neste trabalho, foi utilizado o software MATLAB®, através da função `fmincon`.

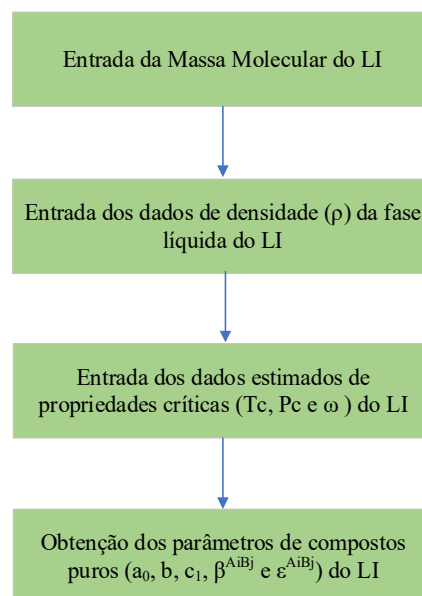
Para realizar a modelagem termodinâmica pelas EdEs foi calculada a porcentagem do desvio absoluto da densidade (% AAD (ρ)) (equação (55)) entre os dados experimentais e os valores calculados, como pode ser visto abaixo:

$$\% AAD(\rho) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\rho^{cal}}{\rho^{exp}} - 1 \right| \times 100 \quad (55)$$

Onde n é o número total de elementos.

Na **Figura 3**, está descrito o fluxograma para a obtenção dos parâmetros de compostos puros para os LIs, onde as informações como a massa molecular do LI e as propriedades críticas estimadas (T_C , P_C e ω) descritas na seção 4.2 são fundamentais para a modelagem. Além disso é necessária uma outra propriedade que os LIs contenham, esta pode ser encontrada na literatura como a densidade da fase líquida (ρ).

Figura 3 - Fluxograma da obtenção dos parâmetros de compostos puros para os LIs



Fonte: O autor.

Esse fluxograma foi utilizado para a obtenção dos parâmetros de compostos puros para os LIs para cada esquema de associação (1A, 2B, 3B e 4C).

4.4 Correlação das misturas compostas por LI + CO₂

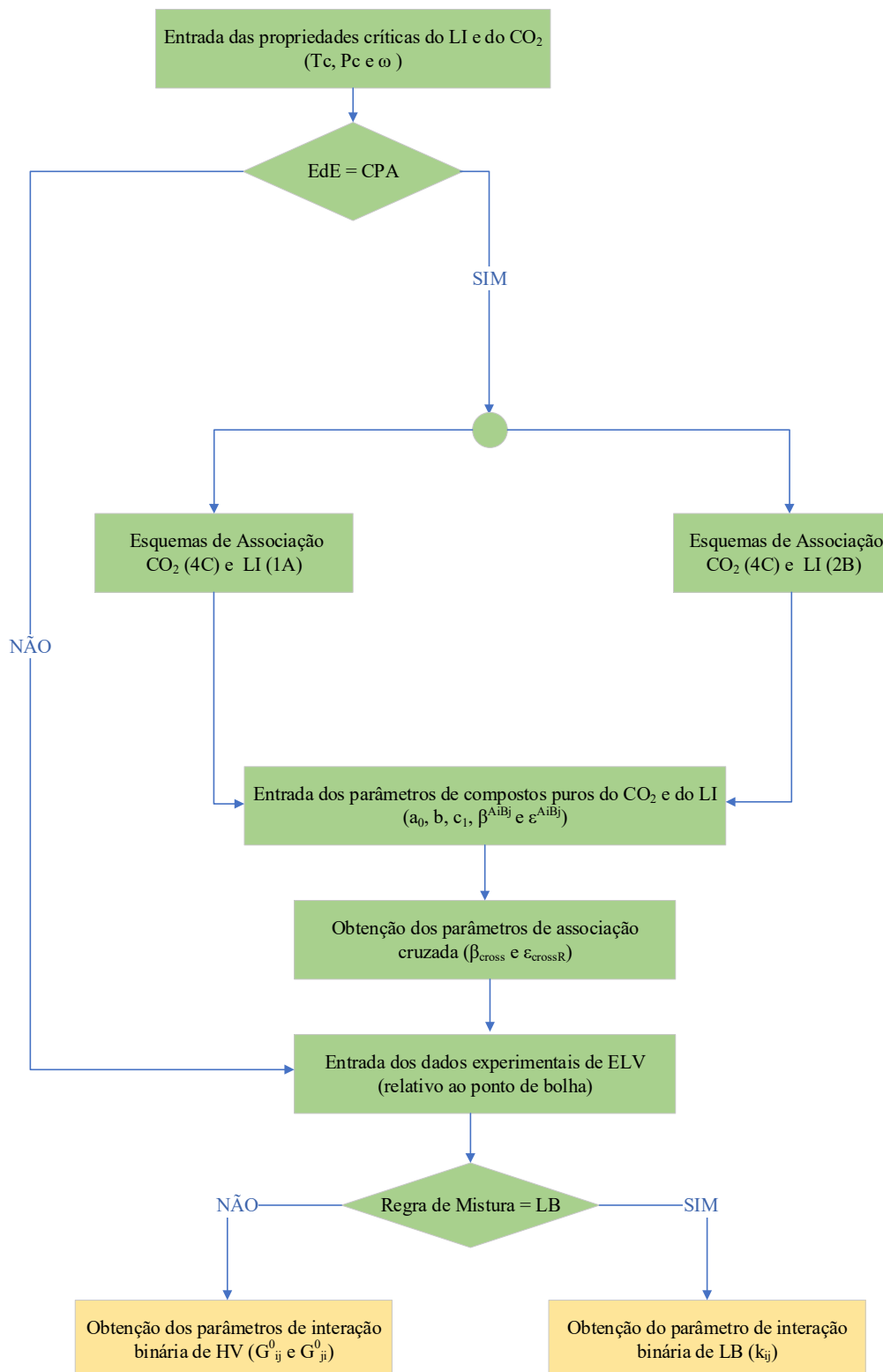
Para correlacionar os parâmetros de interação binária de cada mistura de LI com o CO₂ foram utilizadas novamente as propriedades críticas, os parâmetros de compostos puros obtidos pela forma descrita pela seção 4.3 para cada LI nos esquemas de associação (1A e 2B) e do CO₂ encontrado na literatura (TSIVINTZELIS *et al.*, 2011) como sendo uma molécula “autoassociativa” no esquema de associação 4C. Em seguida foram calculados os parâmetros de associação cruzada como está descrito na seção 3.5 através das equações ((15) e (17)).

O fluxograma para a obtenção dos parâmetros de interação binária de LB (k_{ij}) e de HV (G_{ij}^0 e G_{ji}^0) para as EdEs CPA e SRK está descrito na **Figura 4**.

Conforme foi explicado na seção **3.5.2.2**, alguns LIs específicos foram modelados com esquemas de associação diferentes, 4C para o LI ([EA][NO₃]) e 3B para os LIs ([THEMA][MeSO₄], [TBMA][MeSO₄], [N_{112,3-C3OC}][Tf₂N], [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N], [N_{112,2OC01}][Tf₂N], [N_{112,2O2O1}][Tf₂N] e [HEpy][Tf₂N]).

Além do descrito acima, foi utilizada também uma outra abordagem com os parâmetros dos compostos puros para os LIs, obtidos da mesma forma descrita pela seção **4.3**, e, neste caso específico, o CO₂ foi considerado uma molécula inerte. Esta abordagem foi descrita de forma tabular na seção **5.4** visando a comparação entre cada modelo termodinâmico utilizado (CPA-LB e CPA-HV).

Figura 4 - Fluxograma da obtenção dos parâmetros de interação binária LB e HV para as EdEs



Fonte: O autor.

5 Resultados e Discussão

Na **Tabela 7** estão contidas a massa molecular (M) e as propriedades físicas (temperatura crítica (T_C), pressão crítica (P_C) e fator acêntrico de Pitzer (ω)) para o CO_2 .

Tabela 7 – Propriedades Físicas para o CO_2

Composto	M (g/mol)	T_C (K)	P_C (bar)	ω	Ψ (cm^3/mol)	λ
CO_2	44,098	304,190 ^a	73,8200 ^a	0,2280 ^a	-	-

Fonte: ^a (TSIVINTZELIS *et al.*, 2011)

Na **Tabela 8** são apresentadas as mesmas propriedades (M, T_c , P_c e ω), as quais são os dados de entrada para a modelagem dos parâmetros de compostos puros com relação aos LIs da família amônio. Além disto estão contidos o volume crítico (V_C), a temperatura de ebulição (T_b) e os resultados do Ψ e do índice λ para cada LI.

Tabela 8 – Propriedades Físicas para os Compostos Puros, Volume de van der Waals e Índice de Conectividade Mássica de Kier dos LIs da família amônio

LIs	M (g/mol)	V_C (cm^3/mol)	T_b (K)	T_C (K)	P_C (bar)	ω	Ψ (cm^3/mol)	λ
[EA][NO ₃]	108,10	319,00	492,90	719,80	46,24	0,541	55,101	0,824
[HEA][L]	151,16	428,14	629,37	812,64	39,38	1,358	85,014	0,835
[BHEMA][Ac]	179,22	593,33	653,91	828,74	30,00	1,380	105,844	1,108
[BHEA][L]	195,22	572,76	768,01	946,91	30,58	1,748	111,135	1,247
[BHEMA][L]	209,24	669,43	768,53	946,69	28,86	1,715	121,550	1,392
[THEMA][MeSO ₄]	275,32	744,34	865,10	1093,44	35,24	1,520	226,834	1,770
[N ₁₂₂₃][FSI]	310,38	843,15	701,94	1059,82	38,01	0,319	154,064	1,513
[TBMA][MeSO ₄]	311,48	1024,90	725,84	966,34	19,95	0,682	191,478	2,222
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	424,42	1069,70	761,20	1070,06	22,46	0,423	199,924	2,479
[N _{112,3-C30C}][Tf ₂ N]	426,39	1028,20	760,74	1080,72	23,49	0,392	194,801	2,461
[N _{112,20C01}][Tf ₂ N]	440,37	1040,24	796,54	1113,53	23,51	0,472	198,504	2,214
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	452,47	1183,92	806,96	1102,52	19,80	0,515	220,753	2,764
[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	456,42	1100,92	806,04	1122,34	21,51	0,451	210,507	2,728

Fonte: O autor.

De forma semelhante para os LIs da família piridínio são apresentadas na **Tabela 9** as propriedades (M, T_c , P_c e ω) que servem como dados de entrada para a modelagem de parâmetros compostos puros com relação aos LIs da família piridínio. Também contém os valores V_C e T_b , os resultados do Ψ e do índice λ para cada LI.

Tabela 9 – Propriedades Físicas para os Compostos Puros, Volume de van der Waals e Índice de Conectividade Mássica de Kier dos LIs da família piridínio

LIs	M (g/mol)	V _c (cm ³ /mol)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	ω	Ψ (cm ³ /mol)	λ
[Bpy][SCN]	194,30	773,80	724,80	1004,47	19,31	0,424	113,327	1,788
[Bpy][NO ₃]	198,22	639,02	656,58	910,99	27,29	0,585	109,233	1,693
[BPy][BF ₄]	223,02	648,12	456,94	597,61	20,33	0,831	126,131	2,197
[b4mpy][BF ₄]	237,05	703,66	484,80	625,79	18,90	0,892	136,546	2,358
[HEpy][Tf ₂ N]	404,30	889,73	870,58	1257,08	33,17	0,462	165,616	2,540
[3-MPpy][Tf ₂ N]		981,68	829,14	1228,87	27,52	0,272		2,710
[BPy][Tf ₂ N]	416,35	983,25	824,16	1229,06	27,71	0,250	181,154	2,691
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	418,32	941,75	823,70	1244,42	29,12	0,220	176,031	2,673
[hmpy][Tf ₂ N]		1153,01	897,78	1265,20	22,25	0,406		3,138
[C ₇ py][Tf ₂ N]	458,43	1154,58	892,80	1264,69	22,38	0,384	212,398	3,119
[C ₂ O ₅ py][Tf ₂ N]	462,38	1071,58	891,88	1291,67	24,40	0,320	202,152	3,083
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	500,52	1268,92	946,44	1240,55	19,69	0,785	243,641	3,547
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	506,43	1145,24	945,06	1274,34	22,08	0,651	228,272	3,492

Fonte: O autor.

5.1 Propriedades críticas dos LIs

As propriedades críticas foram validadas usando a equação obtida por Valderrama e Zarricueta (equação (45)). Essa validação é no sentido de comparar o desvio das densidades obtidas, a partir das propriedades críticas estimadas, com relação a densidade da fase líquida experimental.

Os resultados para os LIs da família amônio estão contidos **Tabela 10**.

Tabela 10 - Desvios entre os dados calculados e da literatura de ρ para os LIs da família amônio

LIs	AAD (%)
	ρ
[EA][NO ₃]	1,55
[HEA][L]	6,66
[BHEMA][Ac]	2,94
[BHEA][L]	2,89
[BHEMA][L]	3,76
[THEMA][MeSO ₄]	3,61
[N ₁₂₂₃][FSI]	1,92
[TBMA][MeSO ₄]	1,37
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	1,57
[N _{112,3-C30C}][Tf ₂ N]	1,08
[N _{122,2-C20C}][Tf ₂ N]	0,91
[N _{112,20CO1}][Tf ₂ N]	2,80
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	1,57
[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	1,54

Fonte: O autor.

Já os resultados para os LIs da família piridínio estão contidos na **Tabela 11**.

Tabela 11 - Desvios entre os dados calculados e da literatura de ρ para os LIs da família piridínio

LIs	AAD (%)
	ρ
[Bpy][SCN]	18,74
[Bpy][NO ₃]	6,78
[BPy][BF ₄]	0,72
[b4mpy][BF ₄]	0,96
[HEpy][Tf ₂ N]	1,79
[3-MPpy][Tf ₂ N]	1,68
[BPy][Tf ₂ N]	1,82
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	1,54
[hmpy][Tf ₂ N]	1,79
[C ₇ py][Tf ₂ N]	1,16
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	1,33
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	4,04
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	3,85

Fonte: O autor.

Afsharpour (2021) realizou uma análise de sensibilidade e como resultado mostrou o efeito insignificante da precisão da estimativa das propriedades críticas nos resultados da EdE CPA. É observado na **Tabela 11** que mesmo o desvio apresentado para o LI [Bpy][SCN] ser maior que 10%, ele não influenciou de forma expressiva nas

modelagens, pois para ambos os modelos tiveram baixos desvios, indo de encontro com o que foi demonstrado por Afsharpour.

5.2 Parâmetros de compostos puros da EdE CPA

Na **Tabela 12** apresentam-se os parâmetros de compostos puros, descritos na seção 3.5 (a_0 , b , c_1 , β e ε) para o CO_2 , nas abordagens utilizadas neste trabalho como inerte (não apresentando os parâmetros associativos β e ε) e como “autoassociativo”, ou seja, com o esquema de associação 4C.

Tabela 12 – Parâmetros de composto puro da EdE CPA para o CO_2

	E	a_0 ($\text{L}^2\text{bar/mol}^2$)	b (L/mol)	c_1	β	ε (bar.L/mol)
CO_2	1 ^a	3,5079 ^a	0,02720 ^a	0,7602 ^a	-	-
	4C ^a	3,1404 ^a	0,02840 ^a	0,6914 ^a	0,0297 ^a	39,230 ^a

Fonte: ^a (TSIVINTZELIS *et al.*, 2011).

5.2.1 Parâmetros de compostos puros da família amônio

Na **Tabela 13** apresentam-se os parâmetros de compostos puros (a_0 , b , c_1 , β e ε) obtidos em ordem de massa molecular para os LIs da família amônio, e na última coluna os desvios médios para densidade (ρ).

Tabela 13 – Parâmetros de compostos puros da EdE CPA para os LIs da família amônio

LIs	E	a_0 ($\text{L}^2\text{bar/mol}^2$)	b (L/mol)	c_1	β	ε (bar.L/mol)	AAD
							(%)
							ρ
[EA][NO ₃]	1A	28,7948	0,0825	1,0800	0,00840	407,0850	0,57
	2B	40,1551	0,0826	0,4050	0,00257	423,9598	0,80
	4C	40,1628	0,0827	0,4098	0,00257	257,7339	6,39
[HEA][L]	1A	37,8210	0,1172	1,0347	0,03674	286,4943	0,35
	2B	33,3558	0,1180	1,2000	0,04500	316,8948	0,74
[BHEMA][Ac]	1A	28,4899	0,1494	2,4343	0,04324	250,2980	0,85
	2B	61,6294	0,1488	1,0600	0,06893	177,3800	4,32
[BHEA][L]	1A	40,9000 ^a	0,1359 ^a	1,7300 ^a	0,0649 ^a	145,4950 ^a	0,70 ^a
	2B	56,0198	0,1531	0,8892	0,07129	184,5894	0,68
[BHEMA][L]	1A	55,6244	0,1521	0,8892	0,07171	184,5922	0,78
	2B	64,5301	0,1687	1,0700	0,07397	183,9148	0,93
[THEMA][MeSO ₄]	1A	64,5329	0,1687	1,0467	0,07385	183,9152	3,03
	2B	72,6313	0,1865	1,0346	0,06130	184,6190	5,68
[N ₁₂₂₃][FSI]	1A	60,3896	0,1921	1,1947	0,08558	163,2371	2,31
	2B	80,0126	0,1943	0,7856	0,08812	162,9506	7,98
	1A	89,6055	0,2164	0,9303	0,07562	166,3884	5,63

	2B	71,4366	0,2215	1,2199	0,07623	164,2181	5,42
	1A	118,6587	0,2889	1,1066	0,08750	148,5230	4,93
[TBMA][MeSO ₄]	2B	102,1653	0,2848	1,3100	0,08455	148,4980	9,07
	3B	102,1677	0,2848	1,3099	0,02019	148,4979	7,39
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	1A	115,9428	0,2993	0,9222	0,13170	197,0468	3,60
	2B	104,5557	0,3041	1,1200	0,08693	151,0055	8,55
[N _{112,3-C30C}][Tf ₂ N]	1A	124,0552	0,2932	0,9422	0,13154	199,2826	4,36
	2B	100,7925	0,3021	1,3103	0,08688	152,0872	8,58
	3B	109,3206	0,3059	1,1138	0,07078	139,6947	7,65
[N _{122,2-20C}][Tf ₂ N]	1A	117,6597	0,2900	1,0701	0,12660	167,4107	3,19
	2B	97,3665	0,2919	1,3464	0,08227	152,9490	5,42
	3B	104,0205	0,3043	1,0762	0,07106	136,8678	5,88
[N _{112,20C01}][Tf ₂ N]	1A	98,2236	0,2991	1,2500	0,10258	155,6382	8,43
	2B	103,5197	0,2830	0,5236	0,08608	151,626	1,38
	3B	96,0019	0,3015	1,0140	0,08479	143,6188	6,87
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	1A	147,5880	0,3358	0,8561	0,11568	128,097	6,51
	2B	114,8358	0,3337	1,1015	0,08920	146,106	6,94
[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	1A	136,6753	0,3161	0,7981	0,15948	129,6704	3,58
	2B	69,7702	0,3300	1,3926	0,08789	148,521	7,91
	3B	124,6393	0,3219	0,8226	0,08295	128,7185	5,76

Nota: E – Esquema de Associação. Fonte: ^a (SOUSA *et al.*, 2021) e o autor.

Os parâmetros de compostos puros para o LI [BHEMA][Ac] foram publicados recentemente por Sousa *et al.* (2021) através de outro método de minimização da função objetivo.

Como descrito na **Tabela 12** ao utilizar o esquema de associação 1A, o menor desvio de densidade foi de 0,35% para o LI [HEA][L] e o maior desvio foi de 8,43% para o LI [N_{112,20C01}][Tf₂N].

Para o esquema de associação 2B, o menor desvio de densidade foi de 0,74% para o LI [HEA][L] e o maior desvio foi de 9,07% para o LI [TBMA][MeSO₄].

Já para o esquema de associação 3B, os desvios de densidade foram descritos na faixa de 5,76% a 7,98%, tendo como limite inferior referente ao LI [N_{112,20201}][Tf₂N] e o limite superior referente ao LI [THEMA][MeSO₄].

O único LI que foi modelado em 4C foi o LI [EA][NO₃], cujos motivos foram descritos na seção 3.5.2.2, o desvio de densidade foi de 6,39%.

5.2.2 Parâmetros de compostos puros da família piridínio

Na **Tabela 14** apresentam-se os parâmetros de compostos puros (a_0 , b , c_1 , β e ε) obtidos também em ordem de massa molecular para os LIs da família piridínio, e na última coluna os desvios médios para a densidade da fase líquida (ρ).

Tabela 14 – Parâmetros de compostos puros da EdE CPA para os LIs da família piridínio

LIs	E	a_0 (L ² bar/mol ²)	b (L/mol)	c_1	β	ε (bar.L/mol)	AAD (%)
							ρ
[Bpy][SCN]	1A	44,6139	0,15953	1,1031	0,01697	87,3268	0,08
	2B	44,7732	0,16009	1,1220	0,01527	87,4108	0,09
[Bpy][NO ₃]	1A	42,0686	0,15251	1,0249	0,01011	89,1017	0,18
	2B	42,1080	0,15269	0,9955	0,01253	88,4855	0,19
[BPy][BF ₄]	1A	54,7543	0,17799	1,2222	0,02800	148,4049	5,64
	2B	54,7558	0,17800	1,0870	0,02800	148,4049	5,55
[b4mpy][BF ₄]	1A	62,1243	0,18672	1,9833	0,03425	140,1010	3,72
	2B	63,5190	0,19100	1,8030	0,03435	140,1740	2,38
[HEpy][Tf ₂ N]	1A	74,3283	0,24393	1,2514	0,03952	158,1807	2,93
	2B	74,6504	0,24499	1,2500	0,03950	158,2005	8,86
[3-MPpy][Tf ₂ N]	1A	74,4131	0,24421	1,1489	0,04004	141,5557	4,26
	2B	74,4131	0,24421	1,1489	0,04004	141,5557	4,26
[3-MPpy][Tf ₂ N]	1A	85,9204	0,27011	1,0868	0,04643	156,4710	0,93
	2B	85,9229	0,27012	1,1898	0,04588	156,4694	3,77
[BPy][Tf ₂ N]	1A	85,5174	0,27078	0,8711	0,04401	152,9791	1,12
	2B	85,8883	0,27195	0,8337	0,04358	152,9789	1,24
[C ₂ OC][Tf ₂ N]	1A	82,6379	0,25997	1,1728	0,04304	157,5113	0,89
	2B	82,4731	0,25945	1,3000	0,04284	157,5121	3,68
[hmpy][Tf ₂ N]	1A	95,9038	0,30802	0,5546	0,06140	156,9689	0,64
	2B	97,3220	0,31258	0,6116	0,05446	156,9796	0,88
[C ₇ py][Tf ₂ N]	1A	107,8399	0,33600	1,4000	0,04800	157,5503	7,63
	2B	104,5819	0,32589	1,2315	0,05212	156,8418	2,74
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	1A	96,3390	0,30976	1,0775	0,05248	164,6654	3,97
	2B	94,6874	0,30452	0,9194	0,05240	164,6441	2,63
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	1A	112,7158	0,36373	1,3800	0,06215	158,1040	2,42
	2B	112,7197	0,36374	1,0089	0,06218	158,1043	0,98
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	1A	113,5000	0,35648	1,2403	0,06114	170,0212	6,05
	2B	109,1432	0,34343	1,2714	0,05869	170,1646	6,46

Nota: E – Esquema de Associação. Fonte: ^a (TSIVINTZELIS *et al.*, 2011) e o autor.

Com base na **Tabela 14** ao utilizar o esquema de associação 1A, o menor desvio de densidade foi de 0,08% com o LI [Bpy][SCN] e o maior desvio foi de 7,63% com o LI [C₇py][Tf₂N].

Para o esquema de associação 2B, o menor desvio de densidade foi de 0,09% com o LI [Bpy][SCN] e o maior desvio foi de 8,86% com o LI [HEpy][Tf₂N].

Para o esquema de associação 3B, o desvio para o LI [HEpy][Tf₂N] foi de 4,26%.

Observa-se tanto na **Tabela 13**, quanto na **Tabela 14**, com relação ao esquemas de associação analisados (1A, 2B e 3B), o valor do co-volume (b) aumenta proporcionalmente com o aumento da massa molecular dos LIs. Foi percebido que no ajuste dos volumes molares da fase líquida, o parâmetro “ b ” tem maior influência do que os outros quatro parâmetros (a_0 , c_1 , β e ϵ).

O parâmetro “ b ” reflete forças microscópicas de repulsão. As forças de van der Waals são sobrepujadas pelas forças de repulsão quando ocorre uma aproximação excessiva entre átomos e moléculas. As forças de dispersão de London estão presentes mesmo em moléculas permanentemente polares, pois a polaridade não impede totalmente o movimento dos elétrons. As forças de dispersão de London constituem, em geral, na mais importante das contribuições das forças de van der Waals, sendo também mais intensas em átomos ou moléculas mais facilmente polarizáveis, como é o caso dos LIs. Em geral, maior peso molecular está associado a uma nuvem eletrônica mais difusa, ou seja, mais larga, e desta forma com maior co-volume (MELO; GUEDES, 2020).

5.3 Correlação das misturas compostas por LIs + CO₂

Neste trabalho foi realizado duas formas de correlacionar, ou seja, ajustar os parâmetros de interação binária para cada sistema binário LI+CO₂. Na primeira forma foi através da utilização da regra de mistura de LB, obtendo, portanto, os parâmetros de interação binária (k_{ij}), os quais podem ser vistos na **Tabela 15** para os LIs da família amônio e na **Tabela 16** para os LIs da família piridínio.

Tabela 15 – Parâmetros de Associação Cruzada e de Interação Binária de LB para os LIs da família amônio

Misturas com CO ₂	<i>E</i>	CO ₂ como 4C			<i>k_{ij}</i> =0	
		<i>k_{ij}</i>	<i>β_{cross}</i>	<i>ε_{crossR/K}</i>	% <i>OAAD</i> ^a	% <i>OAAD</i> ^a
[EA][NO ₃]	1A	0,0870	0,0158	2684,1174	14,10	55,07
	2B	0,0819	0,0087	2785,6014	9,08	50,84
	4C	0,0754	0,0087	1785,9266	7,54	47,98
[HEA][L]	1A	0,1580	0,0330	1958,8907	1,14	65,18
	2B	0,1470	0,0366	2141,7174	0,99	61,57
[BHEMA][Ac]	1A	0,2410	0,0358	1741,2074	7,13	79,22
	2B	0,1760	0,0452	1302,6824	3,94	70,89
		0,1370 ^a	0,0439 ^a	1110,9274 ^a	4,24 ^a	64,04 ^a
[BHEA][L]	1A	0,2360	0,0460	1346,0393	2,68	77,09
	2B	0,2130	0,0462	1346,0560	2,00	73,73
[BHEMA][L]	1A	0,2330	0,0469	1341,9824	6,24	78,14
	2B	0,2190	0,0468	1341,9844	5,60	75,86
[THEMA][MeSO ₄]	1A	0,2820	0,0427	1346,2175	11,80	79,55
	2B	0,3110	0,0504	1217,6273	12,58	80,30
	3B	0,5460	0,0512	1215,9043	3,80	93,60
[N ₁₂₂₃][FSI]	1A	0,0258	0,0474	1236,5795	7,83	17,06
	2B	0,0258	0,0476	1223,5274	9,22	17,04
[TBMA][MeSO ₄]	1A	0,2230	0,0510	1129,1377	3,28	62,08
	2B	0,2130	0,0501	1128,9874	4,05	60,00
	3B	0,2800	0,0245	1128,9867	2,06	69,79
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	1A	0,0736	0,0625	1420,9571	6,95	27,97
	2B	0,0634	0,0508	1144,0674	10,71	25,31
[N _{112,3-C3OC}][Tf ₂ N]	1A	0,0185	0,0625	1434,4037	8,14	12,79
	2B	0,0014	0,0508	1150,5725	9,30	9,52
	3B	0,1730	0,0458	1076,0448	6,91	52,96
[N _{122,2-C2OC}][Tf ₂ N]	1A	0,0234	0,0613	1242,7274	7,87	13,77
	2B	0,0101	0,0494	1155,7555	8,15	9,88
	3B	0,1980	0,0459	1059,0438	5,44	56,88
[N _{112,2OC01}][Tf ₂ N]	1A	0,0580	0,0552	1171,9278	7,83	23,18
	2B	0,0941	0,0506	1147,7975	10,89	30,06
	3B	0,2140	0,0502	1099,6442	5,14	56,56
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	1A	0,0516	0,0586	1006,2974	7,90	20,94

	2B	0,0630	0,0515	1114,6015	11,57	24,56
	1A	0,0268	0,0688	1015,7592	7,98	11,91
	2B	0,0724	0,0511	1129,127	10,22	22,72
[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	3B	0,1410	0,0496	1010,0342	6,24	41,96

Fonte: ^a (SOUSA *et al.*, 2021) e o autor. Nota: ^a % OAAD = $\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n$ % AAD.

Conforme a **Tabela 15**, foram realizados diferentes esquemas de associação para os LIs da família amônio. Apresentamos a seguir a faixa de desvios para cada esquema de associação com base nos resultados com o k_{ij} correlacionado.

Para o esquema de associação 1A, os desvios foram descritos na faixa de 1,14% a 14,10% onde o limite inferior foi obtido para o LI ([HEA][L]) e o limite superior foi obtido para o LI ([EA][NO₃]).

Para o esquema de associação 2B, os desvios foram descritos na faixa de 0,99% a 12,58% onde o limite inferior foi obtido para o LI ([HEA][L]) e o limite superior foi obtido para o LI ([THEMA][MeSO₄]).

No esquema de associação 3B a modelagem foi realizada somente para os seguintes LIs: [THEMA][MeSO₄], [TBMA][MeSO₄], [N_{112,3-C3OC}][Tf₂N], [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N], [N_{112,20CO1}][Tf₂N] e [N_{112,20201}][Tf₂N]. Os desvios foram descritos na faixa de 2,06% a 6,91%, onde o limite inferior foi obtido para o LI ([TBMA][MeSO₄]) e o limite superior foi obtido para o LI ([N_{112,3-C3OC}][Tf₂N]).

Para o esquema de associação 3B, o LI [THEMA][MeSO₄] apresenta um volume de associação maior que o LI [TBMA][MeSO₄], pois este último apresenta grupos volumosos que devido ao “impedimento estérico” impedem a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares capazes de formar cavidades grandes e suficientes para comportar o CO₂, portanto neste caso há uma diminuição no volume de associação (β).

O esquema de associação 4C só foi utilizado para o LI [EA][NO₃] com desvio de 7,54%.

Tabela 16 – Parâmetros de Associação Cruzada e de Interação Binária de LB para os LIs da família piridínio

Misturas com CO ₂	E	CO ₂ como 4C				$k_{ij}=0$
		k_{ij}	β_{cross}	$\epsilon_{crossR/K}$	% <i>OAAD</i> ^a	% <i>OAAD</i> ^a
[Bpy][SCN]	1A	0,1150	0,0224	761,1065	5,14	45,13
	2B	0,1110	0,0213	761,6117	5,18	44,32
[Bpy][NO ₃]	1A	0,1050	0,0173	771,7804	2,15	42,06
	2B	0,1040	0,0193	768,0747	2,17	41,73
[Bpy][BF ₄]	1A	0,1300	0,0288	1128,4274	3,71	45,13
	2B	0,1190	0,0288	1128,4274	4,55	41,47
[b4mpy][BF ₄]	1A	0,0802	0,0319	1078,4882	4,37	36,57
	2B	0,0853	0,0319	1078,9274	4,18	36,98
[HEpy][Tf ₂ N]	1A	0,0819	0,0343	1187,2186	6,03	33,72
	2B	0,0766	0,0342	1187,3374	8,70	32,25
	3B	0,1770	0,0345	1087,2366	1,49	56,53
[3-MPpy][Tf ₂ N]	1A	0,0530	0,0371	1176,9366	6,22	22,23
	2B	0,0279	0,0369	1176,9272	7,26	15,11
[Bpy][Tf ₂ N]	1A	0,0417	0,0362	1155,9362	2,62	15,74
	2B	0,0317	0,0360	1155,9351	3,52	12,13
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	1A	0,0362	0,0358	1183,1927	4,76	16,18
	2B	0,0115	0,0357	1183,1974	4,54	6,64
[hmpy][Tf ₂ N]	1A	0,1000	0,0427	1179,9306	8,65	32,80
	2B	0,0778	0,0402	1179,9954	8,88	27,61
[C ₇ py][Tf ₂ N]	1A	0,0167	0,0378	1183,4274	2,77	7,48
	2B	0,0152	0,0394	1179,1663	3,77	7,07
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	1A	0,0470	0,0395	1226,2174	3,25	17,70
	2B	0,0426	0,0394	1226,0890	3,80	15,55
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	1A	0,0123	0,0430	1186,7574	3,24	5,58
	2B	0,0259	0,0430	1186,7593	3,00	9,25
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	1A	0,0198	0,0426	1258,4266	2,66	7,87
	2B	0,0018	0,0418	1259,2890	3,20	3,35

Fonte: O autor. Nota: ^a % *OAAD* = $\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n$ % *AAD*; E – Esquema de associação.

Como descrito na **Tabela 16** para os LIs da família piridínio, com base nos resultados com o k_{ij} correlacionado, tanto para o esquema de associação 1A, quanto para o esquema de associação 2B, o menor desvio foi obtido para o LI [Bpy][NO₃] (2,15%

(1A) e 2,17% (2B)) e o maior desvio foi obtido para o LI [hmpy][Tf₂N] (8,65% (1A) e 8,88% (2B)). O LI [HEpy][Tf₂N] foi o único LI modelado no esquema de associação 3B, tendo como desvio 1,49%.

As modelagens nos esquemas de associação descritos acima serão apresentadas com mais detalhes para cada LI na seção **5.3.1**.

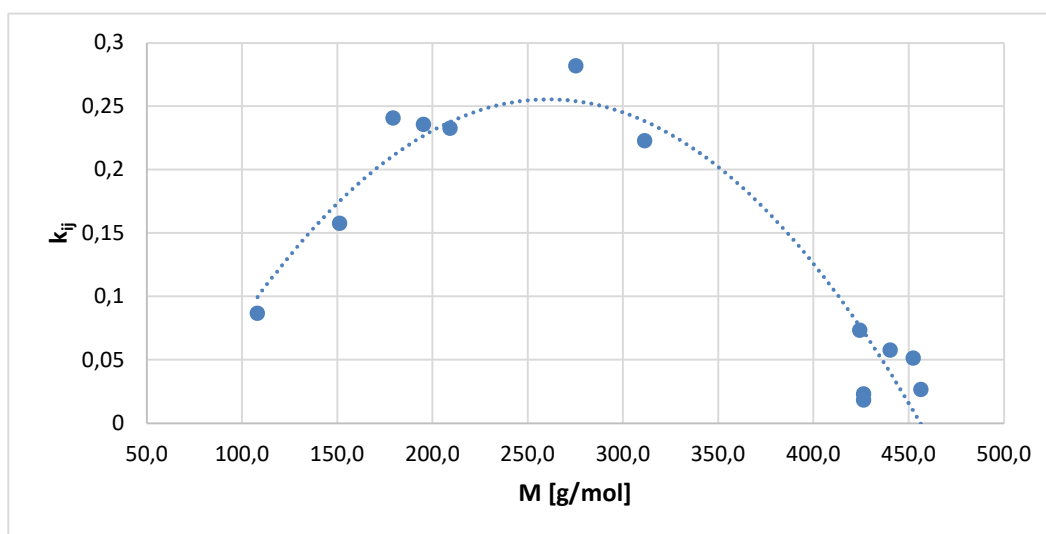
Esses parâmetros de interação binária (k_{ij}) têm como função corrigir os desvios da idealidade apresentados por cada par dos componentes da mistura, de modo a se obter um melhor ajuste da EdE aos dados experimentais. O k_{ij} é predito usando o mesmo k_{ij} em diferentes temperaturas. Segundo Kontogeorgis e Folas (2009), a magnitude e a tendência dos parâmetros de interação binária, em uma EdE, podem depender não só das regras de mistura, mas também das regras de combinação, especialmente aquelas do parâmetro de energia cruzada. O k_{ij} pode ser positivo ou negativo, no caso de ser positivo ele atua diminuindo o termo atrativo da EdE CPA, já no caso de ser negativo ele atua aumentando o termo atrativo da EdE CPA (LINO, 2021). Nota-se que para todos os LIs modelados das duas famílias (amônio e piridínio) os valores do k_{ij} foram positivos.

O fato de ter obtido valores pequenos de k_{ij} para todos os LIs modelados das duas famílias (amônio e piridínio) é uma evidência da coerente caracterização da CPA para os LIs.

Para alguns sistemas o uso de k_{ij} igual a zero levou a uma boa concordância em relação com os dados experimentais, onde Kontogeorgis e Folas (2009) mostram que isso ocorre em sistemas que são dominados por forças de dispersão, sendo considerados portanto modelos puramente preditivos.

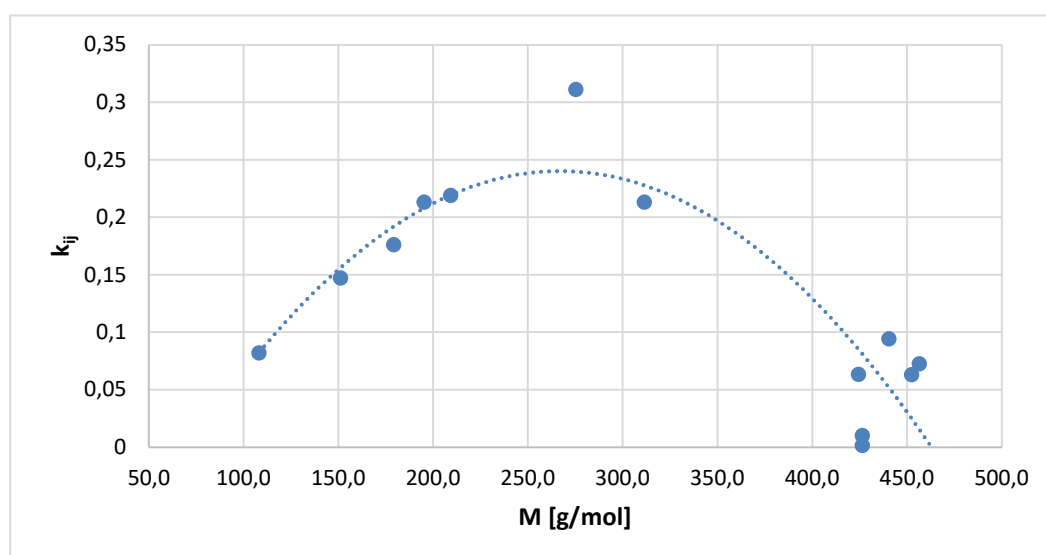
Como observado para os LIs da família amônio, que tanto para o esquema de associação 1A (**Figura 5**), quanto para o esquema de associação 2B (**Figura 6**), ao desconsiderar o LI [N₁₁₂₃][FSI], foi possível verificar uma relação diretamente proporcional da massa molecular (M) com o parâmetro de interação binária (k_{ij}) de LB para os cinco primeiros LIs, sendo que quatro deles apresentam uma, duas ou três hidroxilas. Para os outros oito LIs foi observada uma relação inversamente proporcional com o aumento da massa molecular, os quais apresentam grupos mais apolares e também éter e éster.

Figura 5 - Relação entre a M e o k_{ij} dos LIs da família amônio para o esquema de associação 1A



Fonte: O Autor.

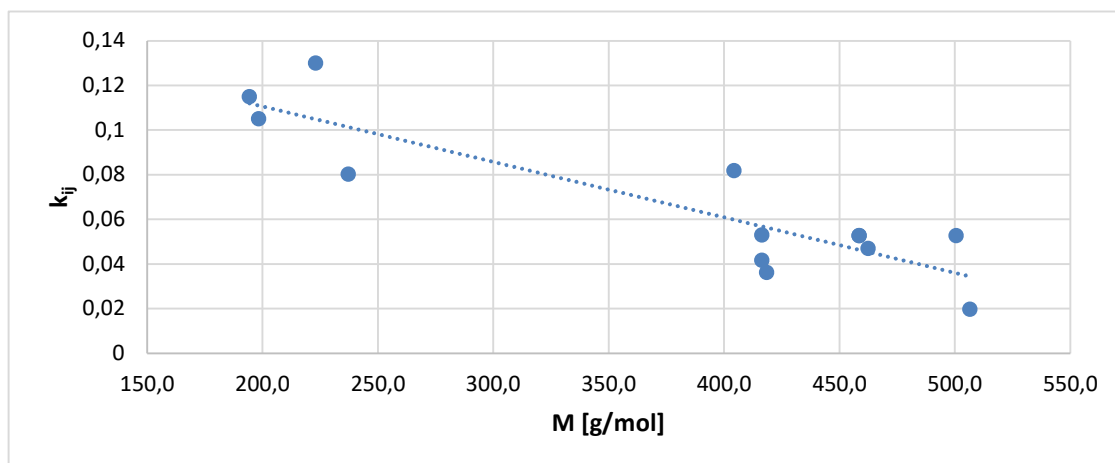
Figura 6 - Relação entre a M e o k_{ij} dos LIs da família amônio para o esquema de associação 2B



Fonte: O Autor.

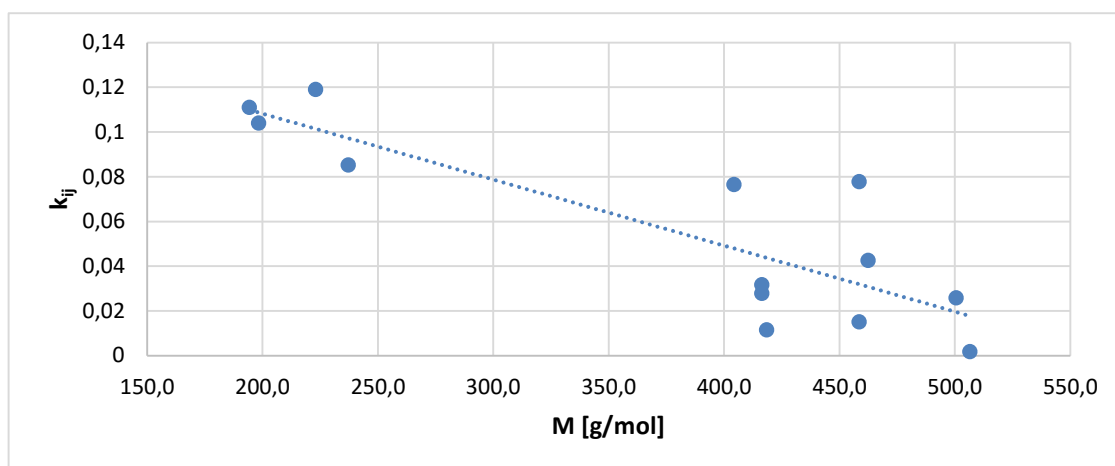
Para os LIs da família piridínio foi observado que tanto na **Figura 7** para o esquema de associação 1A quanto na **Figura 8** para o esquema de associação 2B há uma relação inversamente proporcional com o aumento da massa molecular (M) com o parâmetro de interação binária (k_{ij}) de LB.

Figura 7 – Relação entre a M e o k_{ij} dos LIs da família piridínio para o esquema de associação 1A



Fonte: O Autor.

Figura 8 – Relação entre a M e o k_{ij} dos LIs da família piridínio para o esquema de associação 2B



Fonte: O Autor.

A segunda forma foi pela utilização da regra de mistura de HV, onde foram obtidos os parâmetros (G_{ij}^0 e G_{ji}^0) com o parâmetro de não aleatoriedade (α_{ij}) fixado em 0,3 para ambas EdEs (CPA e SRK). Os parâmetros (G_{ij}^0 e G_{ji}^0) para a família amônio estão contidos na **Tabela 17** e para a família piridínio estão contidos na **Tabela 18**.

Tabela 17- Parâmetros de Interação Binária de HV para as EdEs CPA e SRK para os LIs da família amônio

Misturas com CO ₂	E	CPA-HV – ρ			SRK-HV		
		G_{ij}^o	G_{ji}^o	% <i>OAAD</i> ^a	G_{ij}^o	G_{ji}^o	% <i>OAAD</i> ^a
	1A	2051,5884	330,0172	9,26			
[EA][NO ₃]	2B	2007,9927	272,4637	6,97	2058,1657	282,8743	8,76
	4C	1997,2336	255,5403	5,57			
[HEA][L]	1A	85,0378	358,1737	1,89			
	2B	77,2716	316,7306	2,41	16,0894	80,1234	4,17
[BHEMA][Ac]	1A	-944,5334	982,1128	0,76			
	2B	-796,4031	764,4942	0,76	33,8633	267,4621	2,03
		-773,5258 ^a	740,3046 ^a	0,75 ^a			
[BHEA][L]	1A	-497,1275	636,7990	0,97			
	2B	-318,1075	520,2511	1,03	15,5963	135,3727	3,03
[BHEMA][L]	1A	-1043,0621	994,2083	0,55			
	2B	74,4753	450,3752	3,70	24,7684	190,6183	2,38
[THEMA][MeSO ₄]	1A	1916,7352	502,3271	10,03			
	2B	1913,7970	508,6295	10,60	1238,9394	82,5265	7,75
	3B	440,2518	942,4701	9,44			
[N ₁₂₂₃][FSI]	1A	6,5970	46,2539	7,73			
	2B	5,8952	45,1913	9,04	-19,9674	-130,8834	8,55
[TBMA][MeSO ₄]	1A	1547,9492	309,4802	2,74			
	2B	1338,0819	289,8700	4,52	1211,0698	170,5297	4,25
	3B	851,649	398,5825	2,26			
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	1A	1407,6418	99,4465	6,63			
	2B	1342,1826	84,4221	10,49	-1,3264	-15,2206	13,01
[N _{1123-C30C}][Tf ₂ N]	1A	3,7191	39,7724	8,14			
	2B	0,99467	17,3419	9,35	-11,2949	-110,7696	10,59
	3B	26,5596	276,3964	9,51			
[N _{122,2-C20C}][Tf ₂ N]	1A	4,7280	45,4313	7,42			
	2B	2,2124	27,0400	7,83	-6,1225	-84,0091	7,06
	3B	30,9213	315,1787	4,63			
[N _{112,20C01}][Tf ₂ N]	1A	1513,1746	103,9183	6,49			
	2B	1398,8379	183,8010	10,52	-1,7674	-20,3775	11,66
	3B	-415,4349	465,0565	3,43			
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	1A	1383,6220	71,9135	7,61			
	2B	1375,7343	96,2661	11,44	-1,6240	-22,3638	14,52

	1A	1372,9876	64,4753	6,24			
	2B	1370,6153	177,5134	10,17	-1436,0752	317,4697	5,93
[N _{112,20201}] [Tf ₂ N]	3B	497,9650	256,7012	2,94			

Fonte: ^a (SOUSA *et al.*, 2021) e o autor. ^a % *OAAD* = $\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n$ % *AAD*.

Como descrito na **Tabela 17**, para os LIs da família amônio, o modelo CPA-HV no esquema de associação 1A, o menor desvio foi obtido pelo LI [BHEMA][L] (0,55%), o maior desvio foi obtido pelo LI [THEMA][MeSO₄] com 10,03%.

Para o esquema de associação 2B, os desvios foram descritos na faixa de 0,76% a 11,44%, onde o limite inferior foi obtido para o LI [BHEMA][Ac] e o limite superior foi obtido para o LI [N₁₁₂₇][Tf₂N].

No esquema de associação 3B como descrito anteriormente para os seis LIs analisados, o menor desvio foi de 2,94% com o LI [N_{112,20201}][Tf₂N] e o maior desvio foi de 9,44% com o LI [THEMA][MeSO₄].

Para o esquema de associação 4C só foi analisado para o LI [EA][NO₃] tendo desvio de 5,57%.

Para o modelo SRK-HV, o menor desvio foi de 2,03% com o LI [BHEMA][Ac] e o maior desvio foi de 14,52% com o LI [N₁₁₂₇][Tf₂N].

Tabela 18 – Parâmetros de Interação Binária de HV para as EdEs CPA e SRK para os LIs da família piridínio

Misturas com CO ₂	E	CPA–HV – ρ			SRK–HV		
		G_{ij}^o	G_{ji}^o	% <i>OAAD</i> ^a	G_{ij}^o	G_{ji}^o	% <i>OAAD</i> ^a
[Bpy][SCN]	1A	35,2740	199,9530	5,97	22,5364	285,5876	5,77
	2B	34,6528	194,8559	5,98			
[Bpy][NO ₃]	1A	24,6271	132,5837	2,21	9,0098	72,7967	2,69
	2B	24,2598	131,1554	2,21			
[Bpy][BF ₄]	1A	185,4218	194,1121	4,76	177,8529	151,6554	5,32
	2B	187,1218	175,2251	5,58			
[b4mpy][BF ₄]	1A	23,6147	155,7829	3,77	29,6180	219,4958	4,15
	2B	18,8742	154,4584	3,68			
[HEpy][Tf ₂ N]	1A	1375,3913	96,0778	5,66	-1209,2692	251,6038	5,28
	2B	1289,9201	85,9248	8,51			
	3B	790,7533	259,3367	3,02			
[3-MPpy][Tf ₂ N]	1A	10,0739	97,2960	6,19	-10,2210	-84,0227	7,66
	2B	5,7172	54,4054	7,21			
[Bpy][Tf ₂ N]	1A	10,1811	96,8035	3,21	-245,3549	-81,7421	6,15
	2B	316,8532	62,0272	3,97			
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	1A	7,1339	66,0236	4,56	-6,3153	-65,8008	9,12
	2B	2,3573	22,2484	4,54			
[hmpy][Tf ₂ N]	1A	37,076	232,8821	9,13	-3,1989	-58,9175	15,10
	2B	19,4456	200,9102	10,60			
[C ₇ py][Tf ₂ N]	1A	3,7185	43,4195	2,79	-7,8854	-107,4913	5,05
	2B	4,2120	48,5914	3,77			
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	1A	9,3271	102,0682	3,50	-7,0451	-89,5076	9,37
	2B	9,9962	106,5973	3,96			
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	1A	4,0722	52,4981	3,06	-12,9258	-198,3674	3,87
	2B	8,1131	105,2339	2,85			
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	1A	5,3084	66,2155	2,74	-1002,8060	-36,4605	4,63
	2B	2,8109	33,5558	3,21			

Fonte: O autor. ^a % *OAAD* = $\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n$ % *AAD*.

Como descrito na **Tabela 18** para os LIs da família piridínio, o modelo CPA-HV para ambos esquemas de associação (1A e 2B), o menor desvio foi obtido pelo LI [Bpy][NO₃] (2,21% (1A e 2B)), o maior desvio foi obtido pelo LI [hmpy][Tf₂N] (9,13%

(1A) e 10,60% (2B)). Para o modelo SRK-HV, o menor desvio foi de 2,69% com o LI [Bpy][NO₃] e o maior desvio foi de 15,10% com o LI [hmpy][Tf₂N].

5.3.1 Performance da CPA utilizando a densidade experimental dos LIs

Nesta abordagem foram utilizados os dados experimentais de densidade da fase líquida (ρ) para a obtenção dos parâmetros de interação binária, para ambas as regras de mistura (LB e HV), e os parâmetros de interação cruzada (β_{cross} e $\varepsilon/R_{\text{cross}}$).

As modelagens para cada LI, as quais foram tabeladas na seção 5.3, serão discutidas com mais detalhes, onde a seção 5.3.1.1 é referente aos LIs da família amônio e 5.3.1.2 é referente aos LIs da família piridínio.

5.3.1.1 Para LIs da família amônio

Os LIs da família amônio foram modelados pelas EdEs CPA-LB, CPA-HV e SRK-HV nos esquemas de associação 1A e 2B, e seus resultados estão descritos na Tabela 19, em cada respectiva temperatura, acrescentados dos desvios da lei de Henry para cada LI em cada temperatura. Para alguns LIs foram modelados no esquema de associação 3B e somente um deles foi modelado no esquema de associação 4C.

Tabela 19 - Comparação dos desvios (%) das modelagens dos LIs da família amônio com dados experimentais de ρ

LI	T (K)	Henry	CPA-LB				CPA-HV				SRK-HV
			1A	2B	3B	4C	1A	2B	3B	4C	
[EA][NO ₃]	283,1	-	13,02	9,49	-	8,28	9,88	7,92	-	6,79	9,51
	298,1	5,49	6,48	4,44	-	3,94	4,18	3,75	-	3,43	3,81
	323,2	-	22,79	13,32	-	10,40	13,71	9,23	-	6,50	12,95
[HEA][L]	298,15	0,50	1,32	0,973	-	-	1,89	2,42	-	-	4,28
	313,15	1,52	0,948	1,01	-	-	1,90	2,41	-	-	4,06
[BHEMA][Ac]	298,15	0,79	6,15	3,53	-	-	0,90	0,57	-	-	1,99
	313,15	0,71	8,11	4,35	-	-	0,61	0,96	-	-	2,07
[BHEA][L]	298,15	1,65	2,31	1,68	-	-	0,42	0,50	-	-	2,58
	313,15	1,44	3,06	2,33	-	-	1,53	1,56	-	-	3,49
[BHEMA][L]	298,15	0,54	5,47	4,97	-	-	0,50	3,44	-	-	2,62
	313,15	0,68	7,00	6,23	-	-	0,60	3,96	-	-	2,15
[THEMA][MeSO ₄]	313,25	19,27	16,65	17,45	6,48	-	16,12	17,00	14,39	-	13,68
	323,18	18,24	12,04	12,86	4,67	-	13,15	13,94	10,14	-	11,29
	333,17	18,12	10,30	11,01	3,85	-	11,39	12,11	9,18	-	9,86
	343,24	8,25	1,40	1,66	3,31	-	3,07	3,47	6,23	-	5,12

	353,27	17,60	14,32	15,27	3,17	-	8,62	8,97	7,19	-	5,55
	363,25	12,25	16,10	17,20	1,29	-	7,82	8,10	9,53	-	1,02
	298,15	14,41	4,78	7,19	-	-	4,80	7,20		-	8,48
[N ₁₂₂₃][FSI]	313,15	11,28	3,75	5,34	-	-	3,77	5,36		-	5,80
	343,15	17,51	14,95	15,12	-	-	14,61	14,57		-	11,37
	338,40	19,87	4,54	4,76	2,59	-	2,95	5,79	2,41	-	5,21
[TBMA] [MeSO ₄]	348,40	17,38	1,82	5,39	0,58	-	2,87	6,27	1,81	-	5,43
	358,48	4,34	0,647	2,21	0,46	-	2,70	4,50	4,18	-	5,02
	368,41	-	6,10	3,85	4,62	-	2,44	1,52	0,65	-	1,35
	298,15	-	6,92	12,08	-	-	7,06	12,10	-		15,84
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	313,15	32,70	6,81	10,57	-	-	6,49	10,21	-	-	12,28
	333,15	-	7,10	9,49	-	-	6,36	9,16	-	-	10,91
	303,15	16,38	7,56	9,88	6,58	-	7,86	10,07	11,13	-	12,67
[N _{1123-C3OC}] [Tf ₂ N]	323,15	13,68	7,69	8,44	5,39	-	7,70	8,49	5,98	-	8,90
	343,15	14,49	9,17	9,58	8,77	-	8,85	9,48	11,41	-	10,18
	303,15	11,65	6,82	7,64	4,92	-	6,39	7,40	4,30	-	7,42
[N _{1222-C2OC}] [Tf ₂ N]	323,15	9,78	4,30	4,80	3,23	-	4,14	4,67	2,80	-	4,70
	343,15	12,71	12,49	12,01	8,16	-	11,73	11,41	6,80	-	9,06
	298,15	31,82	8,69	12,12	7,44	-	6,66	11,55	4,57	-	13,26
[N _{11220CO1}] [Tf ₂ N]	313,15	-	8,24	11,24	6,44	-	6,43	10,48	3,44	-	11,21
	333,15	-	6,55	9,30	1,54	-	6,37	9,52	2,27	-	10,51
	298,15	-	8,20	12,61	-	-	8,03	12,74	-	-	16,62
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	313,15	36,32	7,89	11,61	-	-	7,48	11,37	-	-	13,97
	333,15	-	7,62	10,48	-	-	7,33	10,21	-	-	12,96
	298,15	-	10,77	12,63	9,59	-	7,28	12,18	3,50	-	7,85
[N ₁₁₂₂₀₂₀₁] [Tf ₂ N]	313,15	34,60	7,23	9,89	5,54	-	6,11	9,94	1,75	-	1,70
	333,15	-	5,96	8,15	3,58	-	5,34	8,40	3,57	-	8,26

Fonte: O autor.

5.3.1.1.1 [EA][NO₃]

Figura 9 – ELV e Modelagem do [EA][NO₃]
(1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB

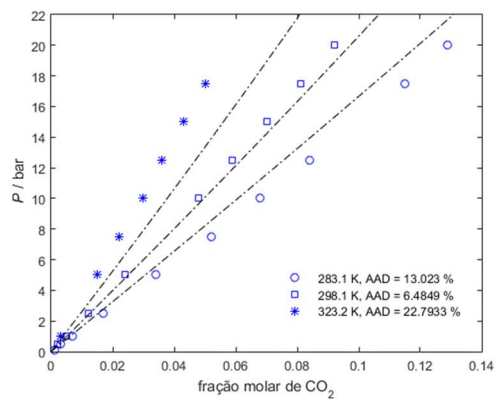


Figura 10 – ELV e Modelagem do [EA][NO₃]
(1A) + CO₂ (4C) – CPA – HV

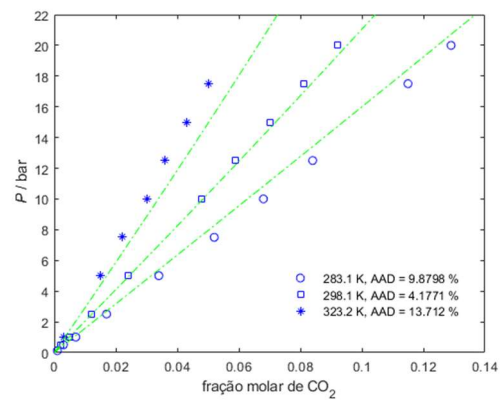


Figura 11 – ELV e Modelagem do [EA][NO₃]
(2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

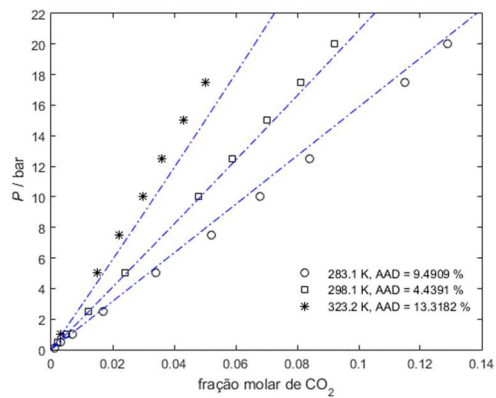


Figura 12 – ELV e Modelagem do [EA][NO₃]
(2B) + CO₂ (4C) – CPA – HV

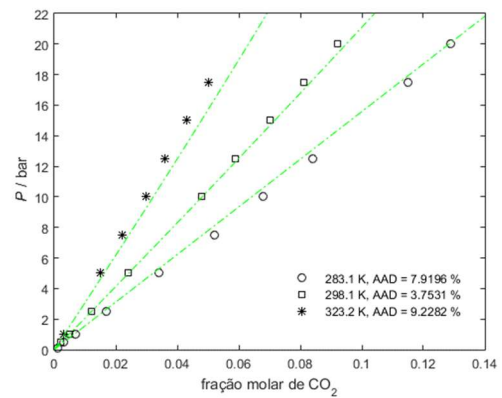


Figura 13 – ELV e Modelagem do [EA][NO₃]
(4C) + CO₂ (4C) – CPA – LB

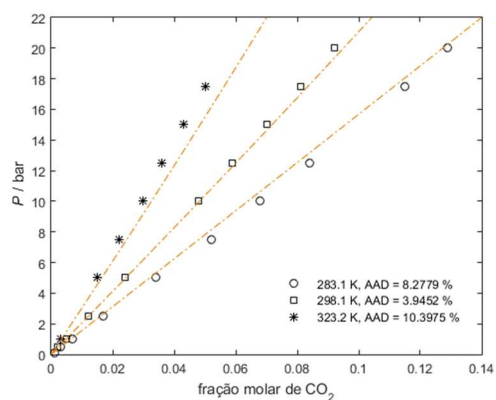


Figura 14 – ELV e Modelagem do [EA][NO₃]
(4C) + CO₂ (4C) – CPA – HV

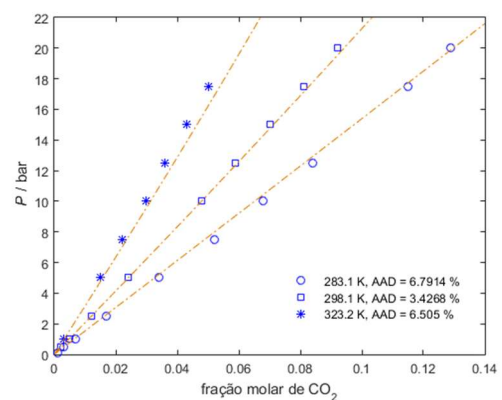
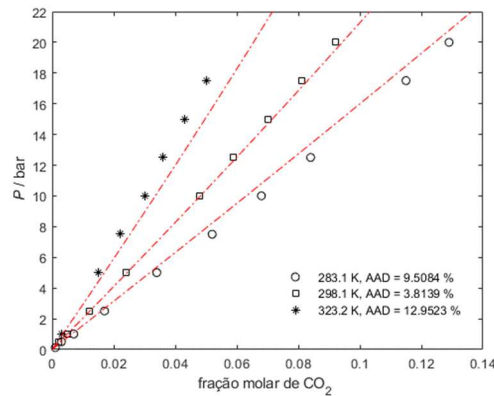


Figura 15 – ELV e Modelagem do [EA][NO₃] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [EA][NO₃], o modelo CPA com a regra de mistura de HV teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 4C (**Figura 14**) com o desvio absoluto médio global (OAAD do inglês: Overall Absolute Average Deviation) de 5,57%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (**Figura 12**) teve OAAD de 6,97% e no esquema de associação 1A (**Figura 10**) teve OAAD de 9,26%. A SRK com regra de mistura de HV (**Figura 15**) e a CPA com regra de mistura de LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 9**), 2B (**Figura 11**) e 4C (**Figura 13**), apresentaram OAAD de 8,76%, 14,10%, 9,08% e 7,54%, respectivamente. O esquema de associação 4C apresenta a melhor representação do ELV devido a existência de pontes de hidrogênio tridimensionais (3D), conforme descrito na seção **3.5.2.2**.

Pode ser visto na **Tabela 19**, a partir das constantes de Henry obtidas por Shiflett *et al.* (2012), que com o uso da lei de Henry na temperatura de 298,1 K, o desvio (AAD do inglês: Absolute Average Deviation) foi de 5,49%. Este desvio é superior aos desvios dos modelos CPA-LB com os esquemas de associação 2B e 4C, CPA-HV com os esquemas de associação 1A, 2B e 4C e SRK-HV, apresentando 4,44%, 3,94%, 4,18%, 3,75%, 3,43% e 3,81%, respectivamente.

5.3.1.1.2 [HEA][L]

Figura 16 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB

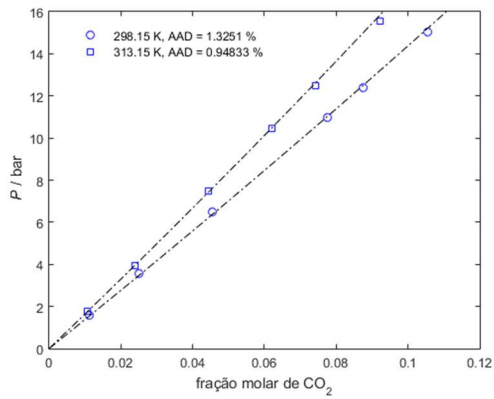


Figura 17 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

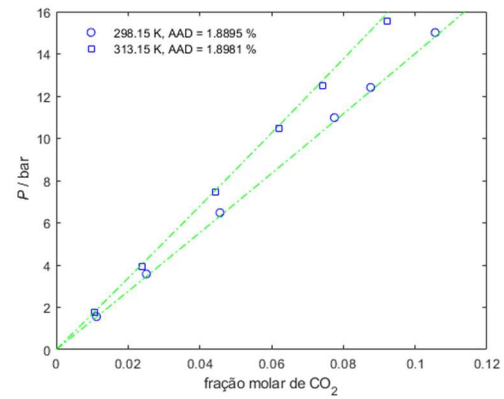


Figura 18 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

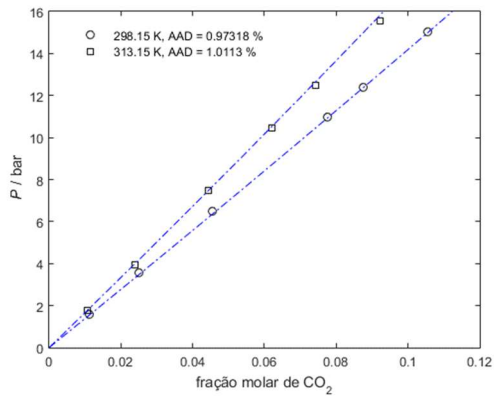


Figura 19 – ELV e Modelagem do [HEA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

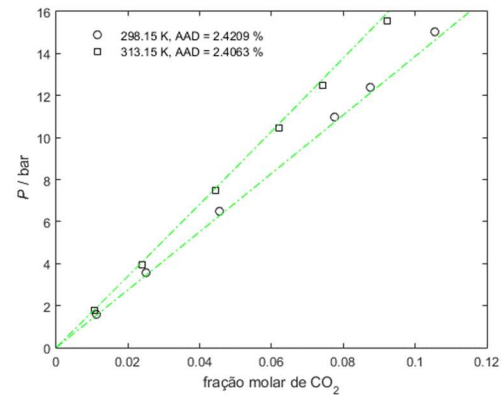
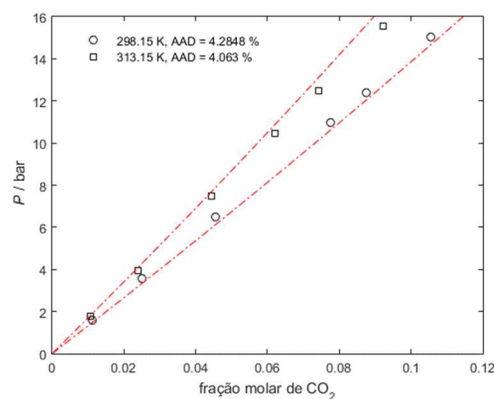


Figura 20 – ELV e Modelagem do [HEA][L] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [HEA][L], o modelo CPA-LB apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 2B (Figura 18) com OAAD de 0,99%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (Figura 16) teve OAAD de 1,14%. A CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (Figura 17) e 2B (Figura 19),

apresentaram OAAD de 1,89% e 2,41%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 20**) apresentou OAAD de 4,17%.

Com base no trabalho de Kurnia *et al.* (2009), a partir das constantes de Henry obtidas, a lei de Henry também pôde descrever bem os dados de ELV, e isso é devido à natureza das curvas serem praticamente lineares, tendo como OAAD de 1,01%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.3 [BHEMA][Ac]

Figura 21 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

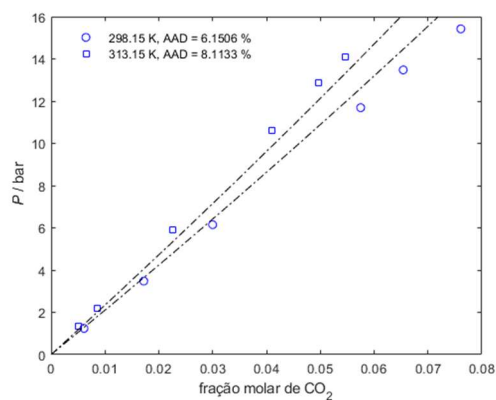


Figura 22 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

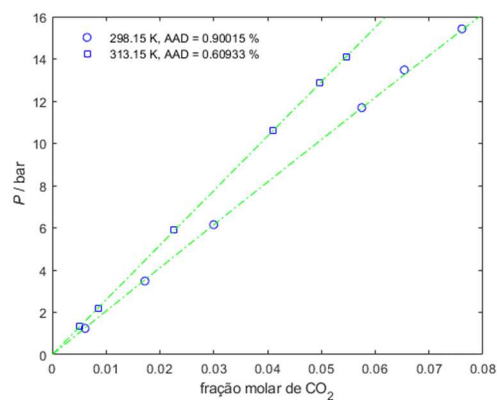


Figura 23 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

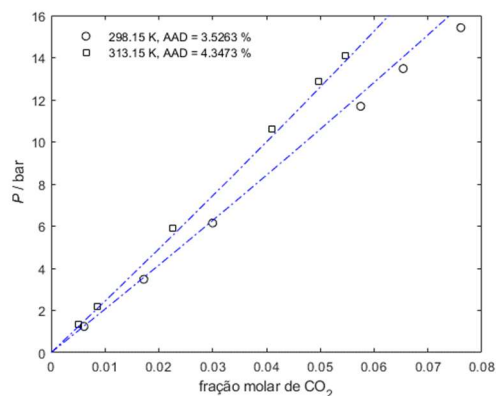


Figura 24 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

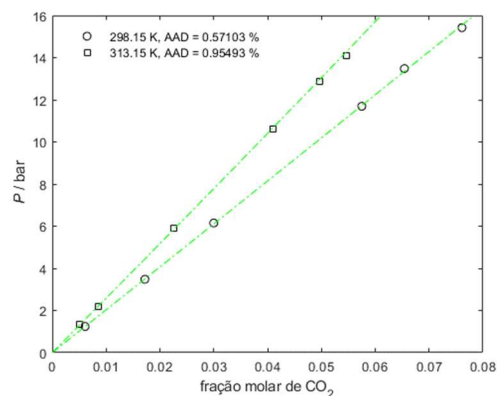
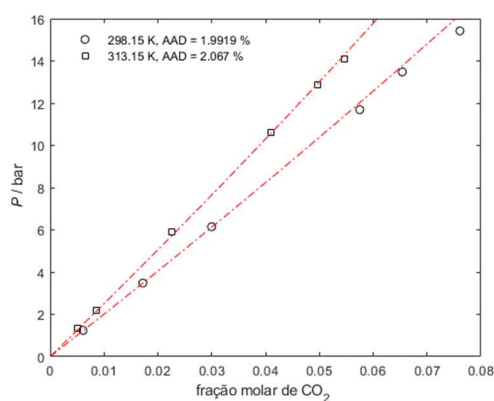


Figura 25 – ELV e Modelagem do [BHEMA][Ac] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [BHEMA][Ac], o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha), tanto para o esquema de associação 1A (**Figura 22**), quanto para o esquema de associação 2B (**Figura 24**), onde ambos apresentaram OAAD de 0,76%. A SRK-HV (**Figura 25**) apresentou OAAD de 2,03%. A CPA-LB, para os

esquemas de associação 1A (**Figura 21**) e 2B (**Figura 23**), apresentaram OAAD de 7,13% e 3,94%, respectivamente.

Ao utilizar os parâmetros de compostos puros obtidos por Sousa *et al.* (2021), nesta mistura nos modelos CPA-LB e CPA-HV, no esquema de associação 2B, obtiveram OAAD de 4,24% e 0,75%, respectivamente. Este último desvio é análogo ao desvio obtido pela modelagem CPA-HV.

Como descrito no trabalho de Kurnia *et al.* (2009), a partir das constantes de Henry obtidas, a lei de Henry também pôde descrever bem os dados de ELV, tendo OAAD de 0,75%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.4 [BHEA][L]

Figura 26 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB

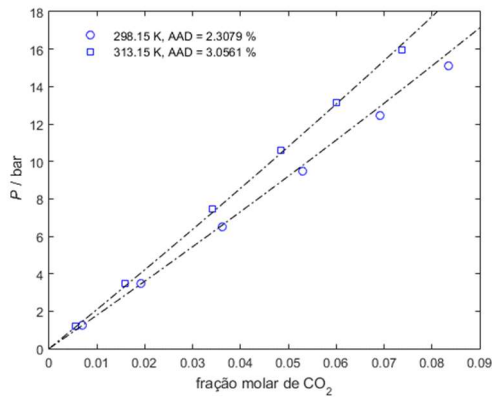


Figura 27 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

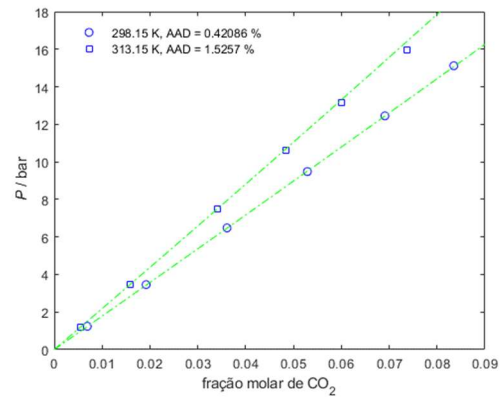


Figura 28 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

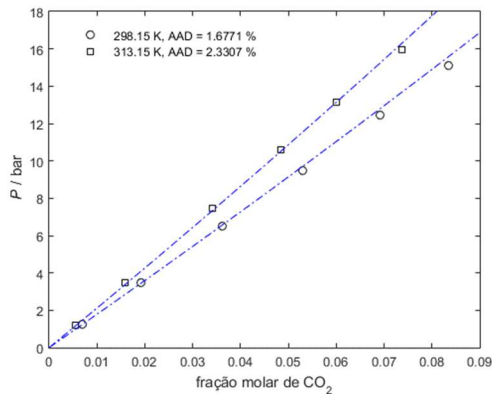


Figura 29 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

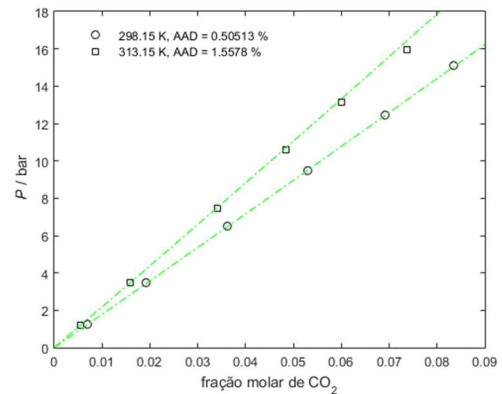
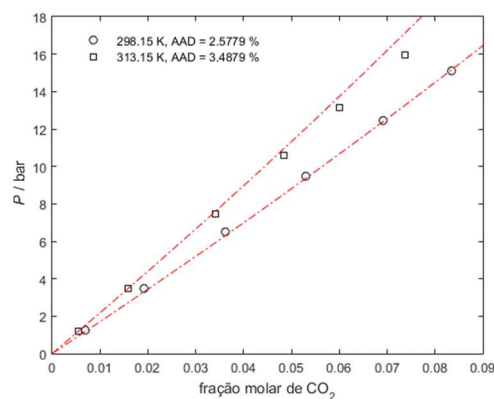


Figura 30 – ELV e Modelagem do [BHEA][L] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [BHEA][L], o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 1A (Figura 27) com OAAD de 0,97%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (Figura 29) teve OAAD de 1,03%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (Figura 26) e 2B (Figura 28),

apresentaram OAAD de 2,68% e 2,00%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 30**) apresentou OAAD de 3,03%.

No trabalho de Kurnia *et al.* (2009), a partir das constantes de Henry obtidas, a lei de Henry também descreveu bem os dados de ELV, tendo OAAD de 1,54%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.5 [BHEMA][L]

Figura 31 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-LB

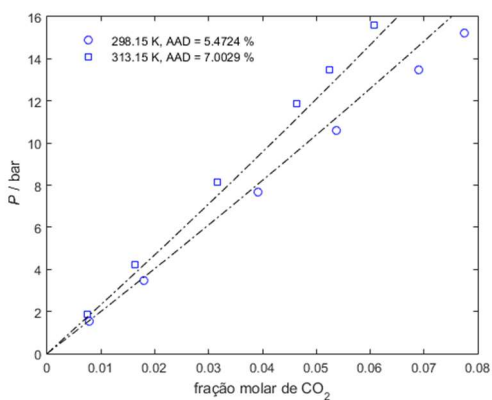


Figura 32 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-HV

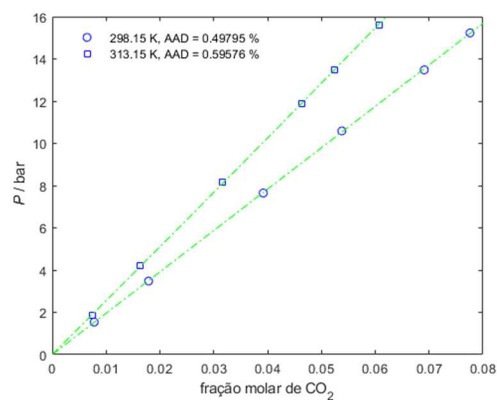


Figura 33 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-LB

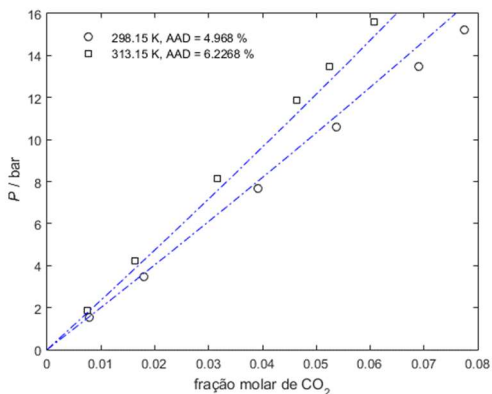


Figura 34 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-HV

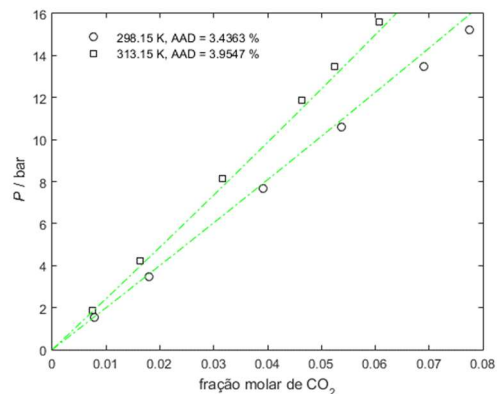
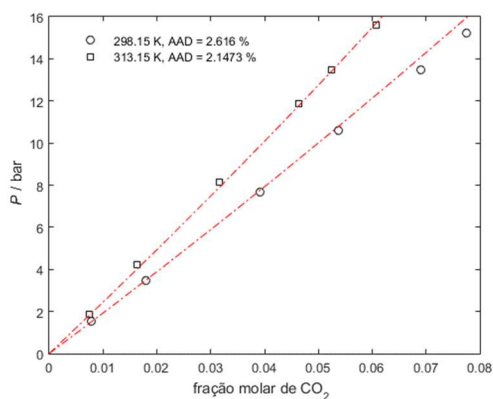


Figura 35 – ELV e Modelagem do [BHEMA][L] + CO₂ – SRK-HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [BHEMA][L], o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 1A (**Figura 32**) com OAAD de 0,55%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (**Figura 34**) teve OAAD de 3,70%. A SRK-HV (**Figura 35**) apresentou OAAD de 2,38%. A CPA-LB,

para os esquemas de associação 1A (**Figura 31**) e 2B (**Figura 33**), apresentaram OAAD de 6,24% e 5,60%, respectivamente.

Com base no trabalho de Kurnia *et al.* (2009), a partir das constantes de Henry obtidas, a lei de Henry também descreveu bem os dados de ELV, apresentando OAAD de 0,61%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.6 [THEMA][MeSO₄]

Figura 36 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

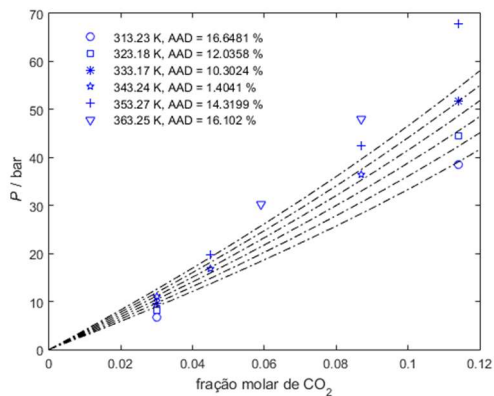


Figura 37 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

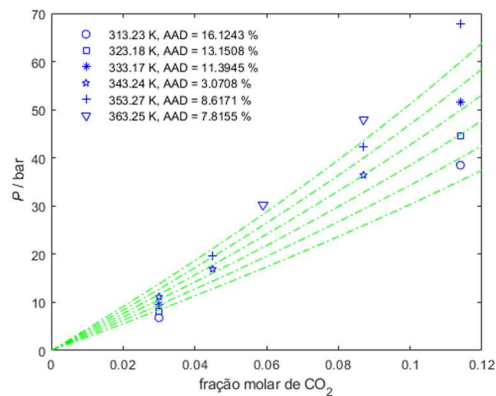


Figura 38 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

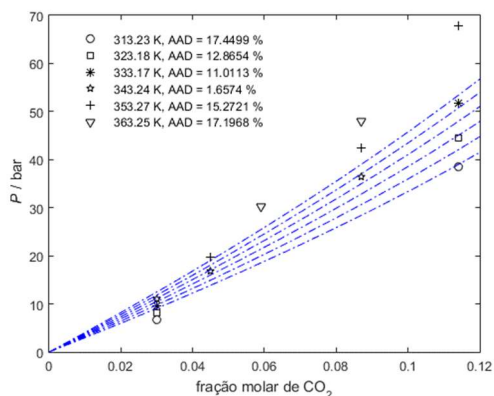


Figura 39 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

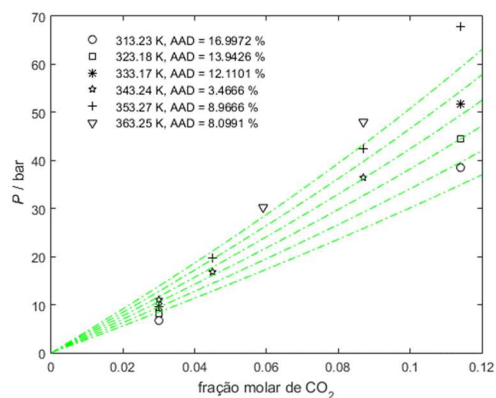


Figura 40 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

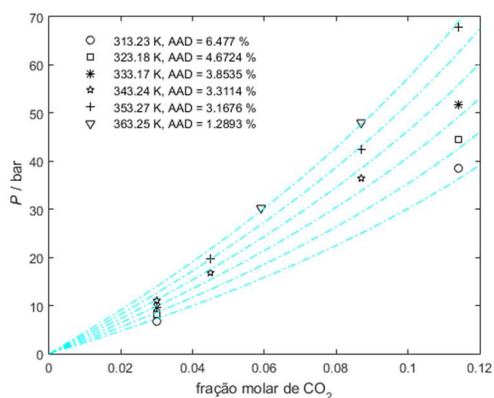


Figura 41 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

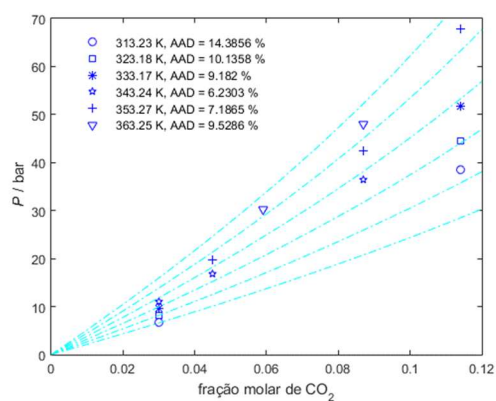
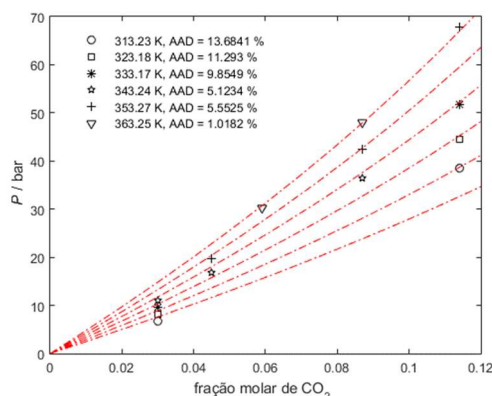


Figura 42 – ELV e Modelagem do [THEMA][MeSO₄] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [THEMA][MeSO₄], o modelo CPA-LB apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 3B (**Figura 40**) com OAAD de 3,80%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (**Figura 36**) teve OAAD de 11,80% e no esquema de associação 2B (**Figura 38**) teve OAAD de 12,58%. A SRK-HV (**Figura 42**) apresentou OAAD de 7,75%. A CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 37**), 2B (**Figura 39**) e 3B (**Figura 41**), apresentaram OAAD de 10,03%, 10,60% e 9,44%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Bazhenov (2014), a utilização da lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, apresentando OAAD de 15,62%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

Este LI foi modelado por Bazhenov (2014) pela EdE PR com a regra de mistura de WS, pelo modelo NRTL e pelo parâmetro de interação binária (k_{ij}) em função da temperatura, tendo como OAAD de 2,33%. Neste artigo o desvio menor se dá em função do uso de mais parâmetros, o que significa “forçar” mais o modelo aos dados experimentais.

5.3.1.1.7 [N₁₂₂₃][FSI]

Figura 43 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

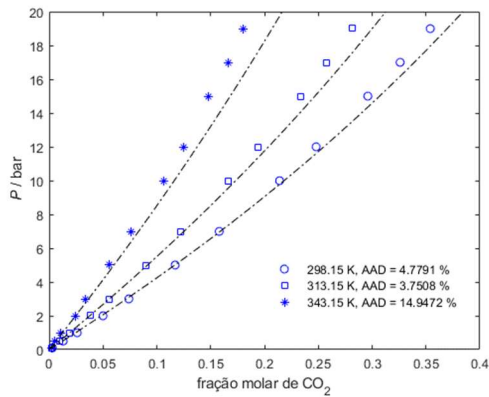


Figura 44 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

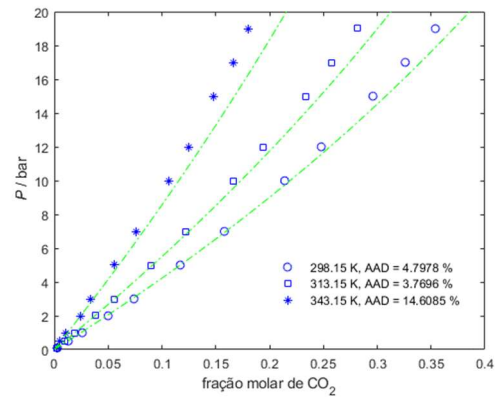


Figura 45 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

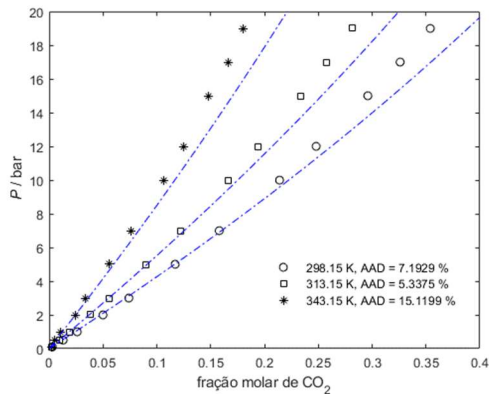


Figura 46 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

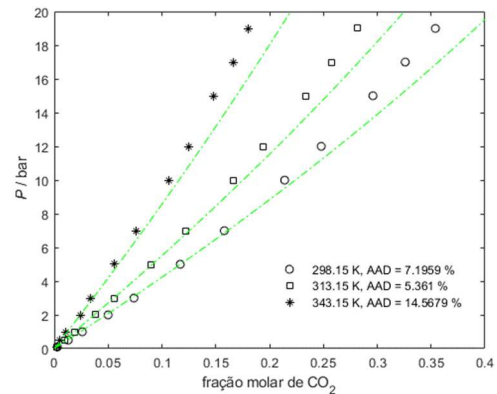
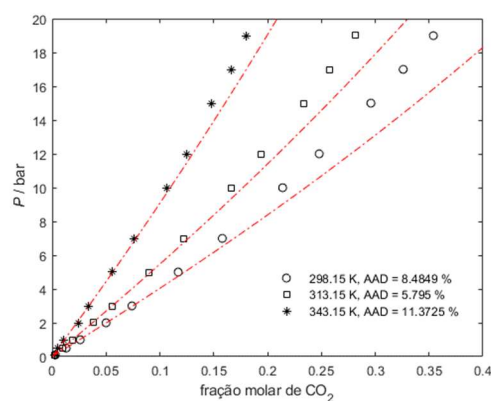


Figura 47 – ELV e Modelagem do [N₁₂₂₃][FSI] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [N₁₂₂₃][FSI], o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 1A (Figura 44) com OAAD de 7,73%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (Figura 46) teve OAAD de 9,04%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (Figura 43) e 2B (Figura 45),

apresentaram OAAD de 7,83% e 9,22%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 47**) apresentou OAAD de 8,55%.

A partir das constantes de Henry obtidas por Tagiuri *et al.* (2014), a utilização da lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, apresentando OAAD de 14,40%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

Este LI foi modelado por Tagiuri *et al.* (2014), pela EdE SRK com a regra de mistura de van der Waals de dois parâmetros pelos parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) em função da temperatura, tendo como OAAD de 1,38%. Neste artigo o desvio menor se dá em função do uso de mais parâmetros, o que significa “forçar” mais o modelo aos dados experimentais.

5.3.1.1.8 [TBMA][MeSO₄]

Figura 48 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

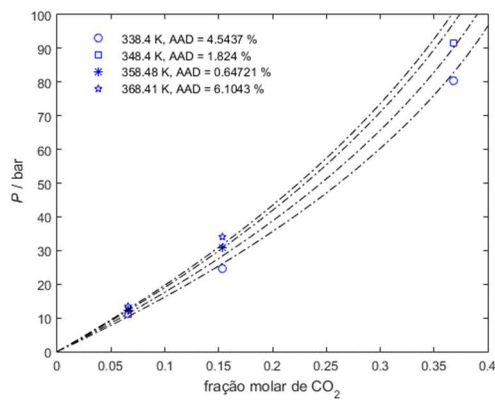


Figura 49 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

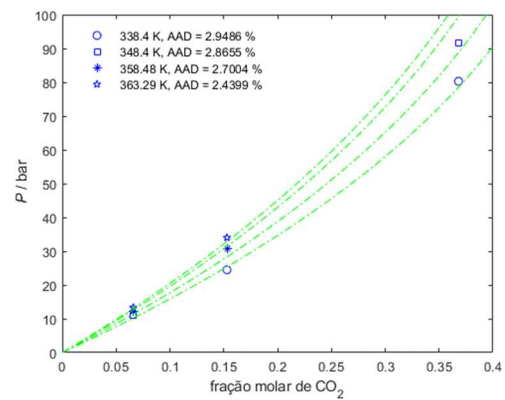


Figura 50 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

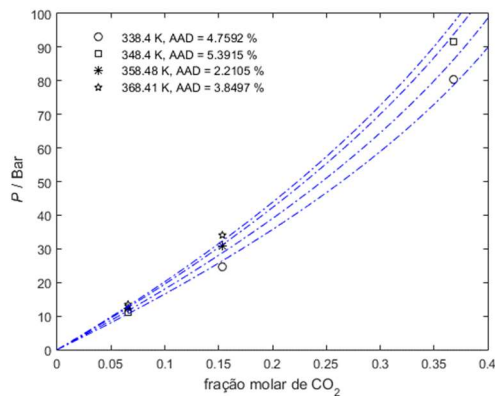


Figura 51 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

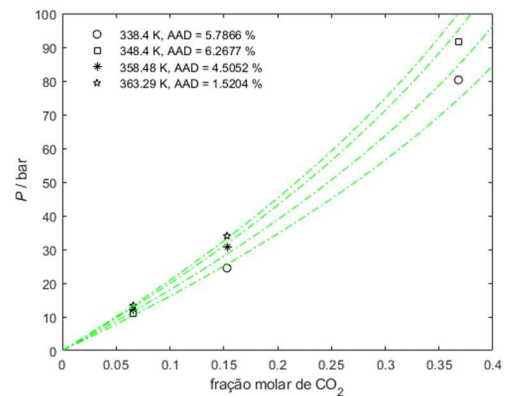


Figura 52 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

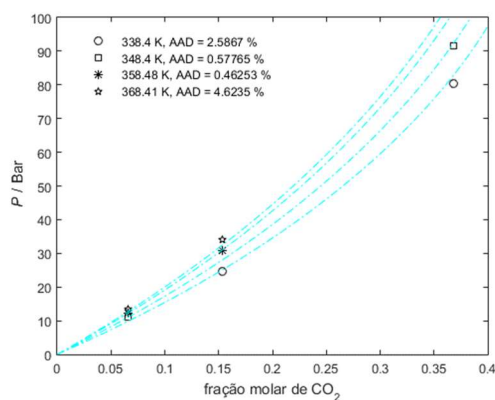


Figura 53 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

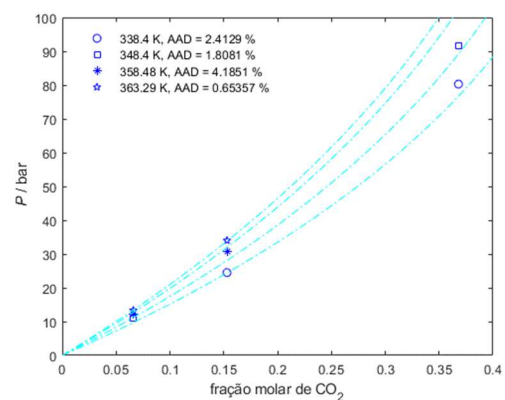
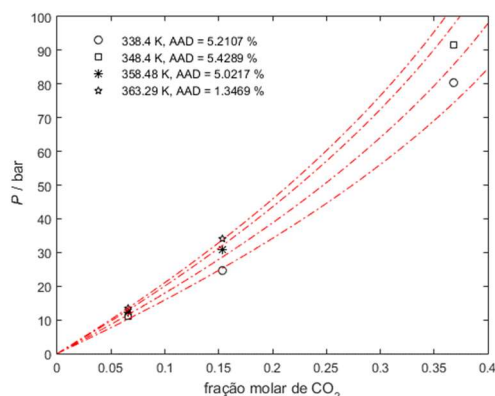


Figura 54 – ELV e Modelagem do [TBMA][MeSO₄] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [TBMA][MeSO₄], o modelo CPA-LB apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 3B (**Figura 52**) com OAAD de 2,06%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (**Figura 48**) teve OAAD de 3,28% e no esquema de associação 2B (**Figura 50**) teve OAAD de 4,05%. A CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 49**), 2B (**Figura 51**) e 3B (**Figura 53**), apresentaram OAAD de 2,74%, 4,52% e 2,26%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 54**) apresentou OAAD de 4,25%.

Com base nas constantes de Henry obtidas no trabalho de Ramdin, Vlught e De Loos (2012), foi possível determinar o desvio para cada temperatura. Para a temperatura de 358,48 K a lei de Henry pôde descrever bem os dados de ELV com AAD de 4,34%. Já para as temperaturas de 338,4 K e 348,4 K, a lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV apresentando respectivamente AAD de 19,87% e 17,38%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.9 $[N_{1125}][Tf_2N]$

Figura 55 – ELV e Modelagem do $[N_{1125}][Tf_2N]$ (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB

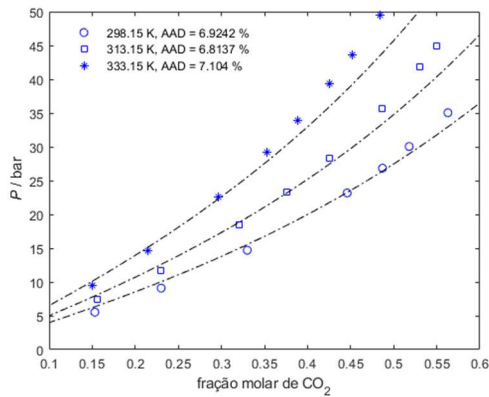


Figura 56 – ELV e Modelagem do $[N_{1125}][Tf_2N]$ (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

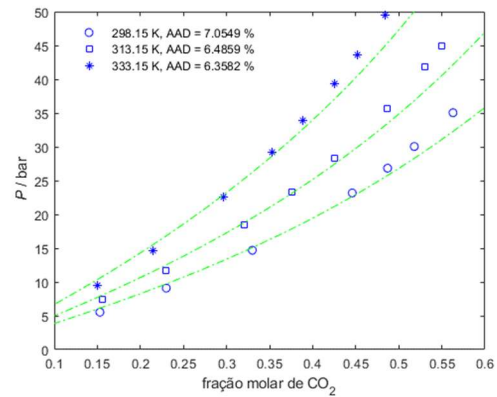


Figura 57 – ELV e Modelagem do $[N_{1125}][Tf_2N]$ (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

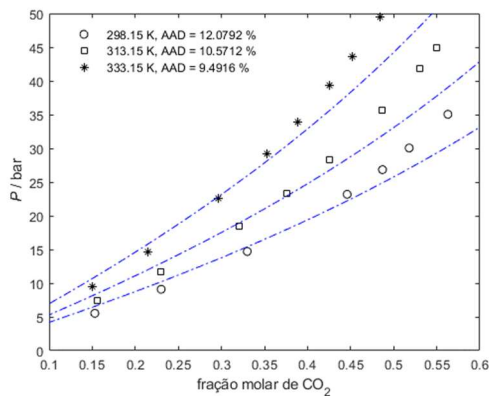


Figura 58 – ELV e Modelagem do $[N_{1125}][Tf_2N]$ (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

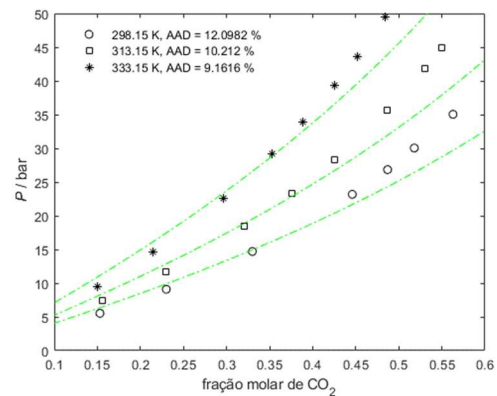
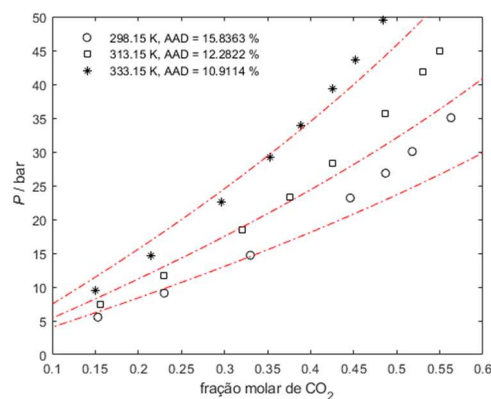


Figura 59 – ELV e Modelagem do $[N_{1125}][Tf_2N]$ + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + $[N_{1125}][Tf_2N]$, o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 1A (Figura 56) com OAAD de 6,63%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (Figura 58) teve OAAD de 10,49%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (Figura 55) e 2B

(**Figura 57**), apresentaram OAAD de 6,95% e 10,71%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 59**) apresentou OAAD de 13,01%.

Com base na constante de Henry obtida no trabalho de Makino, Kanakubo e Umecky (2014), foi possível determinar o desvio para a temperatura de 313,15 K. A lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, pois o seu desvio foi de 32,70%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.10 [N_{112,3}-c3oc][Tf₂N]

Figura 60 – ELV e Modelagem do [N_{112,3}-c3oc][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

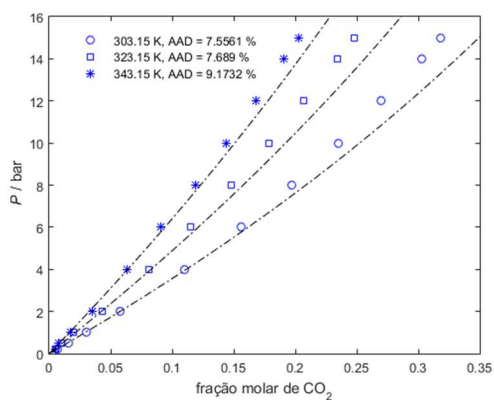


Figura 61 – ELV e Modelagem do [N_{112,3}-c3oc][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

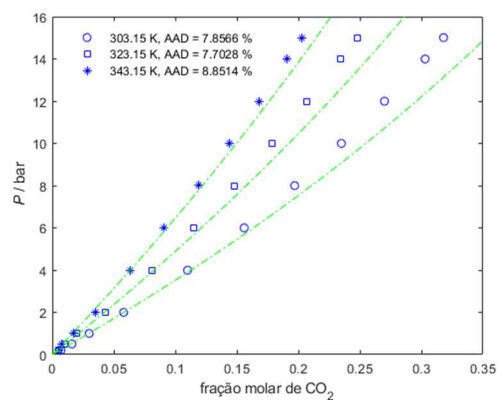


Figura 62 – ELV e Modelagem do [N_{112,3}-c3oc][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

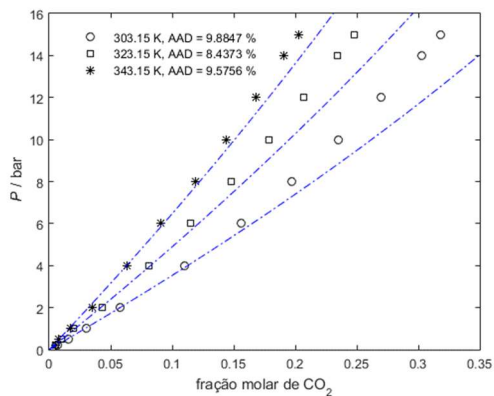


Figura 63 – ELV e Modelagem do [N_{112,3}-c3oc][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

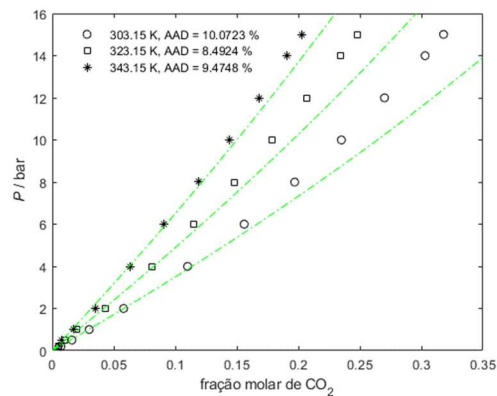


Figura 64 – ELV e Modelagem do [N_{112,3}-c3oc][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

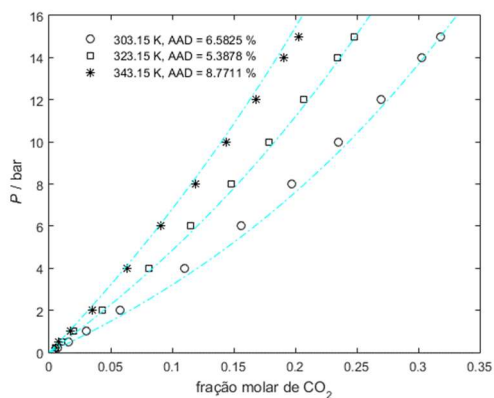


Figura 65 – ELV e Modelagem do [N_{112,3}-c3oc][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

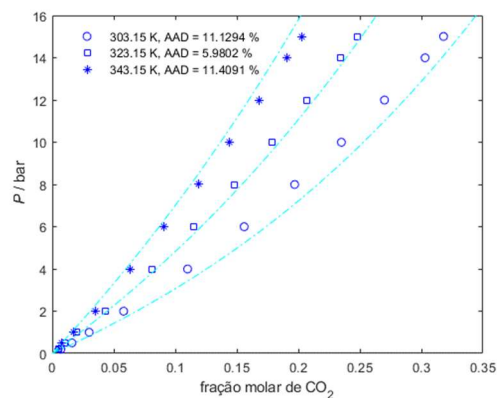
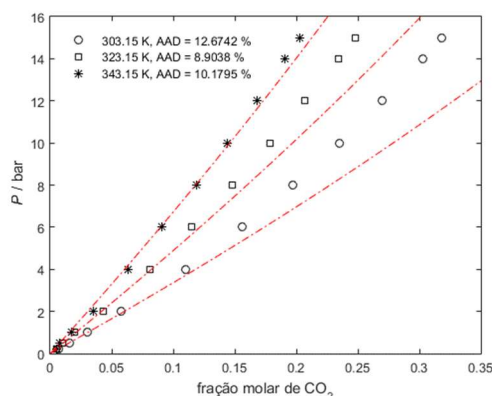


Figura 66 – ELV e Modelagem do $[N_{112,3-C3OC}][Tf_2N] + CO_2$ – SRK–HV

Fonte: O autor.

No sistema $CO_2 + [N_{112,3-C3OC}][Tf_2N]$, o modelo CPA-LB teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 3B (**Figura 64**) com OAAD de 6,91%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (**Figura 60**) teve OAAD de 8,14% e no esquema de associação 2B (**Figura 62**) teve OAAD de 9,30%. A CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 61**), 2B (**Figura 63**) e 3B (**Figura 65**), apresentaram OAAD de 8,14%, 9,35% e 9,51%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 66**) apresentou OAAD de 10,59%.

Como descrito nos resultados da seção 5.3, ao utilizar a EdE CPA não há necessidade de utilização do parâmetro de interação binária k_{ij} para o esquema de associação 2B.

A partir das constantes de Henry obtidas por Nath e Henni (2020), a utilização da lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, apresentando OAAD de 14,85%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

Este LI foi modelado por Nath e Henni (2020) pela EdE PR com três regras de mistura: LB, vdW com dois parâmetros de interação binária e WS-NRTL, onde os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) são função da temperatura, tendo como OAAD de 5,77%, 0,99% e 0,86%, respectivamente. Neste artigo, os dois últimos desvios são menores em função do uso de mais parâmetros, o que significa “forçar” mais o modelo aos dados experimentais.

5.3.1.1.11 [N_{122,2-c20c}][Tf₂N]

Figura 67 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-c20c}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB

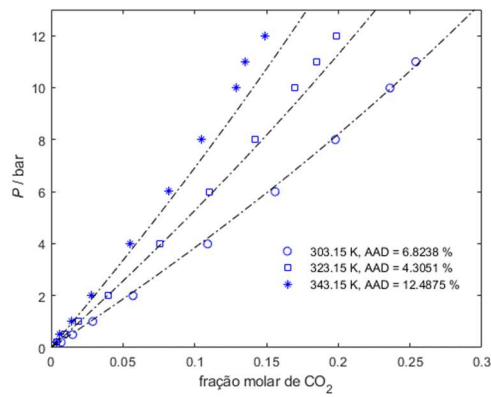


Figura 68 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-c20c}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

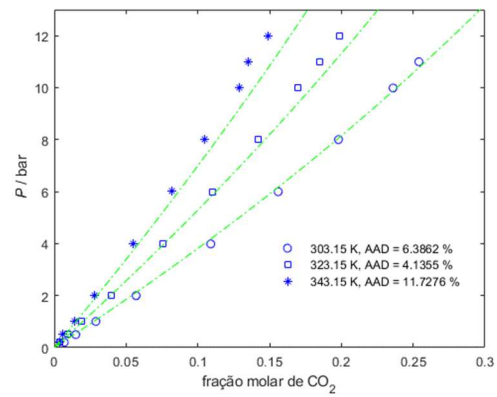


Figura 69 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-c20c}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

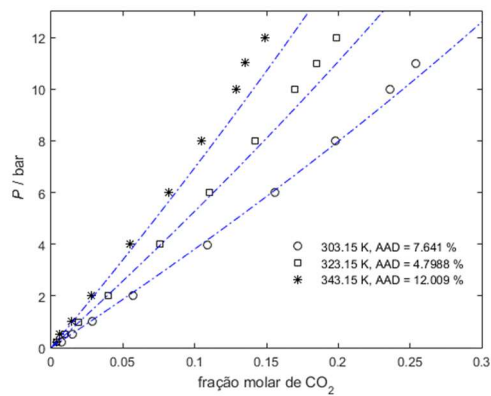


Figura 70 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-c20c}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

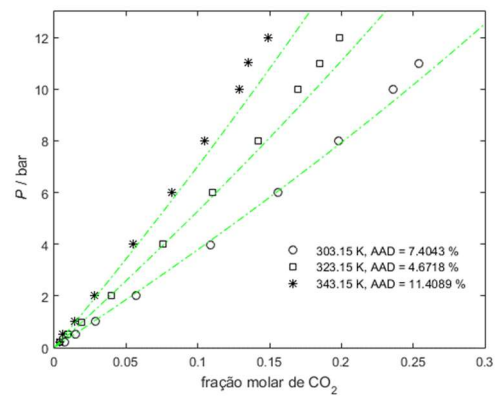


Figura 71 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-c20c}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

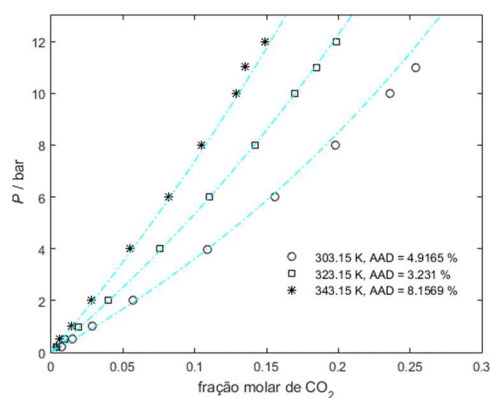


Figura 72 – ELV e Modelagem do [N_{122,2-c20c}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

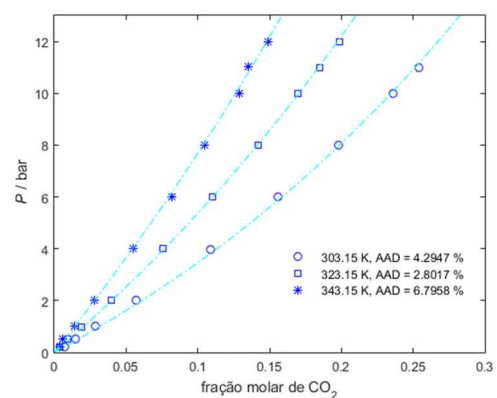
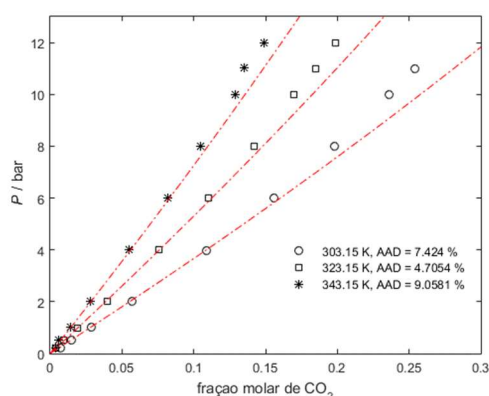


Figura 73 – ELV e Modelagem do $[N_{122,2-C2OC}][Tf_2N] + CO_2$ – SRK–HV

Fonte: O autor.

No sistema $CO_2 + [N_{122,2-C2OC}][Tf_2N]$, o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 3B (**Figura 72**) com OAAD de 4,63%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (**Figura 68**) teve OAAD de 7,42% e no esquema de associação 2B (**Figura 70**) teve OAAD de 7,83%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 67**), 2B (**Figura 69**) e 3B (**Figura 71**), apresentaram OAAD de 7,87%, 8,15%, 5,44%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 73**) apresentou OAAD de 7,06%.

Como descrito nos resultados da seção 5.3, ao utilizar a EdE CPA não há necessidade de utilização do parâmetro de interação binária k_{ij} no esquema de associação 2B.

A partir das constantes de Henry obtidas por Nath e Henni (2020), a utilização da lei de Henry descreveu os dados de ELV, apresentando OAAD de 11,38%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

Este LI foi modelado por Nath e Henni (2020) pela EdE PR com três regras de mistura: LB, vdW com dois parâmetros de interação binária e WS-NRTL, onde os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) são função da temperatura, tendo como OAAD de 3,64%, 1,12% e 0,89%, respectivamente. Neste artigo, os dois últimos desvios são menores em função do uso de mais parâmetros, o que significa “forçar” mais o modelo aos dados experimentais.

5.3.1.1.12 $[N_{112,20CO_1}][Tf_2N]$

Figura 74 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20CO_1}][Tf_2N]$ (1A) + CO_2 (4C) – CPA–LB

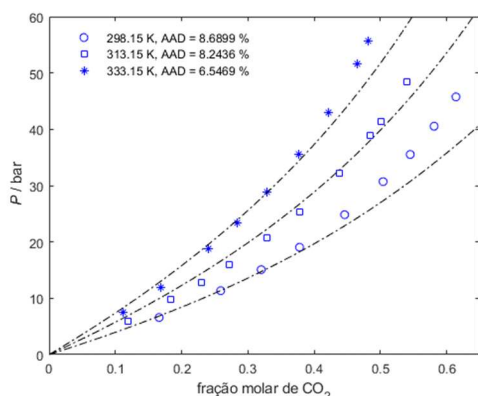


Figura 75 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20CO_1}][Tf_2N]$ (1A) + CO_2 (4C) – CPA–HV

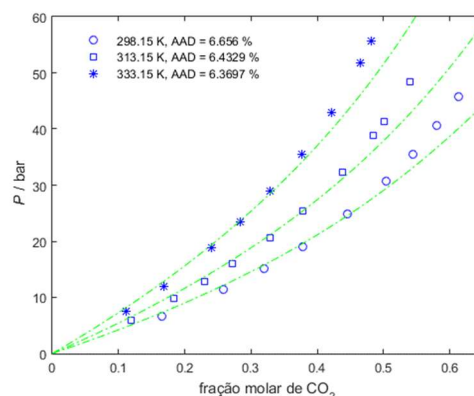


Figura 76 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20CO_1}][Tf_2N]$ (2B) + CO_2 (4C) – CPA–LB

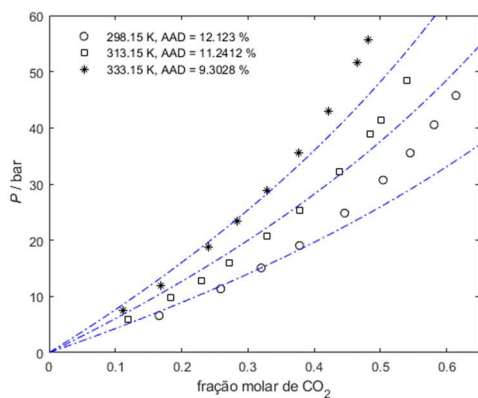


Figura 77 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20CO_1}][Tf_2N]$ (2B) + CO_2 (4C) – CPA–HV

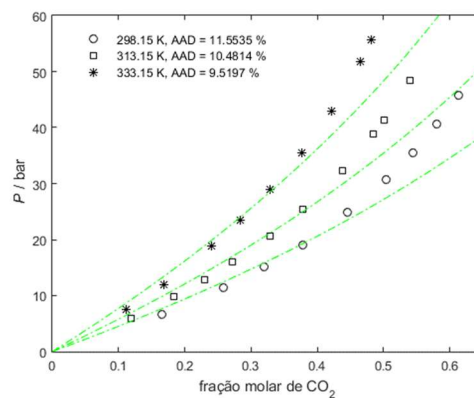


Figura 78 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20CO_1}][Tf_2N]$ (3B) + CO_2 (4C) – CPA–LB

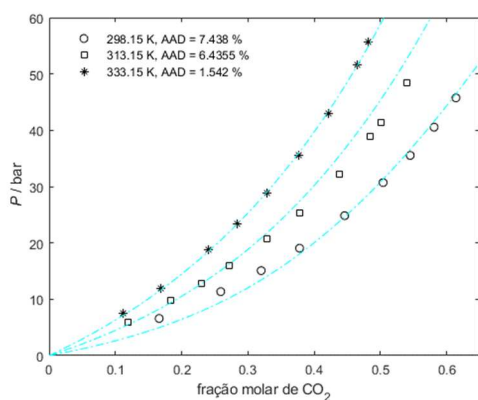


Figura 79 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20CO_1}][Tf_2N]$ (3B) + CO_2 (4C) – CPA–HV

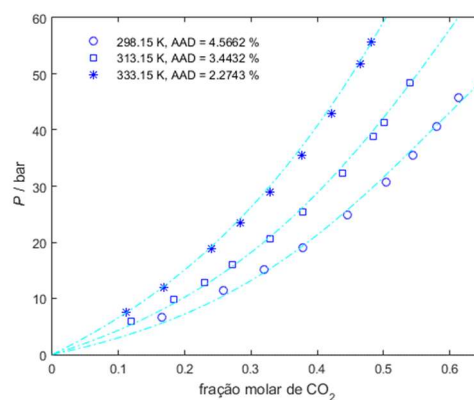
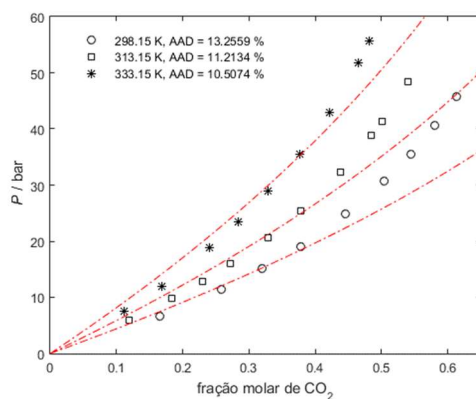


Figura 80 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20CO1}][Tf_2N] + CO_2$ – SRK–HV

Fonte: O autor.

No sistema $CO_2 + [N_{112,20CO1}][Tf_2N]$, o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 3B (**Figura 79**) com OAAD de 3,43%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (**Figura 75**) teve OAAD de 6,49% e no esquema de associação 2B (**Figura 77**) teve OAAD de 10,52%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 74**), 2B (**Figura 76**) e 3B (**Figura 78**), apresentaram OAAD de 7,83%, 10,89% e 5,14%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 80**) apresentou OAAD de 11,66%.

A partir da constante de Henry obtida por Makino, Kanakubo e Umecky (2014), foi possível determinar o desvio para a temperatura de 298,15 K. A utilização da lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, pois o seu desvio foi de 31,82%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.13 [N₁₁₂₇][Tf₂N]

Figura 81 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

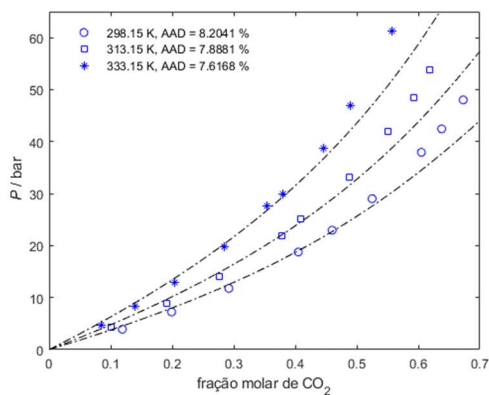


Figura 82 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

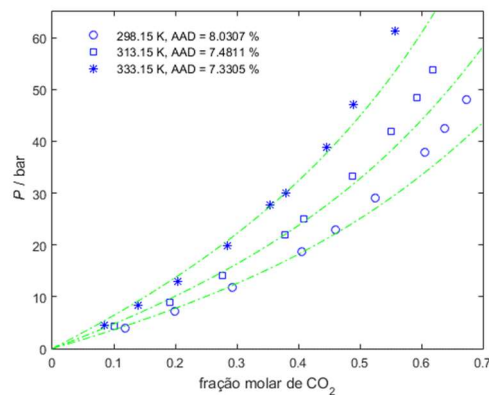


Figura 83 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

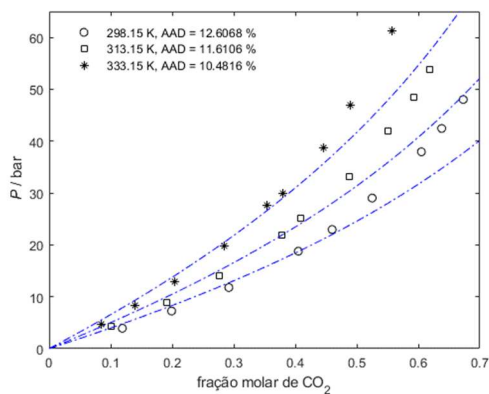


Figura 84 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

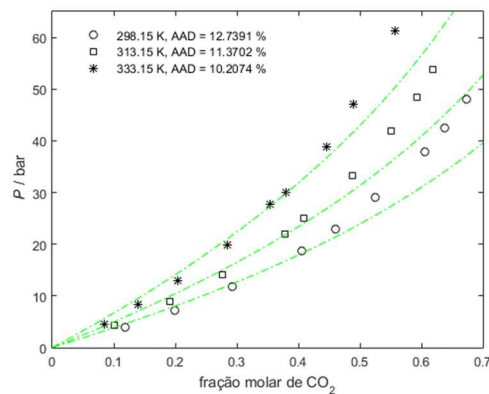
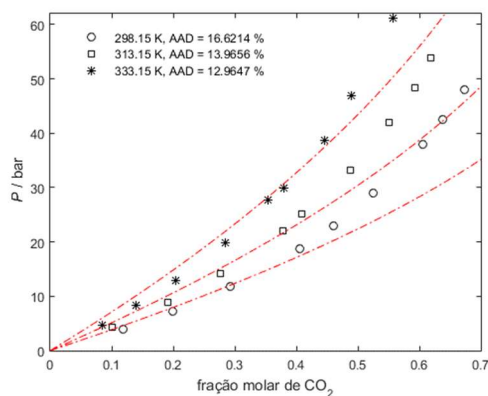


Figura 85 – ELV e Modelagem do [N₁₁₂₇][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [N₁₁₂₇][Tf₂N], o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 1A (**Figura 82**) com OAAD de 7,61%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (**Figura 84**) teve OAAD de 11,44%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 81**) e 2B

(**Figura 83**), apresentaram OAAD de 7,90% e 11,57%, respectivamente. A SRK-HV (**Figura 85**) apresentou OAAD de 14,52%.

A partir da constante de Henry obtida por Makino, Kanakubo e Umecky (2014), foi possível determinar o desvio para a temperatura de 313,15 K. A utilização da lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, pois o seu desvio foi de 36,32%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.1.14 [N_{112,20201}][Tf₂N]

Figura 86 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA – LB

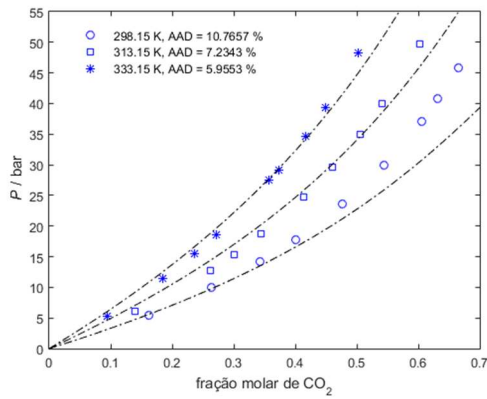


Figura 87 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

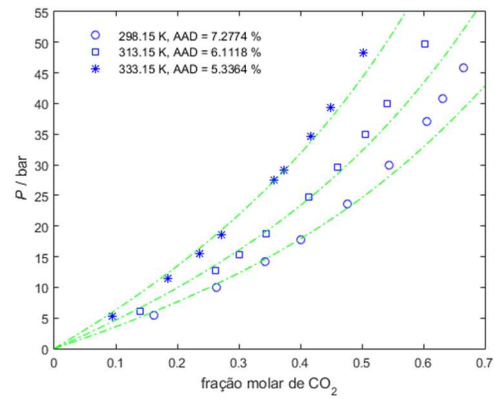


Figura 88 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

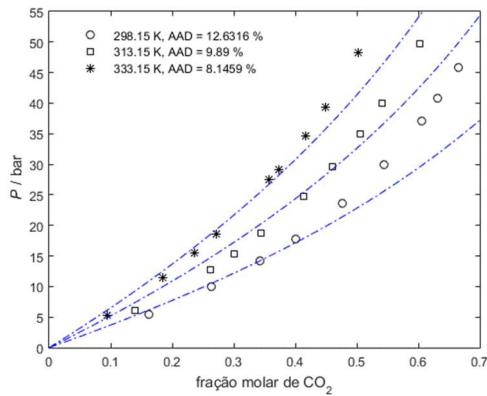


Figura 89 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

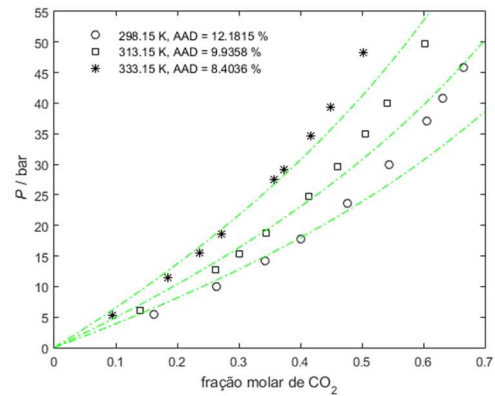


Figura 90 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA – LB

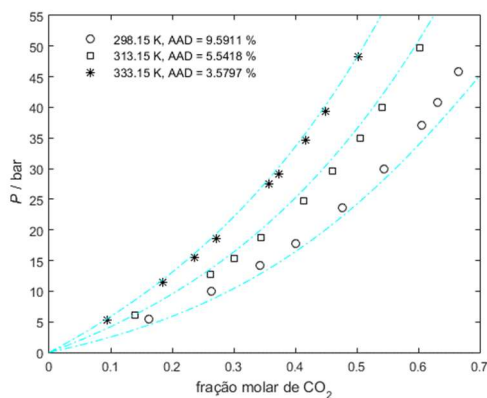


Figura 91 – ELV e Modelagem do [N_{112,20201}][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

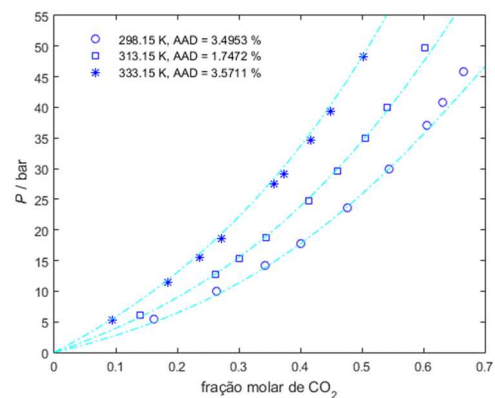
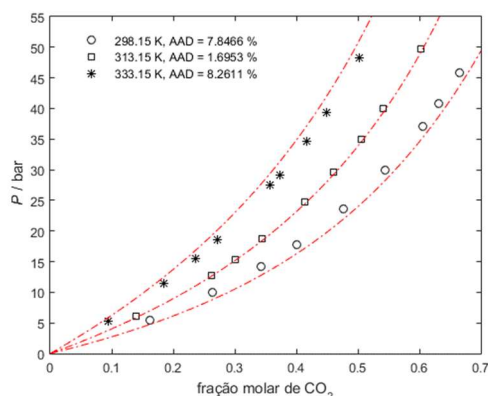


Figura 92 – ELV e Modelagem do $[N_{112,20201}][Tf_2N] + CO_2$ – SRK-HV



Fonte: O autor.

No sistema $CO_2 + [N_{112,20201}][Tf_2N]$, o modelo CPA-HV apresentou a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) para o esquema de associação 3B (**Figura 91**) com OAAD de 2,94%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (**Figura 87**) teve OAAD de 6,24% e no esquema de associação 2B (**Figura 89**) teve OAAD de 10,17%. A SRK-HV (**Figura 92**) apresentou OAAD de 5,93%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 86**), 2B (**Figura 88**) e 3B (**Figura 90**), apresentaram OAAD de 7,98%, 10,22% e 6,24%, respectivamente.

A partir da constante de Henry obtida por Makino, Kanakubo e Umecky (2014), foi possível determinar o desvio na temperatura de 313,15 K. A lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, pois o AAD foi de 34,60%, como pode ser visto na **Tabela 19**.

5.3.1.2 Para LIs da família piridínio

Os LIs da família piridínio também foram modelados pelas EdEs CPA-LB, CPA-HV e SRK-HV nos esquemas de associação 1A e 2B, e seus resultados estão descritos na **Tabela 20** nas respectivas temperaturas. Foram acrescentados também os desvios da lei de Henry, para cada temperatura que existisse constante de Henry. O LI $[HEpy][Tf_2N]$ foi o único LI dessa família a ser modelado no esquema de associação 3B.

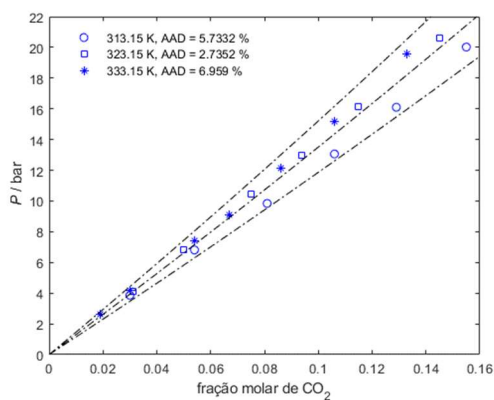
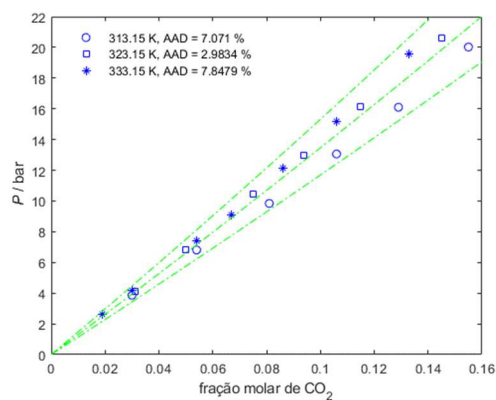
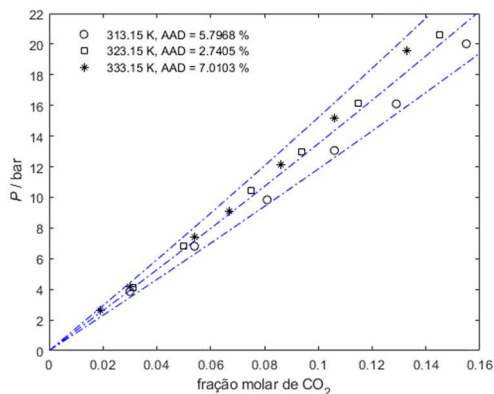
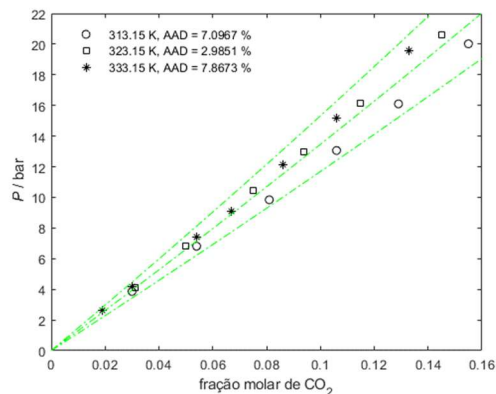
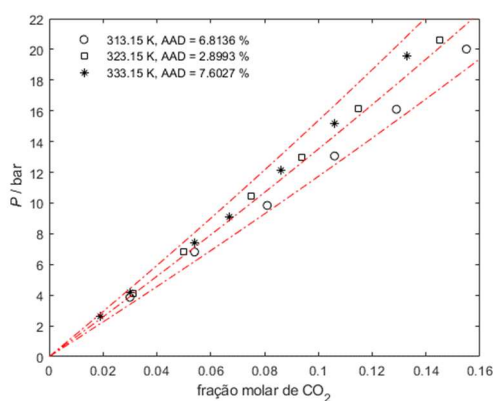
Tabela 20 – Comparação dos desvios (%) das modelagens dos LIs da família piridínio com dados experimentais de p

LI	T (K)	Henry	CPA-LB			CPA-HV			SRK-HV
			1A	2B	3B	1A	2B	3B	
[Bpy][SCN]	313,15	6,03	5,73	5,80	-	7,07	7,10	-	6,81
	323,15	4,67	2,74	2,74	-	2,98	2,98	-	2,90
	333,15	6,26	6,96	7,01	-	7,85	7,87	-	7,60

	303,15	2,42	2,73	2,76	-	2,88	2,89	-	3,72
[Bpy][NO₃]	313,15	2,99	2,27	2,40	-	2,26	2,37	-	2,18
	323,15	3,67	1,44	1,34	-	1,50	1,37	-	2,17
	303,15	10,50	3,99	5,44	-	6,44	7,85	-	7,19
[Bpy][BF₄]	313,15	9,40	2,19	2,83	-	2,46	3,05	-	3,06
	323,15	7,27	3,20	3,25	-	2,99	3,28	-	3,37
	333,15	5,49	5,48	6,70	-	7,13	8,16	-	7,66
	313,15	7,20	4,84	3,97	-	4,04	3,11	-	3,39
[b4mpy][BF₄]	323,15	6,33	1,71	2,16	-	1,65	2,24	-	2,66
	333,15	9,14	6,56	6,41	-	5,63	5,70	-	6,41
	298,15	36,40	7,27	10,71	2,20	6,72	10,32	3,82	6,98
[HEpy][Tf₂N]	313,15	29,90	6,16	8,91	1,02	5,74	8,48	1,22	1,39
	333,15	23,79	4,66	6,47	1,27	4,53	6,72	4,04	7,46
	313,15	15,27	3,08	4,94	-	3,44	5,10	-	6,51
[3-MPpy][Tf₂N]	323,15	14,06	5,93	7,30	-	5,98	7,32	-	7,93
	333,15	17,34	9,66	9,53	-	9,15	9,22	-	8,53
	303,15	10,85	1,43	3,50	-	2,61	4,38	-	8,49
[Bpy][Tf₂N]	313,15	8,42	3,08	4,59	-	3,13	4,54	-	5,49
	323,15	4,26	2,07	2,70	-	2,67	3,11	-	4,42
	333,15	5,58	3,90	3,28	-	4,42	3,86	-	6,19
	313,15	6,45	5,83	5,28	-	5,54	5,18	-	6,62
[C₂OCpy][Tf₂N]	323,15	6,52	2,07	2,73	-	2,12	2,73	-	9,93
	333,15	6,28	6,39	5,60	-	6,02	5,72	-	10,82
	283,18	20,35	9,27	7,47	-	7,95	9,63	-	16,05
[hmpy][Tf₂N]	298,16	19,22	7,84	8,25	-	7,71	8,33	-	8,78
	323,15	-	8,83	10,91	-	11,74	13,84	-	20,48
	313,15	10,43	4,17	5,58	-	4,16	5,78	-	7,45
[C₇py][Tf₂N]	323,15	6,38	2,40	3,57	-	2,40	3,57	-	4,24
	333,15	4,42	1,73	2,16	-	1,80	1,96	-	3,45
	313,15	9,49	3,05	3,87	-	3,04	3,50	-	4,98
[C₅O₂py][Tf₂N]	323,15	6,85	2,66	3,84	-	2,68	3,87	-	13,25
	333,15	4,08	4,03	3,69	-	4,78	4,51	-	9,89
	313,15	10,42	3,83	3,68	-	3,36	2,87	-	3,03
[C₁₀py][Tf₂N]	323,15	5,04	4,30	3,69	-	4,23	3,57	-	3,82
	333,15	5,78	1,60	1,63	-	1,58	2,10	-	4,76
	313,15	11,89	2,13	4,20	-	2,57	4,39	-	6,92
[C₇O₃py][Tf₂N]	323,15	9,83	2,79	2,74	-	2,82	2,75	-	2,63
	333,15	5,64	3,07	2,67	-	2,84	2,48	-	4,32

Fonte: O autor.

5.3.1.2.1 [Bpy][SCN]

Figura 93 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LBFigura 94 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HVFigura 95 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LBFigura 96 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HVFigura 97 – ELV e Modelagem do [Bpy][SCN] + CO₂ – SRK–HV

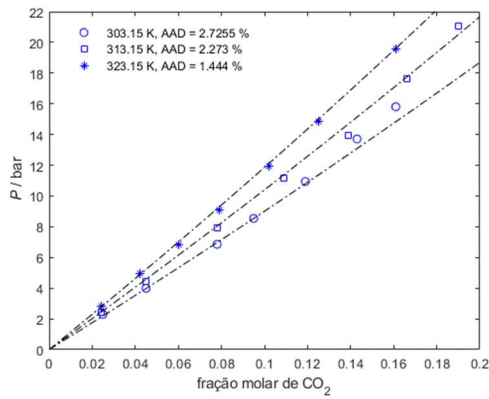
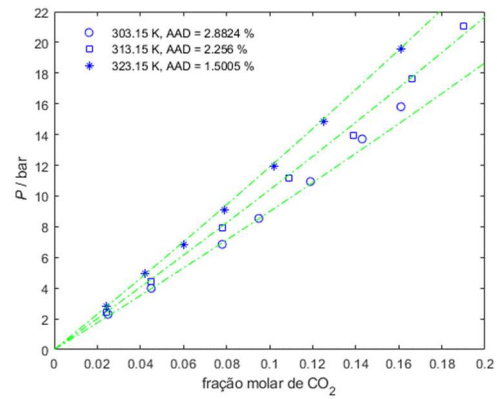
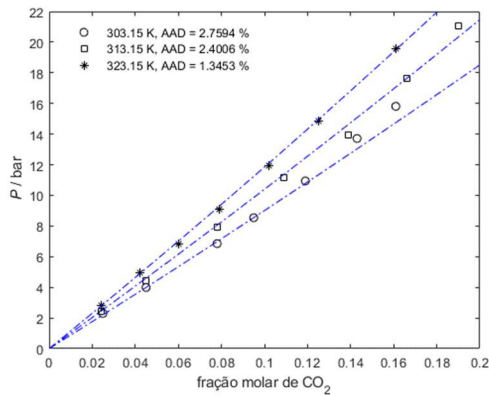
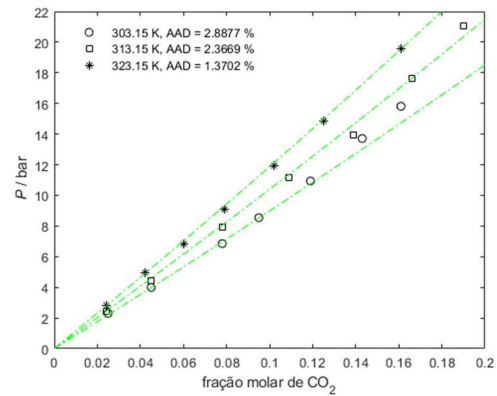
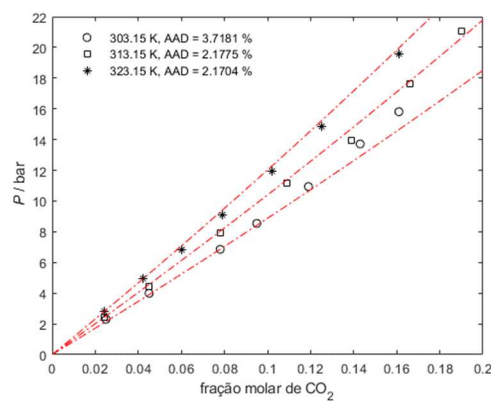
Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [Bpy][SCN], o modelo CPA-LB para o esquema de associação 1A (Figura 93) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 5,14%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (Figura 95) teve OAAD de

5,18%. A SRK-HV (**Figura 97**) e a CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 94**) e 2B (**Figura 96**), apresentaram OAAD de 5,77%, 5,97% e 5,98%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Wang *et al.* (2018), a utilização da lei de Henry também pôde descrever os dados de ELV, tendo OAAD de 5,65%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

Este LI foi modelado por Wang *et al.* (2018) pela EdE PR, com o parâmetro alfa dependente da temperatura em função da temperatura crítica (T_c) e do fator acêntrico de Pitzer (ω), sendo informado pelo autor que o OAAD foi menor que 3,0%.

5.3.1.2.2 [Bpy][NO₃]Figura 98 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LBFigura 99 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HVFigura 100 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LBFigura 101 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HVFigura 102 – ELV e Modelagem do [Bpy][NO₃] + CO₂ – SRK–HV

Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [Bpy][NO₃], o modelo CPA-LB para o esquema de associação 1A (Figura 98) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 2,15%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (Figura 100) teve OAAD

de 2,17%. A SRK-HV (**Figura 102**) e a CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 99**) e 2B (**Figura 101**), apresentaram OAAD de 2,69%, 2,21% e 2,21%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Wang *et al.* (2018), a utilização da lei de Henry também pôde descrever os dados de ELV, tendo OAAD de 3,03%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

Este LI foi modelado por Wang *et al.* (2018) pela EdE PR, com o parâmetro alfa dependente da temperatura em função da temperatura crítica (T_c) e do fator acêntrico de Pitzer (ω), sendo informado pelo autor que o OAAD foi menor que 3,0%.

5.3.1.2.3 [Bpy][BF₄]

Figura 103 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

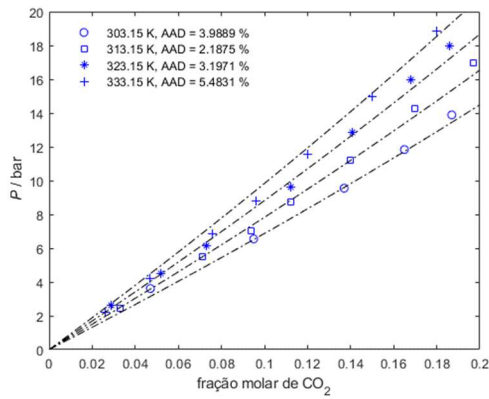


Figura 104 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

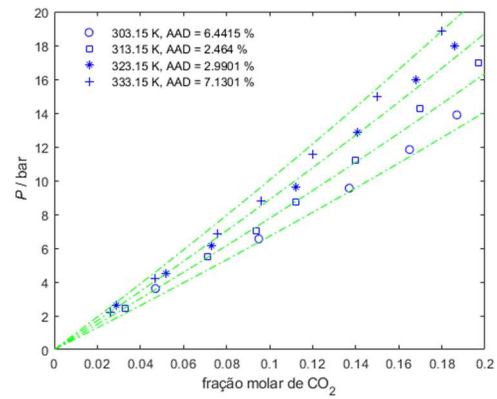


Figura 105 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

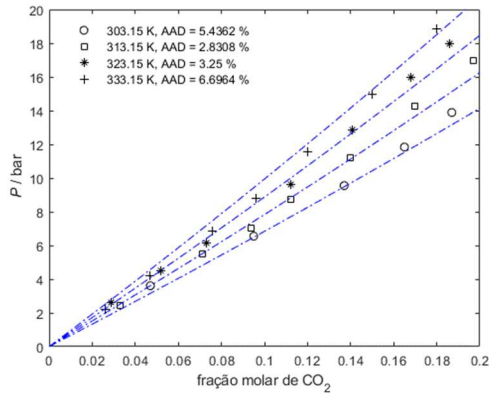


Figura 106 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

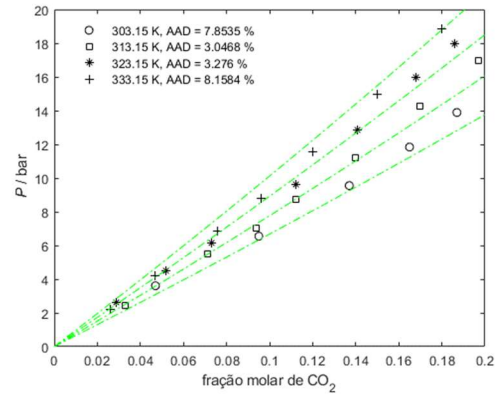
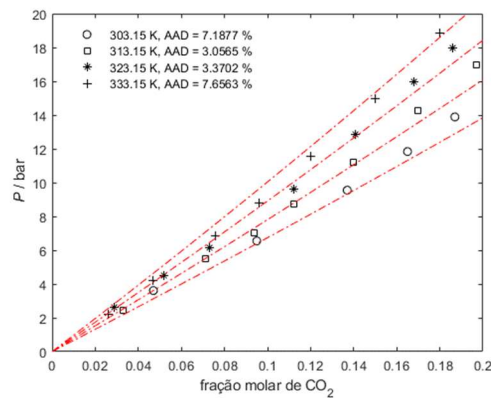


Figura 107 – ELV e Modelagem do [Bpy][BF₄] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [Bpy][BF₄], o modelo CPA-LB para o esquema de associação 1A (Figura 103) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 3,71%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (Figura 105) teve OAAD

de 4,55%. A SRK-HV (**Figura 107**) e a CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 104**) e 2B (**Figura 106**), apresentaram OAAD de 5,32%, 4,76% e 5,58%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Wang *et al.* (2018), a utilização da lei de Henry descreveu os dados de ELV, tendo OAAD de 8,16%. Na temperatura de 333,15 K o desvio foi de 5,49%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

Este LI foi modelado por Wang *et al.* (2018) pela EdE PR, com o parâmetro alfa dependente da temperatura em função da temperatura crítica (T_c) e do fator acêntrico de Pitzer (ω), sendo informado pelo autor que o OAAD foi menor que 3,0%.

5.3.1.2.4 [b4mpy][BF₄]

Figura 108 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-LB

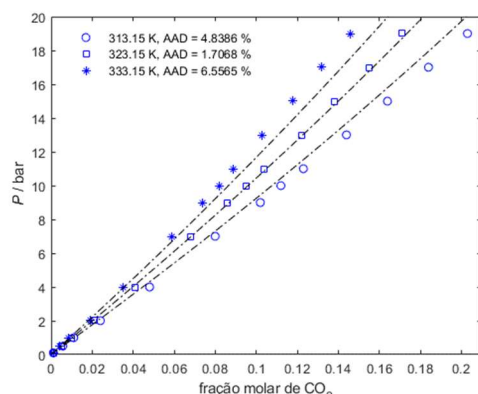


Figura 109 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-HV

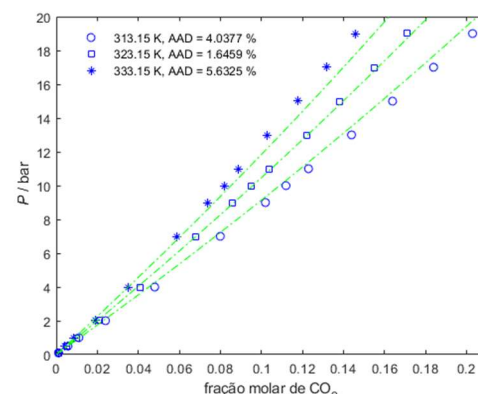


Figura 110 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-LB

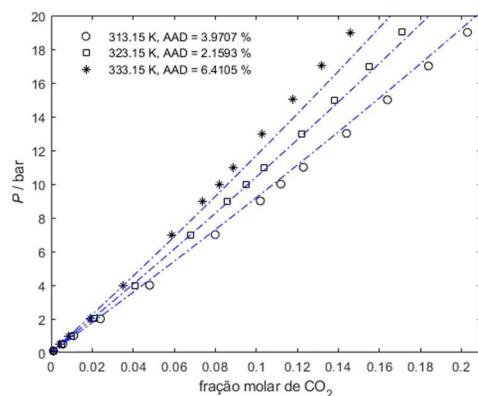


Figura 111 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-HV

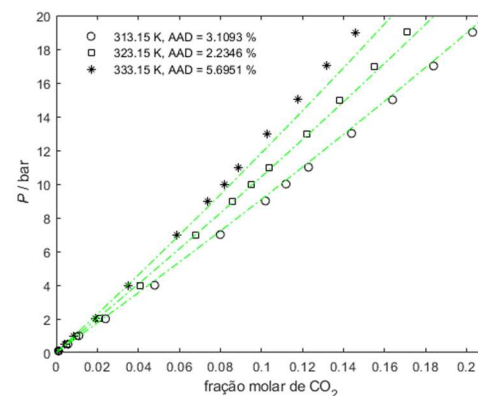
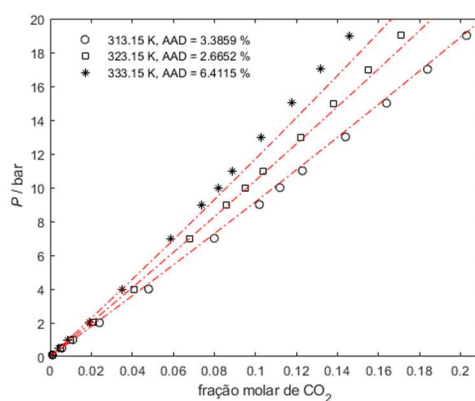


Figura 112 – ELV e Modelagem do [b4mpy][BF₄] + CO₂ – SRK-HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [b4mpy][BF₄], o modelo CPA-HV para o esquema de associação 2B (Figura 111) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 3,68%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 1A (Figura 109) teve

OAAD de 3,77%. A SRK-HV (**Figura 112**) e a CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 108**) e 2B (**Figura 110**), apresentaram OAAD de 4,15%, 4,37% e 4,18%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Nonthanasin, Henni e Saiwan (2014), a utilização da lei de Henry descreveu os dados de ELV com OAAD de 7,56%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

Este LI foi modelado por Nonthanasin, Henni e Saiwan (2014) pelas EdEs PR com o uso regra de mistura quadrática (k_{ij} em função da temperatura) e SRK com as regras de mistura quadrática (de duas formas: o parâmetro k_{ij} em função da temperatura e com os dois parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} , ambos em função da temperatura) e NRTL com os seguintes desvios: 1,0%, 1,0%, 0,6% e 0,9%, respectivamente. Neste artigo os desvios são menores em função do uso de mais parâmetros, o que significa “forçar” mais o modelo aos dados experimentais.

5.3.1.2.5 [HEpy][Tf₂N]

Figura 113 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-LB

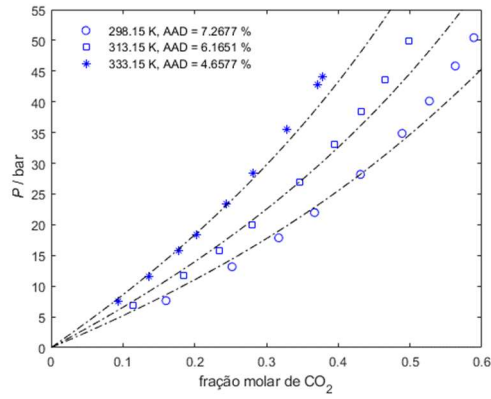


Figura 114 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-HV

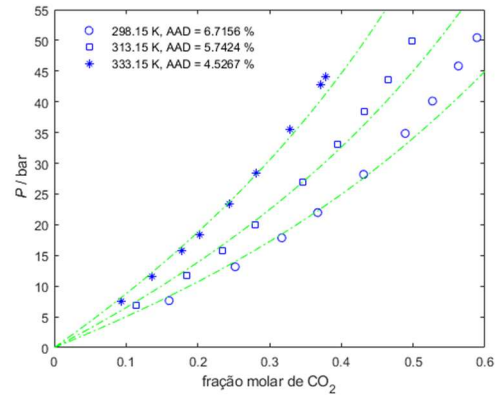


Figura 115 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-LB

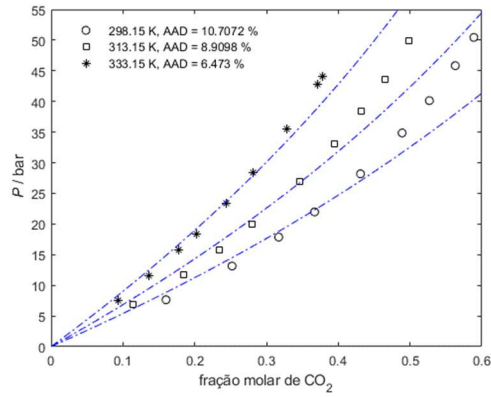


Figura 116 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-HV

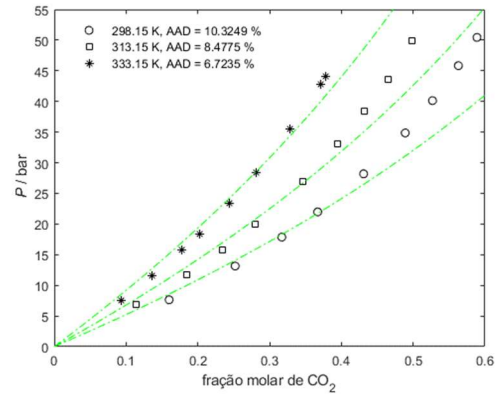


Figura 117 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA-LB

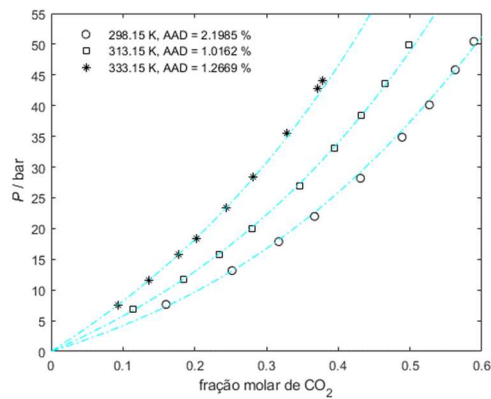


Figura 118 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] (3B) + CO₂ (4C) – CPA-HV

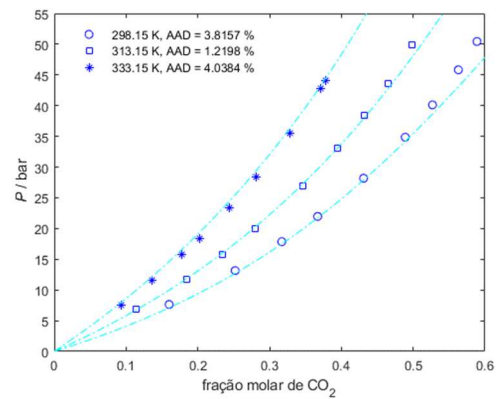
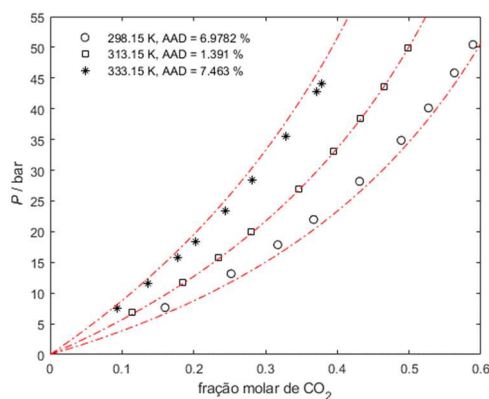


Figura 119 – ELV e Modelagem do [HEpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV

Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [HEpy][Tf₂N], no esquema de associação 3B o modelo CPA-LB (**Figura 117**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 1,49%. No mesmo esquema de associação, o modelo CPA-HV (**Figura 118**) teve OAAD de 3,02%. O modelo SRK-HV (**Figura 119**) teve OAAD de 5,28%. A CPA-HV, para o esquema de associação 1A (**Figura 114**) teve OAAD de 5,66% e para o esquema de associação 2B (**Figura 116**) teve OAAD de 8,51%. A CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 113**) e 2B (**Figura 115**), apresentaram OAAD de 6,03% e 8,70%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Makino *et al.* (2013a), a lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, apresentando OAAD de 30,03%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

5.3.1.2.6 [3-MPpy][Tf₂N]

Figura 120 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-LB

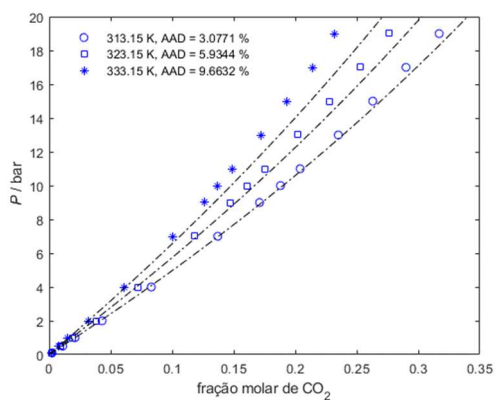


Figura 121 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-HV

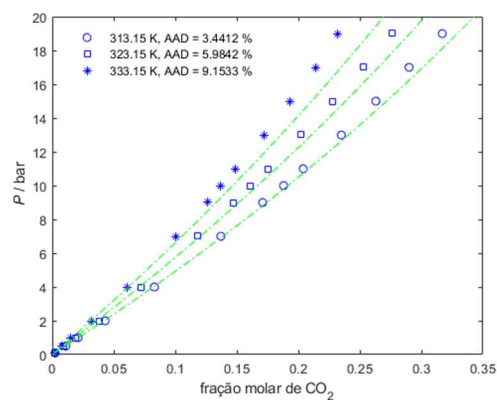


Figura 122 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-LB

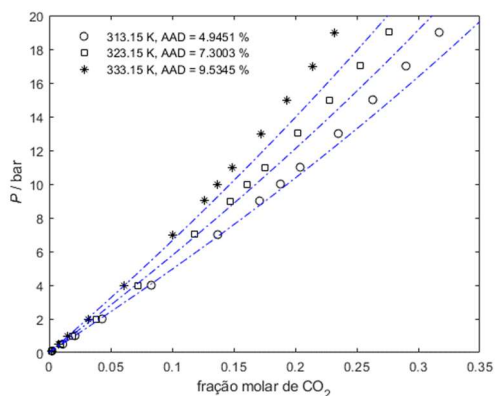


Figura 123 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-HV

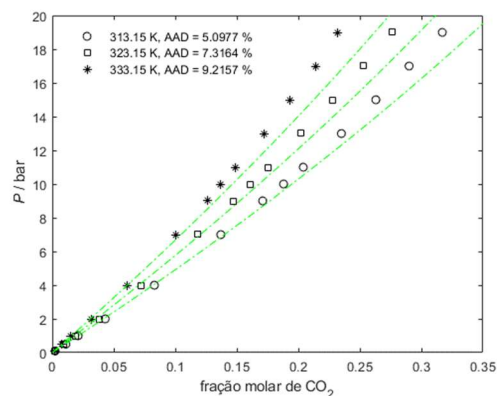
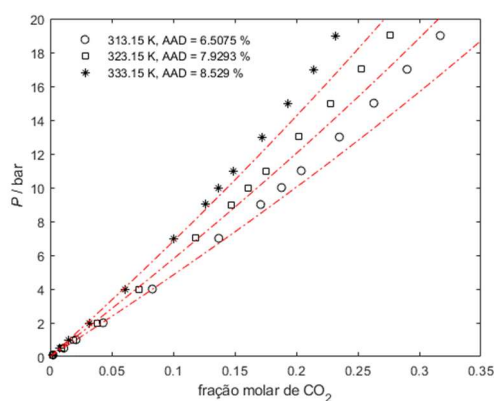


Figura 124 – ELV e Modelagem do [3-MPpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK-HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [3-MPpy][Tf₂N], o modelo CPA-HV para o esquema de associação 1A (**Figura 121**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 6,19%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (**Figura 123**) teve

OAAD de 7,21%. A SRK-HV (**Figura 124**) e a CPA-LB, para os esquemas de associação 1A (**Figura 120**) e 2B (**Figura 122**), apresentaram OAAD de 7,66%, 6,22% e 7,26%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Zoubeik, Mohamedali e Henni (2016), a utilização da lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV, apresentando OAAD de 15,23%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

Este LI foi modelado por Zoubeik, Mohamedali e Henni (2016) pela EdE PR com a regra de mistura quadrática (com os parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} ambos em função da temperatura) e NRTL com os seguintes desvios: 5,1% e 0,9%, respectivamente. Neste artigo os desvios são menores em função do uso de mais parâmetros, o que significa “forçar” mais o modelo aos dados experimentais.

5.3.1.2.7 [Bpy][Tf₂N]

Figura 125 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

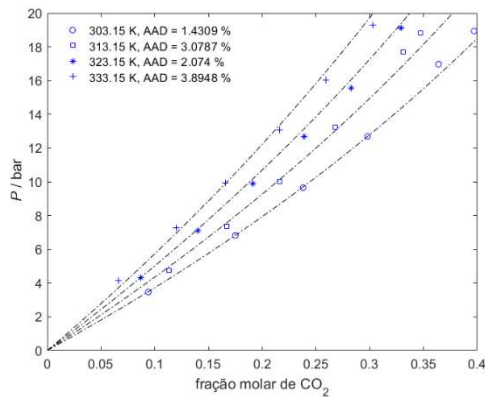


Figura 126 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

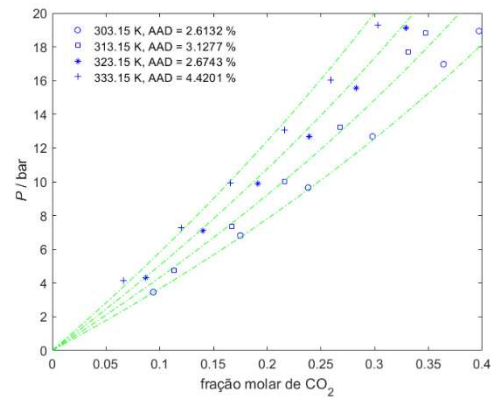


Figura 127 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

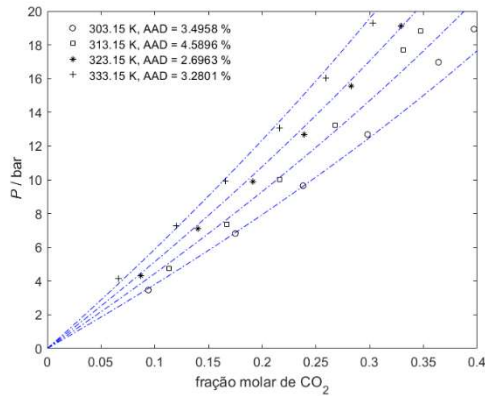


Figura 128 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

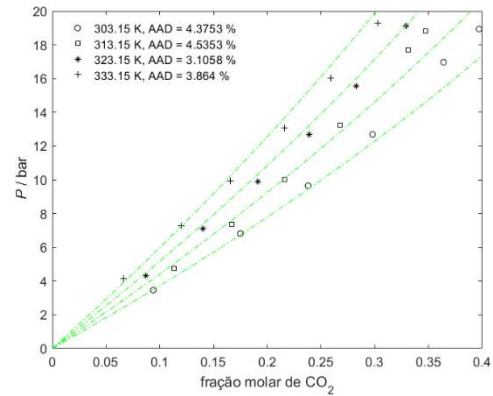
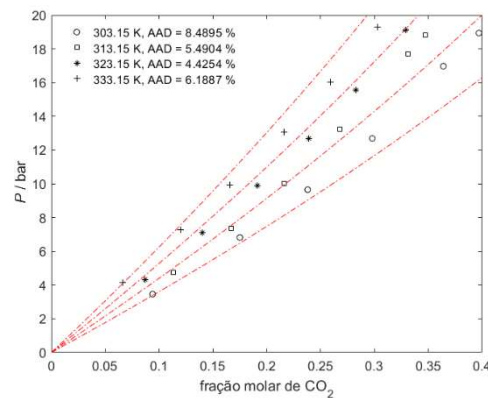


Figura 129 – ELV e Modelagem do [Bpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV



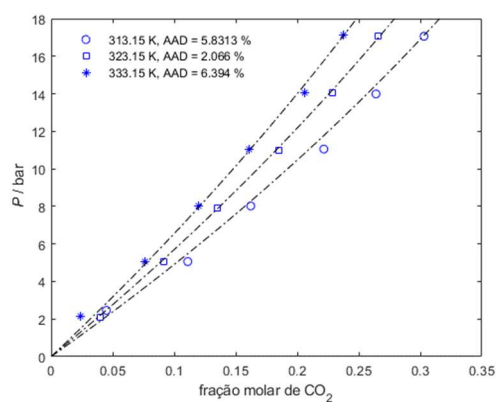
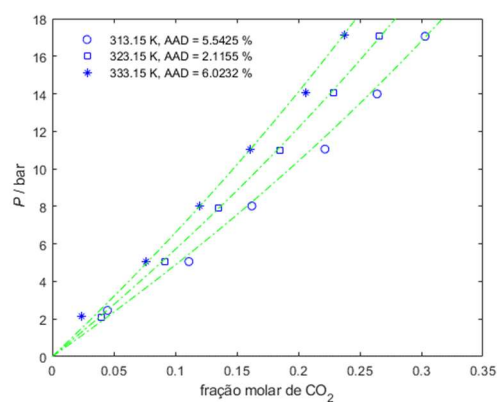
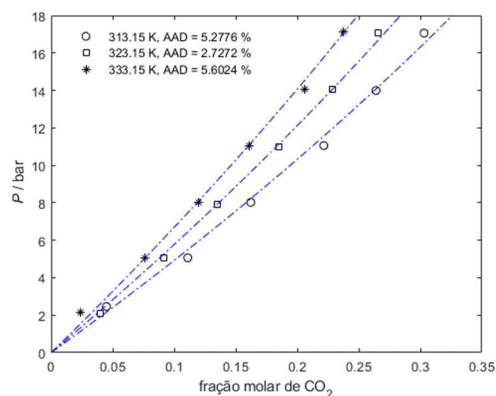
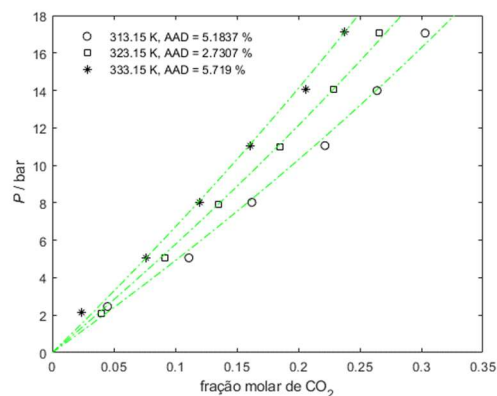
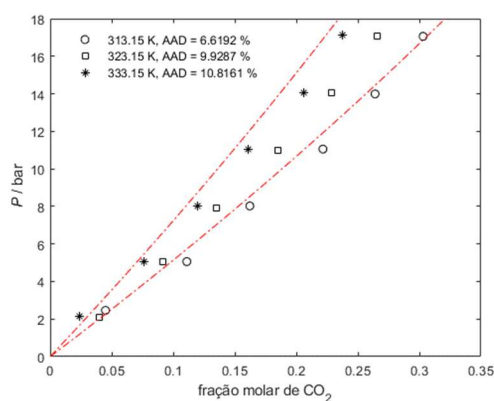
Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [Bpy][Tf₂N], o modelo CPA-LB para o esquema de associação 1A (**Figura 125**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 2,62%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (**Figura 127**) teve OAAD

de 3,52%. A SRK-HV (**Figura 129**) e a CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 126**) e 2B (**Figura 128**), apresentaram OAAD de 6,15%, 3,21% e 3,97%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Wang *et al.* (2018), a utilização da lei de Henry descreveu os dados de ELV com OAAD de 7,28%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

Este LI foi modelado por Wang *et al.* (2018) pela EdE PR com o parâmetro alfa dependente da temperatura em função da temperatura crítica (T_c) e do fator acêntrico de Pitzer (ω), sendo informado pelo autor que o OAAD foi menor que 3,0%.

5.3.1.2.8 [C₂OCpy][Tf₂N]Figura 130 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LBFigura 131 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HVFigura 132 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LBFigura 133 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HVFigura 134 – ELV e Modelagem do [C₂OCpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV

Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [C₂OCpy][Tf₂N], para o esquema de associação 2B, tanto o modelo CPA-LB (**Figura 132**), quanto o modelo CPA-HV (**Figura 133**) tiveram a melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 4,54%. Já para o esquema de

associação 1A, o modelo CPA-LB (**Figura 130**) apresentou OAAD de 4,56% e para o modelo CPA-HV (**Figura 131**) apresentou OAAD de 4,76%. A SRK-HV (**Figura 134**) apresentou OAAD de 9,12%.

Como descrito nos resultados da seção **5.3**, ao utilizar a EdE CPA não há necessidade de utilização do parâmetro de interação binária k_{ij} no esquema de associação 2B.

A partir das constantes de Henry obtidas por Zeng *et al.* (2015), a lei de Henry descreveu os dados de ELV com OAAD de 6,42%. Na temperatura de 333,15 K o desvio foi de 6,28%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

5.3.1.2.9 [hmpy][Tf₂N]

Figura 135 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

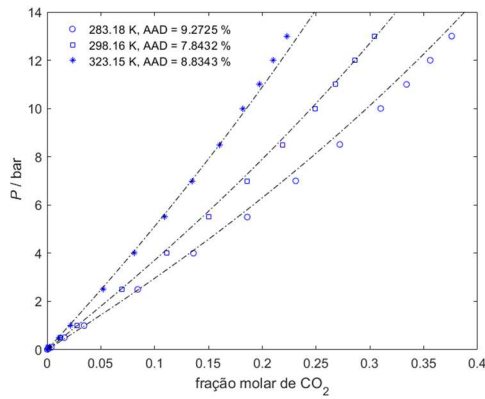


Figura 136 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

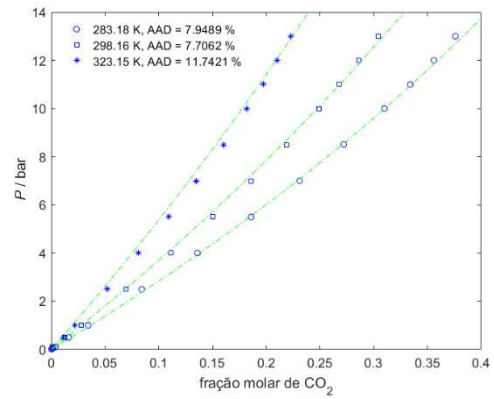


Figura 137 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

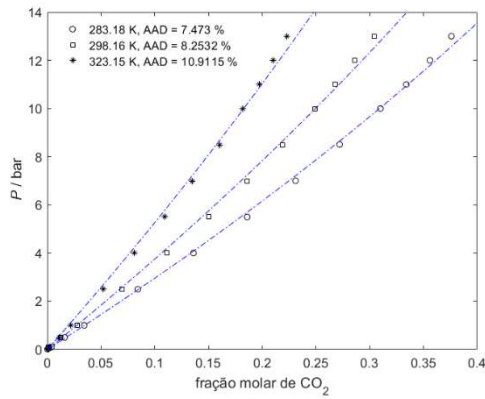


Figura 138 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

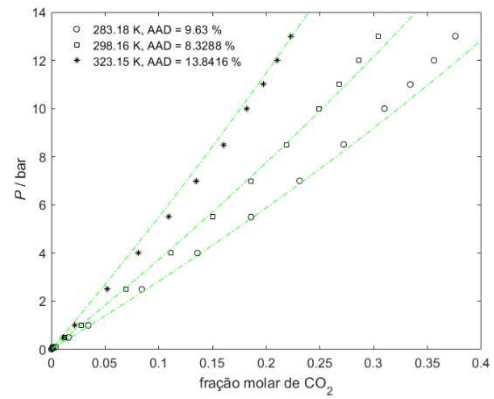
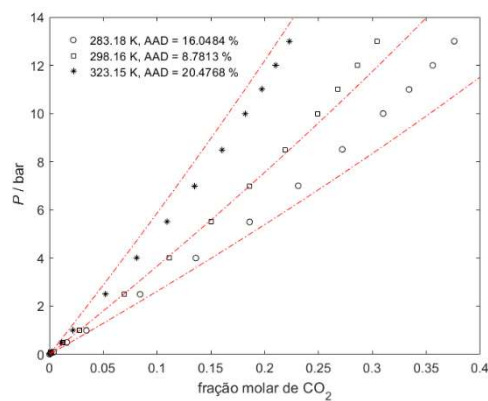


Figura 139 – ELV e Modelagem do [hmpy][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [hmpy][Tf₂N], o modelo CPA-LB para o esquema de associação 1A (**Figura 135**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 8,65%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (**Figura 137**) teve

OAAD de 8,88%. A SRK-HV (**Figura 139**) e a CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 136**) e 2B (**Figura 138**), apresentaram OAAD de 15,10%, 9,13% e 10,60%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Muldoon *et al.* (2007), para as temperaturas de 283,18 K e 298,16 K, a lei de Henry não descreveu bem os dados de ELV apresentando respectivamente AAD de 20,35% e 19,22%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

5.3.1.2.10 [C₇py][Tf₂N]

Figura 140 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-LB

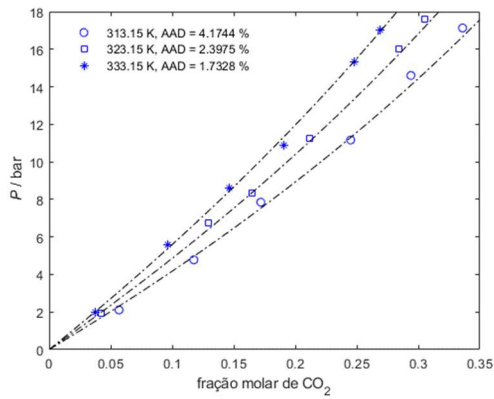


Figura 141 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-HV

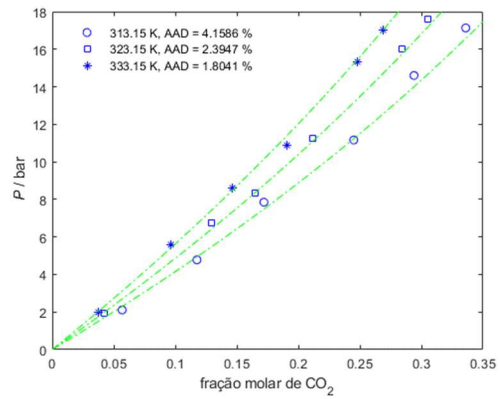


Figura 142 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-LB

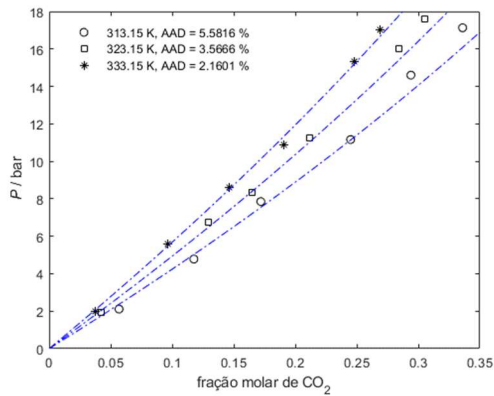


Figura 143 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-HV

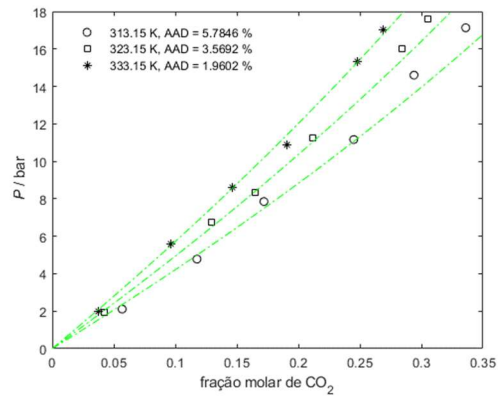
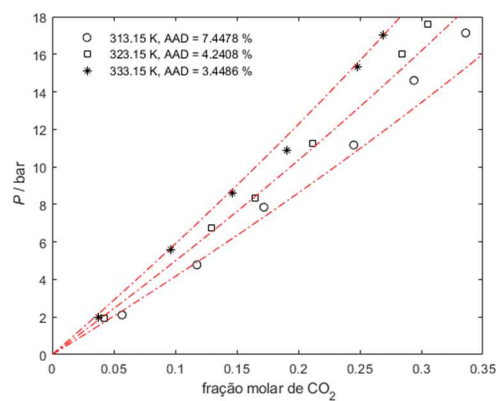


Figura 144 – ELV e Modelagem do [C₇py][Tf₂N] + CO₂ – SRK-HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [C₇py][Tf₂N], para o esquema de associação 1A o modelo CPA-LB (**Figura 140**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 2,77%. No mesmo esquema de associação, o modelo CPA-HV (**Figura 141**) apresentou

OAAD de 2,79%. Para o esquema de associação 2B, tanto o modelo CPA-LB (**Figura 142**), quanto o modelo CPA-HV (**Figura 143**) apresentaram OAAD de 3,77%. A SRK-HV (**Figura 144**) apresentou OAAD de 5,05%.

Como descrito nos resultados da seção **5.3**, ao utilizar a EdE CPA não há necessidade de utilização do parâmetro de interação binária k_{ij} para os esquemas de associação 1A e 2B.

A partir das constantes de Henry obtidas por Zeng *et al.* (2015), a utilização da lei de Henry descreveu os dados de ELV com OAAD de 7,08%. Na temperatura de 333,15 K o desvio foi de 4,42%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

5.3.1.2.11 [C₅O₂py][Tf₂N]

Figura 145 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

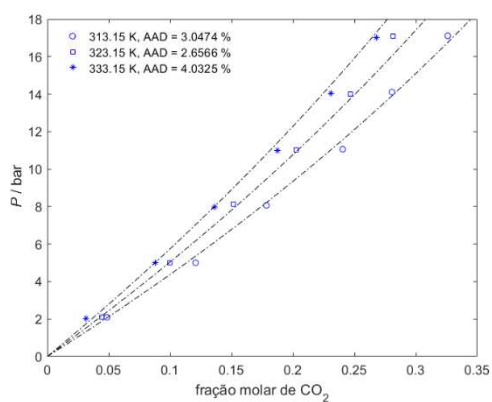


Figura 146 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

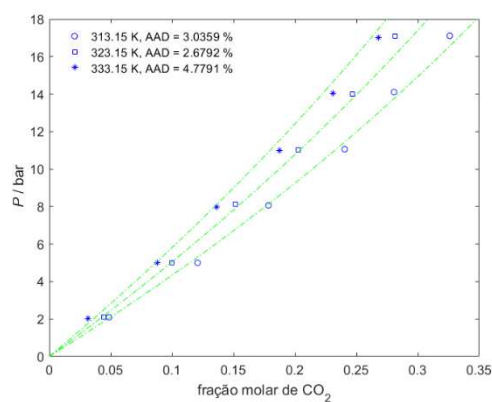


Figura 147 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

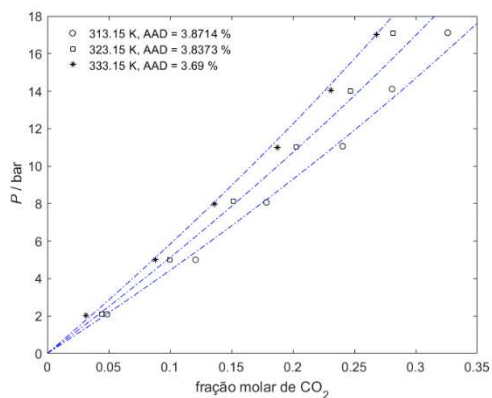


Figura 148 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

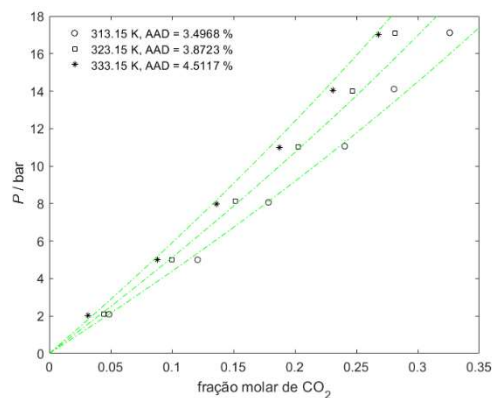
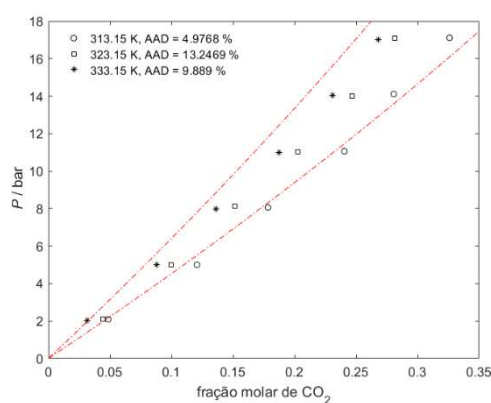


Figura 149 – ELV e Modelagem do [C₅O₂py][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [C₅O₂py][Tf₂N], o modelo CPA-LB para o esquema de associação 1A (**Figura 145**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 3,25%. Neste mesmo modelo, no esquema de associação 2B (**Figura 147**) teve

OAAD de 3,80%. A CPA-HV, para os esquemas de associação 1A (**Figura 146**) e 2B (**Figura 148**), e a SRK-HV (**Figura 149**) apresentaram OAAD de 3,50%, 3,96% e 9,37%, respectivamente.

A partir das constantes de Henry obtidas por Zeng *et al.* (2015), a utilização da lei de Henry descreveu os dados de ELV com OAAD de 6,81%. Na temperatura de 333,15 K o desvio foi de 4,08%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

5.3.1.2.12 [C₁₀py][Tf₂N]

Figura 150 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-LB

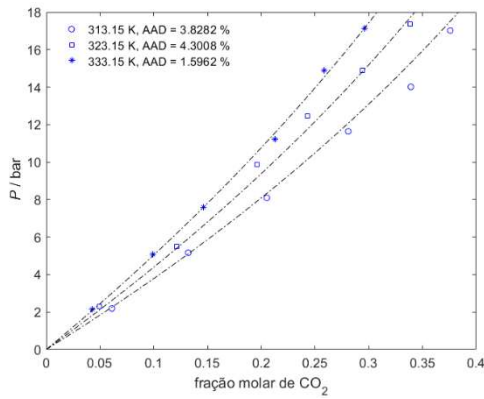


Figura 151 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA-HV

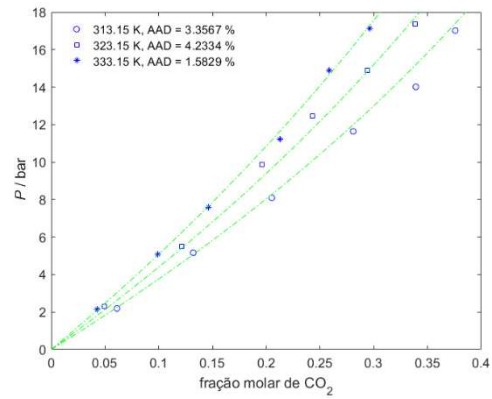


Figura 152 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-LB

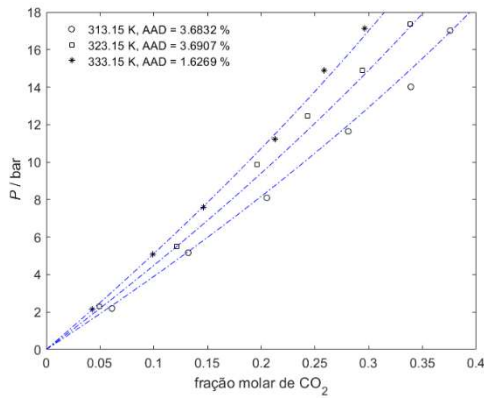


Figura 153 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA-HV

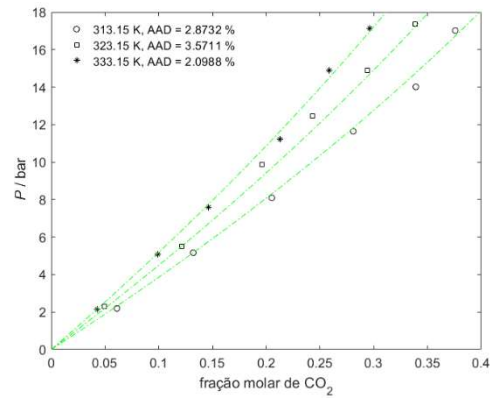
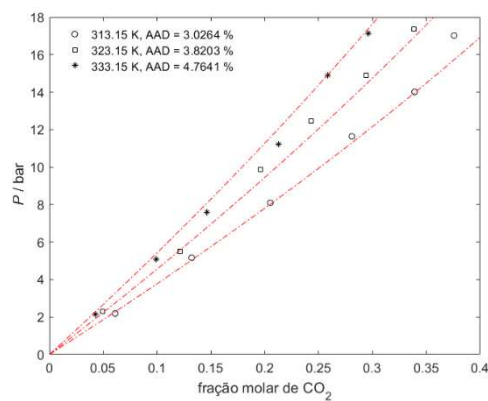


Figura 154 – ELV e Modelagem do [C₁₀py][Tf₂N] + CO₂ – SRK-HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [C₁₀py][Tf₂N], para o esquema de associação 2B o modelo CPA-HV (**Figura 153**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 2,85%. No mesmo esquema de associação, o modelo CPA-LB (**Figura 152**)

apresentou OAAD de 3,00%. Para o esquema de associação 1A, o modelo CPA-HV (**Figura 151**) apresentou OAAD de 3,06% e para o modelo CPA-LB (**Figura 150**) apresentou OAAD de 3,24%. A SRK-HV (**Figura 154**) apresentou OAAD de 3,87%.

Como descrito nos resultados da seção **5.3**, ao utilizar a EdE CPA não há necessidade de utilização do parâmetro de interação binária k_{ij} para os esquemas de associação 1A e 2B.

A partir das constantes de Henry obtidas por Zeng *et al.* (2015), a lei de Henry descreveu os dados de ELV com OAAD de 7,08%. Na temperatura de 333,15 K o desvio foi de 5,78%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

5.3.1.2.13 [C₇O₃py][Tf₂N]

Figura 155 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–LB

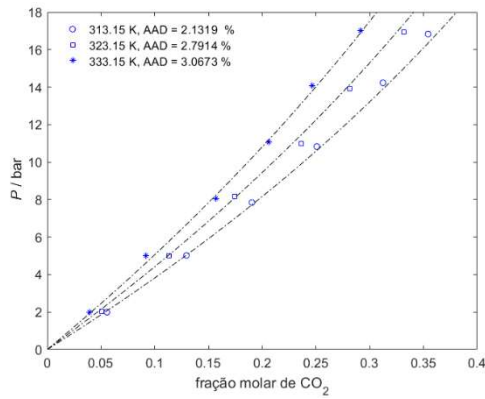


Figura 156 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (1A) + CO₂ (4C) – CPA–HV

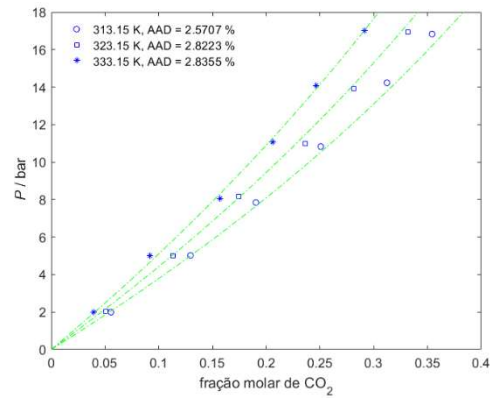


Figura 157 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–LB

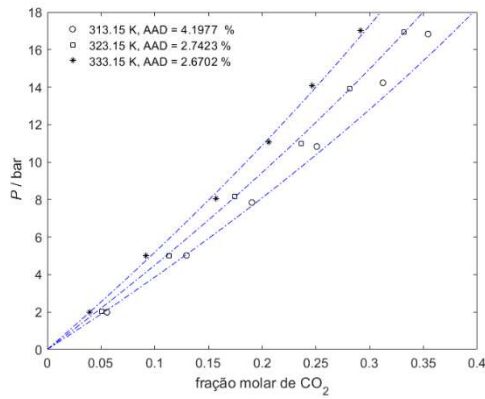


Figura 158 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] (2B) + CO₂ (4C) – CPA–HV

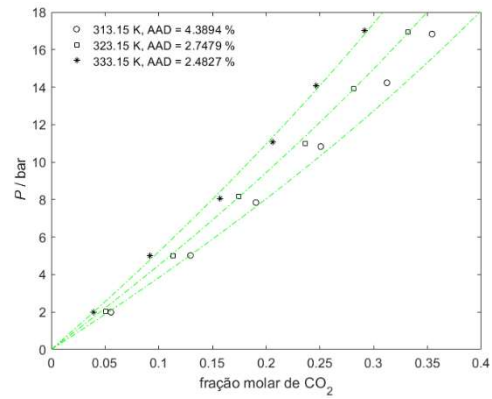
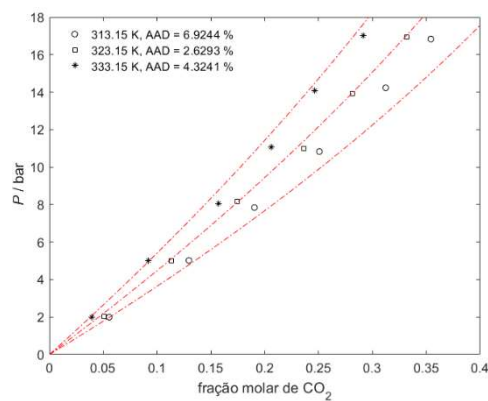


Figura 159 – ELV e Modelagem do [C₇O₃py][Tf₂N] + CO₂ – SRK–HV



Fonte: O autor.

No sistema CO₂ + [C₇O₃py][Tf₂N], no esquema de associação 1A o modelo CPA-LB (**Figura 155**) teve uma melhor descrição do ELV (ponto de bolha) com OAAD de 2,66%. No mesmo esquema de associação, o modelo CPA-HV (**Figura 156**) apresentou

OAAD de 2,74%. Para o esquema de associação 2B, o modelo CPA-LB (**Figura 157**) apresentou OAAD de 3,20% e o modelo CPA-HV (**Figura 158**) apresentou OAAD de 3,21%. A SRK-HV (**Figura 159**) apresentou OAAD de 4,63%.

Como descrito nos resultados da seção **5.3**, ao utilizar a EdE CPA não há necessidade de utilização do parâmetro de interação binária k_{ij} para o esquema de associação 2B.

Com base no trabalho de Zeng *et al.* (2015), a partir das constantes de Henry obtidas, a lei de Henry descreveu os dados de ELV com OAAD de 9,12%. Na temperatura de 333,15 K o desvio foi de 5,64%, como pode ser visto na **Tabela 20**.

5.4 Performance da CPA na correlação de misturas utilizando o CO₂ como inerte

Nesta abordagem a molécula de CO₂ foi considerada inerte, ou seja, não apresentando sítios ativos de “autoassociação”. Neste caso foram utilizados, para fins de comparação, os parâmetros de composto puro já correlacionados anteriormente para os LIs descritos na seção **5.2**. Foram utilizados os parâmetros de composto puro para o CO₂ inerte, com base em Tsivintzelis *et al.* (2011).

5.4.1 Para LIs da família amônio

Na **Tabela 21** estão descritos os resultados comparativos das modelagens para cada LI da família amônio, através das EdEs CPA-LB e CPA-HV nos esquemas de associação 1A e 2B considerando o CO₂ como uma molécula inerte. Como descrito na seção **5.3.1.1**, para alguns LIs foram modelados no esquema de associação 3B e somente um deles foi modelado no esquema de associação 4C.

Tabela 21 - Comparação dos desvios (%) entre as modelagens ao considerar o CO₂ como inerte ou como 4C para os LIs da família amônio

LIs	CO ₂ - Inerte								CO ₂ - 4C							
	CPA-LB				CPA-HV				CPA-LB				CPA-HV			
	1A	2B	3B	4C	1A	2B	3B	4C	1A	2B	3B	4C	1A	2B	3B	4C
[EA][NO ₃]	8,57	4,59	-	2,92	7,85	5,75	-	4,72	14,10	9,08	-	7,54	9,26	6,97	-	5,57
[HEA][L]	3,22	3,82	-	-	3,97	4,45	-	-	1,14	0,99	-	-	1,89	2,41	-	-
[BHEMA][Ac]	4,17	2,01	-	-	1,08	1,59	-	-	7,13	3,94	-	-	0,76	0,76	-	-
[BHEA][L]	1,72	1,86	-	-	1,92	2,32	-	-	2,68	2,00	-	-	0,97	1,03	-	-
[BHEMA][L]	4,04	3,58	-	-	2,54	2,24	-	-	6,24	5,60	-	-	0,55	3,70	-	-
[THEMA][MeSO ₄]	10,47	10,77	10,04	-	9,11	9,15	8,73	-	11,80	12,58	3,80	-	10,03	10,60	9,44	-
[N ₁₂₂₃][FSI]	8,65	8,63	-	-	8,77	8,75	-	-	7,83	9,22	-	-	7,73	9,04	-	-
[TBMA][MeSO ₄]	4,77	4,77	4,77	-	5,18	5,06	5,04	-	3,28	4,05	2,06	-	2,74	4,52	2,26	-
[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	13,01	12,87	-	-	13,23	13,10	-	-	6,95	10,71	-	-	6,63	10,49	-	-
[N _{112,3-C3OC}][Tf ₂ N]	10,52	10,54	10,50	-	10,70	10,61	10,70	-	8,14	9,30	6,91	-	8,14	9,35	9,51	-
[N _{122,2-C2OC}][Tf ₂ N]	7,05	6,93	7,44	-	6,99	6,98	7,10	-	7,87	8,15	5,44	-	7,42	7,83	4,63	-
[N _{112,20CO1}][Tf ₂ N]	13,66	12,89	13,41	-	11,66	11,72	11,58	-	7,83	10,89	5,14	-	6,49	10,52	3,43	-
[N ₁₁₂₇][Tf ₂ N]	14,42	14,26	-	-	14,74	14,56	-	-	7,90	11,57	-	-	7,61	11,44	-	-
[N _{112,20201}][Tf ₂ N]	13,91	12,74	13,82	-	12,40	11,84	12,30	-	7,98	10,22	6,24	-	6,24	10,17	2,94	-
Média	8,44	7,88	10,00	2,92	7,87	7,72	9,24	4,72	7,21	7,74	4,93	7,54	5,46	7,06	5,37	5,57

Fonte: O autor.

Ao analisar os resultados da **Tabela 21** observamos que considerar o CO₂ como uma molécula inerte não melhorou, na maioria dos casos, a capacidade de correlação, pois houve aumento nos desvios. Em 24 das 70 modelagens, para os LIs da família amônio, tiveram um ganho na capacidade de correlação ao considerar a molécula de CO₂ inerte, as quais estão relacionadas a seguir. O LI [EA][NO₃] (CPA-LB e HV para os esquemas de associação 1A, 2B e 4C), os LIs [BHEMA][Ac] e [BHEA][L] (CPA-LB nos esquemas de associação 1A e 2B), o LI [BHEMA][L] (CPA-LB nos esquemas de associação 1A e 2B e CPA-HV no esquema de associação 2B), o LI [THEMA][MeSO₄] (CPA-LB nos esquemas de associação 1A e 2B e CPA-HV nos esquemas de associação 1A, 2B e 3B), o LI [N₁₂₂₃][FSI] (CPA-LB e HV no esquema de associação 2B) e o LI [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N] (CPA-LB e HV nos esquemas de associação 1A e 2B).

Uma hipótese seria pela característica do LI [EA][NO₃] formar pontes de hidrogênio intermoleculares tridimensionais (3D), o que favorece a formação de cavidades no qual o CO₂ é absorvido, sem interagir com o LI.

Para aqueles LIs que não formam pontes de hidrogênio intermoleculares tridimensionais (3D), a molécula de CO₂ pode ser caracterizada como uma molécula “autoassociativa”. É importante destacar que considerar o CO₂ como uma molécula “autoassociativa”, não é somente devido à sua natureza, pois ela não se associa, mas pode estar relacionada com a presença de elétrons livres (elétrons emparelhados) interagindo com a cavidade (volume livre), formada por pontes de hidrogênio intermoleculares devido a interação das moléculas de LI.

5.4.2 Para LIs da família piridínio

Na **Tabela 22** estão descritos os resultados comparativos das modelagens para cada LI da família piridínio, através das EdEs CPA-LB e CPA-HV nos esquemas de associação 1A e 2B considerando o CO₂ como uma molécula inerte. Como descrito na seção 5.3.1.2, o LI [HEpy][Tf₂N] também foi modelado no esquema de associação 3B.

Tabela 22 - Comparação dos desvios (%) entre as modelagens ao considerar o CO₂ como inerte ou como 4C para os LIs da família piridínio

LIs	CO ₂ - Inerte						CO ₂ - 4C					
	CPA-LB			CPA-HV			CPA-LB			CPA-HV		
	1A	2B	3B	1A	2B	3B	1A	2B	3B	1A	2B	3B
[Bpy]SCN]	5,37	5,38	-	6,29	6,29	-	5,14	5,18		5,97	5,98	-
[Bpy]NO ₃]	2,23	2,22	-	2,34	2,32	-	2,15	2,17		2,21	2,21	-
[Bpy][BF ₄]	5,62	5,93	-	6,31	6,57	-	3,71	4,55		4,76	5,58	-
[b4mpy][BF ₄]	3,37	3,28	-	3,29	3,22	-	4,37	4,18		3,77	3,68	-
[HEpy][Tf ₂ N]	10,46	10,37	10,35	10,39	10,58	10,64	6,03	8,70	1,49	5,66	8,51	3,02
[3-MPpy][Tf ₂ N]	7,82	7,68	-	7,79	7,69	-	6,22	7,26	-	6,19	7,21	-
[Bpy][Tf ₂ N]	4,58	4,74	-	5,17	5,34	-	2,62	3,52		3,21	3,97	-
[C ₂ OCpy][Tf ₂ N]	4,94	5,09		4,99	5,09		4,76	4,54		4,56	4,54	-
[hmpy][Tf ₂ N]	9,79	10,55		12,43	13,12	-	8,65	8,88		9,13	10,60	-
[C ₇ py][Tf ₂ N]	4,73	4,70	-	4,85	4,85	-	2,77	3,77		2,79	3,77	-
[C ₅ O ₂ py][Tf ₂ N]	4,37	4,35		4,65	4,71		3,25	3,80		3,50	3,96	-
[C ₁₀ py][Tf ₂ N]	3,31	3,26	-	3,37	3,32	-	3,24	3,00		3,06	2,85	-
[C ₇ O ₃ py][Tf ₂ N]	4,03	4,10		4,14	4,21		2,66	3,20		2,74	3,21	-
Média	5,43	5,51	10,35	5,85	5,95	10,64	4,27	4,83	1,49	4,43	5,08	3,02

Fonte: O autor.

Ao analisar os resultados da **Tabela 22** observamos que considerar o CO₂ como uma molécula inerte também impactou no aumento dos desvios. Somente em 4 das 54 modelagens, para os LIs da família piridínio, teve um ganho na capacidade de correlação ao considerar a molécula de CO₂ inerte. As quatro modelagens foram para o LI [b4mpy][BF₄] com ambas as regras de mistura (LB e HV) em ambos os esquemas de associação (1A e 2B). Uma hipótese para esse resultado é que este LI pode ter relação com o grupo metil (-CH₃) na posição 4 que permite uma interação intermolecular adicional também favorecendo a formação de cavidades no qual o CO₂ é absorvido (GARCÍA; ATILHAN; APARICIO, 2015).

Como descrito anteriormente, caracterizar o CO₂ como uma molécula “autoassociativa”, na maioria dos casos melhora a capacidade de correlação quando comparada ao CO₂ como uma molécula inerte.

6 Conclusões

Todos os LIs estudados, das famílias amônio e piridínio, foram avaliados nos dois esquemas de associação, 1A e 2B, na EdE CPA. Na maioria dos casos o esquema de associação 1A apresentou os menores desvios, seguido pelo esquema de associação 2B. Para alguns LIs foram avaliados outros esquemas de associação, como o 4C no caso do LI [EA][NO₃], o qual apresenta a capacidade de formar pontes de hidrogênio intermoleculares tridimensionais e o esquema de associação 3B, que impactou de forma positiva na diminuição dos desvios dos seguintes LIs: [THEMA][MeSO₄], [TBMA][MeSO₄], [N_{112,3-C3OC}][Tf₂N], [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N], [N_{112,2OC01}][Tf₂N], [N_{112,2O2O1}][Tf₂N] e [HEpy][Tf₂N].

Observa-se que a escolha da regra de mistura influi na capacidade de correlação da EdE CPA. Na família piridínio ambas as regras de mistura de LB e HV se apresentaram efetivas. Já para os LIs da família amônio a regra de mistura de HV apresentou os menores desvios na maioria dos casos.

Os resultados mostram que a CPA puramente preditiva ($k_{ij} = 0$) descreveu bem as pressões do ponto de bolha para dois LIs da família amônio no esquema de associação 2B, [N_{112,3-C3OC}][Tf₂N] e [N_{122,2-C2OC}][Tf₂N], e para quatro LIs da família piridínio, sendo três LIs nos esquemas de associação 1A e 2B, [C₇py][Tf₂N], [C₁₀py][Tf₂N] e [C₇O₃py][Tf₂N] e um LI no esquema de associação 2B, [C₂OCpy][Tf₂N]. Podemos concluir, através dos resultados descritos neste trabalho, que para a maioria dos LI analisados, das famílias amônio e piridínio, há necessidade de utilizar os parâmetros de interação binária para correlacionar os dados experimentais de ponto de bolha.

Na abordagem ao considerar o CO₂ como uma molécula inerte podemos concluir que, para os LIs da família amônio não melhorou a capacidade de correlação, aliás impactou aumentando os desvios (entre 0,14% a 5,07%, dependendo do esquema de associação e da regra de mistura). Para os LIs da família piridínio considerar o CO₂ como uma molécula inerte também impactou aumentando os desvios (de 0,68% a 8,86%, dependendo do esquema de associação e da regra de mistura). Para eventual utilização de dados destas misturas CO₂ + LIs, de ambas as famílias (amônio e piridínio), em projetos de engenharia pode-se considerar os parâmetros do CO₂ como “autoassociativo”.

7 Sugestões de Trabalhos Futuros

Realizar a modelagem termodinâmica com EdE com termos eletrólitos como a EdE e-CPA (do inglês: Electrolyte Cubic Plus Association).

Estudar a relação da modelagem por CPA usando propriedades quânticas e derivadas do MOPAC.

Estudar a relação da modelagem por CPA usando índice de Kier.

Realizar a aplicação em software comercial (Aspen) com base nos parâmetros obtidos neste trabalho com mistura em condições de processo de extração do gás natural, no sentido de aplicar em misturas com metano (CH_4).

Levar em consideração a capacidade calorífica a pressão constante (C_p), para aqueles LIs que apresentem os dados na literatura, colocando essa propriedade na função objetivo para regressionar os parâmetros de compostos puros.

Referências

- ABBOTT, A. *et al.* **Leuven Summer School on Ionic Liquids**. Disponível em: <<https://wet.kuleuven.be/english/summerschools/archief-summerschools/2010/ionicliquids/index>>. Acesso em: 04 jul. 2022
- ABDULLAH, M. O.; BAKALLBASHY, V. M.; ALI, F. D. Investigation of correlation and prediction of excess molar volume using different equations of states. **Engineering and Technology Journal**, v. 31, n. 14, p. 2746–2759, June 2013. Acesso em: 13 jun. 2022.
- AFSHARPOUR, A. An RETM approach to model CO₂ and H₂S solubility in four protic ionic liquids using mSRK and CPA EoSs. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, p. 114684, Feb. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114684>>. Acesso em: 21 abr. 2021.
- AFSHARPOUR, A.; KHEIRI, A. The solubility of acid gases in the ionic liquid [C₈mim][PF₆]. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 3, p. 232–238, Feb. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1416630>>. Acesso em: 01 out. 2021.
- AFSHARPOUR, A.; KHEIRI, A. Implementation of CPA EoS for simultaneous solubility modeling of CO₂ and H₂S in ionic liquid [OMIM][Tf₂N]. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 280–286, Apr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1419484>>. Acesso em: 07 fev. 2020.
- AGHAIE, M.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, p. 502–525, Aug. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>>. Acesso em: 14 dez. 2020.
- AHMADY, A.; HASHIM, M. A.; AROUA, M. K. Experimental investigation on the solubility and initial rate of absorption of CO₂ in aqueous mixtures of methyldiethanolamine with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 12, p. 5733–5738, Nov. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jc1006949>>. Acesso em: 25 nov. 2022.
- AL-FNAISH, H.; LUE, L. Modelling the solubility of H₂S and CO₂ in ionic liquids using PC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 450, p. 30–41, Oct. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2017.07.008>>. Acesso em: 05 fev. 2020.
- ALI, E. *et al.* Analysis of operating conditions for CO₂ capturing process using deep eutectic solvents. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 47, p. 342–350, Apr. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.02.006>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- ANWAR, M. N. *et al.* Sources of carbon dioxide and environmental issues. **Sustainable Agriculture Reviews 37**. Cham, Switzerland: Springer, 2019. p. 13–36.
- APARICIO, S. *et al.* Study on hydroxylammonium-based ionic liquids. I. Characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 43, p. 12473–12486, Sept. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp2062089>>. Acesso em: 11 nov. 2020.

BAN, Z. H.; KEONG, L. K.; SHARIFF, A. M. Physical absorption of CO₂ capture: a review. **Advanced Materials Research**, v. 917, p. 134–143, June 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.917.134>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

BANDRÉS, I. *et al.* Anion influence on thermophysical properties of ionic liquids: 1-butylpyridinium tetrafluoroborate and 1-butylpyridinium triflate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 10, p. 3601–3607, Feb. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp9120707>>. Acesso em: 13 maio 2021.

BATES, E. D. *et al.* CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 6, p. 926–927, Jan. 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja017593d>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

BAZHENOV, S. *et al.* CO₂ solubility in biodegradable hydroxylammonium-based ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 3, p. 702–708, Feb. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/je400732q>>. Acesso em: 05 out. 2020.

BJØRNER, M. G.; KONTOGEORGIS, G. M. Modeling derivative properties and binary mixtures with CO₂ using the CPA and the quadrupolar CPA equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 408, p. 151–169, Jan. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.08.011>>. Acesso em: 24 abr. 2020.

BONDI, A. van der Waals volumes and radii. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 441–451, Mar. 1964. Acesso em: 14 jul. 2022.

BOOT-HANDFORD, M. E. *et al.* Carbon capture and storage update. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 130–189, July 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C3EE42350F>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

BP. **BP Statistical Review of World Energy 2022.**

CABEZA, O. *et al.* **Properties and Green Aspects of Ionic Liquids**. Elsevier, 2014.

CADENA, C. *et al.* Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 16, p. 5300–5308, Mar. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja039615x>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

CADENA, C. *et al.* Molecular modeling and experimental studies of the thermodynamic and transport properties of pyridinium-based ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 6, p. 2821–2832, Jan. 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp056235k>>. Acesso em: 30 abr. 2021.

CANONGIA LOPES, J. N. *et al.* Protonic ammonium nitrate ionic liquids and their mixtures: insights into their thermophysical behavior. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 9, p. 2397–2406, Feb. 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b11900>>. Acesso em: 11 dez. 2020.

CARVALHO, P. J. *et al.* High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 50, n. 2, p. 105–111, Sept. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.05.008>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

CASTILLO BORJA, F. Ionic liquids : methods of synthesis and applications. **Conciencia Tecnológica**, v. enero-junio, n. 49, p. 52–56, Mar. 2015. Acesso em: 16 jan. 2020.

CHHOTARAY, P. K.; GARDAS, R. L. Thermophysical properties of ammonium and hydroxylammonium protic ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 72, p. 117–124, May 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.004>>. Acesso em: 01 dez. 2020.

CROSTHWAITE, J. M. *et al.* Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 6, p. 559–568, June 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002196140500056X>>. Acesso em: 02 dez. 2020.

DA SILVA, R. P. F. F.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; DUARTE, A. C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, n. 6, p. 40–51, Feb. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993615300625>>. Acesso em: 13 maio 2021.

DAI, C. *et al.* Group contribution lattice fluid equation of state for CO₂ - ionic liquid systems: an experimental and modeling study. **AIChE Journal**, v. 59, n. 11, p. 4399–4412, June 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.14166>>. Acesso em: 20 dez. 2021.

DONG, F. *et al.* The process of peak CO₂ emissions in developed economies: a perspective of industrialization and urbanization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 141, Feb. 2018, p. 61–75, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.010>>. Acesso em: 08 abr. 2020.

FENG, Z. *et al.* Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 691–697, Apr. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.013>>. Acesso em: 25 nov. 2022.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLLER DO NASCIMENTO, C. A.; LIANG, X. Modelling acid gas mixtures of polar aprotic solvents and CO₂ with the Cubic Plus Association equation of state. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 167, p. 105052, Jan. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105052>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

FUMINO, K.; WULF, A.; LUDWIG, R. Hydrogen bonding in protic ionic liquids: reminiscent of water. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 17, p. 3184–3186, Apr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200806224>>. Acesso em: 14 jun. 2022.

GARCÍA, G.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. A density functional theory insight towards the rational design of ionic liquids for SO₂ capture. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 20, p. 13559–13574, Apr. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C5CP00076A>>. Acesso em: 19 out. 2022.

GHANDI, K. A review of ionic liquids, their limits and applications. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 04, n. 01, p. 44–53, Jan. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>>. Acesso em: 18 abr. 2021.

HAGHTALAB, A.; KHEIRI, A. High pressure measurement and CPA equation of state for solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 89, p. 41–50, Oct. 2015. Disponível

em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.032>>. Acesso em: 10 abr. 2020.

HOSSEINI, S. M.; MULERO, A.; ALAVIANMEHR, M. M. Predictive methods and semi-classical equations of state for pure ionic liquids: a review. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 130, p. 47–94, Jan. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.022>>. Acesso em: 06 jun. 2020.

HUANG, J.; ROTHER, T. Why are ionic liquids attractive for CO₂ absorption? an overview. **Australian Journal of Chemistry**, v. 62, n. 4, p. 298–308, Apr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1071/CH08559>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

HUANG, K. *et al.* Hydrophobic protic ionic liquids tethered with tertiary amine group for highly efficient and selective absorption of H₂S from CO₂. **AIChE Journal**, v. 62, n. 12, p. 4480–4490, June 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.15363>>. Acesso em: 10 fev. 2020.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 11, p. 2284–2294, Nov. 1990. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00107a014>>. Acesso em: 20 abr. 2021.

HUNT, P. A.; ASHWORTH, C. R.; MATTHEWS, R. P. Hydrogen bonding in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 5, p. 1257–1288, Jan. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00278D>>. Acesso em: 18 abr. 2022.

HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, n. 4, p. 255–271, Jan. 1979. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(79\)80001-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(79)80001-1)>. Acesso em: 15 mar. 2021.

J.R.SOLANA. **Perturbation theories for the thermodynamic properties of fluids and solids**. CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.

JACQUEMIN, J. *et al.* Are alkyl sulfate-based protic and aprotic ionic liquids stable with water and alcohols? a thermodynamic approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 6, p. 1938–1949, Jan. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp312241h>>. Acesso em: 27 set. 2021.

JALILI, A. H. *et al.* Solubility and diffusion of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 10, p. 1298–1303, Oct. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2010.05.008>>. Acesso em: 12 fev. 2020.

JALILI, A. H. *et al.* Solubility of CO₂, H₂S, and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonylimide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 9, p. 2758–2774, Feb. 2012. Acesso em: 06 fev. 2020.

JALILI, A. H. *et al.* Solubility of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 67, p. 55–62, Dec. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.022>>. Acesso em: 04 fev. 2020.

JALILI, A. H. *et al.* Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 453, p. 1–12, Dec. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.09.003>>.

Acesso em: 14 fev. 2020.

JANG, S. *et al.* High-pressure phase behavior of CO₂+1-butyl-3-methylimidazolium chloride system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 2, p. 216–221, Dec. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.039>>. Acesso em: 26 fev. 2020.

KAMGAR, A.; RAHIMPOUR, M. R. Prediction of CO₂ solubility in ionic liquids with QM and UNIQUAC models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 195–200, Oct. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.107>>. Acesso em: 20 dez. 2021.

KHEIRI, A.; AFSHARPOUR, A. The CPA EoS application to model CO₂ and H₂S simultaneous solubility in ionic liquid [C₂mim][PF₆]. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 13, p. 944–950, Apr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1454953>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

KHEIRI, A.; AFSHARPOUR, A.; TALAVAKI, M. B. Z. Modeling of acid gases solubility in ionic liquid [BMIM][MeSO₄] using CPA EoS. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 319–325, Jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1421974>>. Acesso em: 07 fev. 2020.

KIM, J. E.; KIM, H. J.; LIM, J. S. Solubility of CO₂ in ionic liquids containing cyanide anions: [c₂mim][SCN], [c₂mim][N(CN)₂], [c₂mim][C(CN)₃]. **Fluid Phase Equilibria**, v. 367, p. 151–158, Apr. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.042>>. Acesso em: 25 maio 2020.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. **Gas Purification**. 5th ed. Houston: Gulf Professional Publishing, 1997.

KOLBECK, C. *et al.* Density and surface tension of ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 51, p. 17025–17036, Dec. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp1068413>>. Acesso em: 22 maio 2021.

KONTOGEORGIS, G. M. *et al.* An equation of state for associating fluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 11, p. 4310–4318, Nov. 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie9600203>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

KONTOGEORGIS, G. M. *et al.* Multicomponent phase equilibrium calculations for water–methanol–alkane mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158–160, p. 201–209, June 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00060-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00060-6)>. Acesso em: 15 mar. 2021.

KONTOGEORGIS, G. M. *et al.* Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. pure compounds and self-associating systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 14, p. 4855–4868, June 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie051305v>>. Acesso em: 06 mar. 2020.

KONTOGEORGIS, G. M.; COUTSIKOS, P. Thirty years with EoS/GE models-what have we learned? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 11, p. 4119–4142, Feb. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie2015119>>. Acesso em: 13 jun. 2022.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories**. Chichester, Reino Unido: Wiley, 2009.

KROON, M. C. *et al.* Modeling of the carbon dioxide solubility in imidazolium-based ionic liquids with the tPC-PSAFT equation of state. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 9262–9269, Apr. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp060300o>>. Acesso em: 20 abr. 2021.

KUMELAN, J. *et al.* Solubility of CO₂ in the ionic liquids [bmim][CH₃SO₄] and [bmim][PF₆]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1802–1807, July 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/je060190e>> Acesso em: 07 maio 2020.

KURNIA, K. A. *et al.* Thermodynamic properties of CO₂ absorption in hydroxyl ammonium ionic liquids at pressures of (100–1600) kPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 10, p. 1069–1073, Oct. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2009.04.003>>. Acesso em: 28 dez. 2020.

KURNIA, K. A.; WILFRED, C. D.; MURUGESAN, T. Thermophysical properties of hydroxyl ammonium ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 4, p. 517–521, Apr. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2008.11.003>>. Acesso em: 01 dez. 2020.

LEI, Z. *et al.* Introduction: ionic liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6633–6635, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>>. Acesso em: 08 fev. 2021.

LI, H. *et al.* Thermo-physical properties of CO₂ mixtures and their impacts on CO₂ capture, transport and storage: Progress since 2011. **Applied Energy**, v. 255, p. 113789, Dec. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113789>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

LINO, L. H. M. **Caracterização experimental e teórica do ponto de orvalho da mistura metano - etanol**. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

LIU, Q. S. *et al.* Density, dynamic viscosity, and electrical conductivity of pyridinium-based hydrophobic ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 66, p. 88–94, Nov. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.06.008>>. Acesso em: 06 maio 2022.

MAIA, F. M. *et al.* Equation of state modelling of systems with ionic liquids: literature review and application with the cubic plus association (CPA) model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 332, p. 128–143, Oct. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.06.026>>. Acesso em: 02 abr. 2020.

MAKINO, T. *et al.* CO₂ solubility and physical properties of N-(2-hydroxyethyl)pyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 357, p. 64–70, Nov. 2013a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.01.003>>. Acesso em: 29 jul. 2021.

MAKINO, T. *et al.* Electrical conductivities, viscosities, and densities of N-acetoxyethyl-N,N-dimethyl-N-ethylammonium and N,N-dimethyl-N-ethyl-N-methoxyethoxyethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and their nonfunctionalized analogues. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 2, p. 370–376, Jan. 2013b. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je3010062>>. Acesso em: 14 set. 2021.

MAKINO, T.; KANAKUBO, M.; UMECKY, T. CO₂ solubilities in ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids: effects of ester and ether groups. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 5, p. 1435–1440, Apr. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je400971q>>. Acesso em: 14 set. 2021.

MANIC, M. S. *et al.* High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and chloride. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 65, p. 1–10, May 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.016>>. Acesso em: 29 maio 2020.

MEHRAEIN, I.; RIAHI, S. The QSPR models to predict the solubility of CO₂ in ionic liquids based on least-squares support vector machines and genetic algorithm-multi linear regression. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 521–530, Jan. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.133>>. Acesso em: 27 jun. 2022.

MELO, H. G. de; GUEDES, I. C. Ligações químicas e forças de van der Waals. **Apostila de Teoria - Química Tecnológica - PQI-3120**. p. 68–72. Escola Politécnica (USP), 2020.

MULDOON, M. J. *et al.* Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 30, p. 9001–9009, July 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp071897q>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

NATH, D.; HENNI, A. Solubility of carbon dioxide (CO₂) in four bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ([Tf₂N]) based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 524, p. 112757, July 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112757>>. Acesso em: 11 dez. 2020.

NEMATPOUR, M. *et al.* Solubility of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 30, p. 583–591, Mar. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.02.006>>. Acesso em: 12 fev. 2020.

NONTHANASIN, T.; HENNI, A.; SAIWAN, C. Densities and low pressure solubilities of carbon dioxide in five promising ionic liquids. **RSC Advances**, v. 4, n. 15, p. 7566–7578, Jan. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C3RA46339G>>. Acesso em: 21 mar. 2022.

OKO, E. *et al.* Process analysis and economic evaluation of mixed aqueous ionic liquid and monoethanolamine (MEA) solvent for CO₂ capture from a coke oven plant. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 8, n. 4, p. 686–700, Apr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ghg.1772>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

OLIVEIRA, F. S. *et al.* Structural and positional isomerism influence in the physical properties of pyridinium NTf₂-based ionic liquids: pure and water-saturated mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 10, p. 4514–4520, June 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/je100377k>>. Acesso em: 19 maio 2021.

OLIVEIRA, M. B. *et al.* Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1–2, p. 22–29, June 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.011>. Acesso em: 08 ago. 2022.

OLIVEIRA, M. B. *et al.* Evaluation of the CO₂ behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the cubic-plus-association equation of state. **Journal of**

Supercritical Fluids, v. 55, n. 3, p. 876–892, Jan. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.09.036>>. Acesso em: 22 abr. 2021.

OZOKWELU, D. *et al.* Introduction. **Novel catalytic and separation processes based on ionic liquids**. Elsevier, p. 1–11, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802027-2.00001-7>>. Acesso em: 26 jun. 2020.

PETRÓLEO PRÉ-SAL. **Estudo sobre o aproveitamento do gás natural do pré-sal**. Rio de Janeiro, 2020.

PRASAD, B. R.; SENAPATI, S. Explaining the differential solubility of flue gas components in ionic liquids from first-principle calculations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 14, p. 4739–4743, Mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp805249h>>. Acesso em: 06 jun. 2022.

RAMDIN, M.; DE LOOS, T. W.; VLUGT, T. J. H. State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 24, p. 8149–8177, June 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie3003705>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

RAMDIN, M.; VLUGT, T. J. H.; DE LOOS, T. W. Solubility of CO₂ in the ionic liquids [TBMN][MeSO₄] and [TBMP][MeSO₄]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 8, p. 2275–2280, July 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/je3002514>>. Acesso em: 29 maio 2020.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233–244, Feb. 1949. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr60137a013>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

RIBEIRO, R. T. C. S. **Phase equilibrium of auto-associative compound present in the bio-oil of fast pyrolysis: experimental and parametric analysis**. 186 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia e Ciências (Instituto de Química), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

RITCHIE, H.; ROSER, M.; ROSADO, P. **CO₂ and greenhouse gas emissions**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 19 dez. 2022.

ROSTAMI, A.; BAGHBAN, A.; SHIRAZIAN, S. On the evaluation of density of ionic liquids: towards a comparative study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 147, p. 648–663, July 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.031>>. Acesso em: 11 dez. 2020.

SAFAVI, M. *et al.* Study of the solubility of CO₂, H₂S and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: experimental and modelling. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 65, p. 220–232, Feb. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.038>>. Acesso em: 06 fev. 2020.

SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. CO₂ — capture and storage. **Carbon dioxide to chemicals and fuels**. First ed. Elsevier, 2018. p. 61–130. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63996-7.00003-1>>. Acesso em: 27 ago. 2020.

SHAAHMADI, F.; SHAHRAKI, B. H.; FARHADI, A. The CO₂/CH₄ gas mixture solubility in ionic liquids [Bmim][Ac], [Bmim][BF₄] and their binary mixtures. **The**

Journal of Chemical Thermodynamics, v. 141, p. 105922, Feb. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105922>>. Acesso em: 01 out. 2021.

SHIFLETT, M. B. *et al.* Phase behavior of N₂O and CO₂ in room-temperature ionic liquids [bmim][Tf₂N], [bmim][BF₄], [bmim][N(CN)₂], [bmim][Ac], [eam][NO₃], and [bmim][SCN]. **International Journal of Thermophysics**, v. 33, n. 3, p. 412–436, Feb. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10765-011-1150-4>>. Acesso em: 26 fev. 2020.

SHIMOYAMA, Y.; ITO, A. Predictions of cation and anion effects on solubilities, selectivities and permeabilities for CO₂ in ionic liquid using COSMO based activity coefficient model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 297, n. 2, p. 178–182, Oct. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.03.026>>. Acesso em: 27 jun. 2022.

SHOKOUHI, M. *et al.* Solubility and diffusion of H₂S and CO₂ in the ionic liquid 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 4, p. 1663–1668, Apr. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/je900716q>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

SMITH, R.; PETERS, C.; INOMATA, H. **Equations of state and formulations for mixtures**, v. 4, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52215-3.00006-4>>. Acesso em: 17 set. 2020.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, June 1972. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)>. Acesso em: 15 mar. 2021.

SOLTANI PANAH, H. Modeling H₂S and CO₂ solubility in ionic liquids using the CPA equation of state through a new approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 437, p. 155–165, Apr. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2017.01.023>>. Acesso em: 21 ago. 2020.

SORIANO, A. N.; DOMA, B. T.; LI, M. H. Carbon dioxide solubility in some ionic liquids at moderate pressures. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, n. 4, p. 387–393, July 2009a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2008.12.002>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

SORIANO, A. N.; DOMA, B. T.; LI, M. H. Carbon dioxide solubility in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 4, p. 525–529, Apr. 2009b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2008.11.001>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

SOUSA, J. M. M. V. *et al.* Solubility of H₂S in ammonium-based ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 154, p. 106336, Mar. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021961420305991>>. Acesso em: 23 dez. 2020.

SUN, L. *et al.* Thermodynamic modeling of gas solubility in aqueous solutions of quaternary ammonium salts with the e-CPA equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 507, p. 112423, Mar. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112423>>. Acesso em: 26 fev. 2020.

TAGIURI, A. *et al.* Effect of cation on the solubility of carbon dioxide in three bis(fluorosulfonyl)imide low viscosity ([FSI]) ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v.

375, p. 324–331, Aug. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.010>>. Acesso em: 14 set. 2021.

TORRALBA-CALLEJA, E.; SKINNER, J.; GUTIÉRREZ-TAUSTE, D. CO₂ capture in ionic liquids: a review of solubilities and experimental methods. **Journal of Chemistry**, v. 2013, June 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2013/473584>>. Acesso em: 05 ago. 2020.

TSIVINTZELIS, I. *et al.* Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. part II: binary mixtures with CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, n. 1, p. 2965–2982, July. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.02.006>>. Acesso em: 18 abr. 2021.

VALDERRAMA, J. O.; FORERO, L. A.; ROJAS, R. E. Extension of a group contribution method to estimate the critical properties of ionic liquids of high molecular mass. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 13, p. 3480–3487, Mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00260>>. Acesso em: 02 jun. 2020.

VALDERRAMA, J. O.; ROJAS, R. E. Mass connectivity index, a new molecular parameter for the estimation of ionic liquid properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 297, n. 1, p. 107–112, July 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.06.015>>. Acesso em: 05 jun. 2020.

VALDERRAMA, J. O.; SANGA, W. W.; LAZZÚS, J. A. Critical properties, normal boiling temperature, and acentric factor of another 200 ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 4, p. 1318–1330, Jan. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie071055d>>. Acesso em: 06 maio 2020.

VALDERRAMA, J. O.; ZARRICUETA, K. A simple and generalized model for predicting the density of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 275, n. 2, p. 145–151, Jan. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.10.002>>. Acesso em: 20 jul. 2020.

VEGA, F. *et al.* Solvents for carbon dioxide capture. **Carbon dioxide chemistry, capture and oil recovery**. InTechOpen, 2018. p. 141–164. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71443>>. Acesso em: 05 ago. 2020.

VEGA, L. F. *et al.* Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: recent advances and perspectives. **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1–2, p. 15–30, July 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.006>>. Acesso em: 09 fev. 2021.

VEREVKIN, S. P.; ZHERIKOVA, K. V; MARTYNENKO, E. A. Molecular versus ionic liquids: development of a thermodynamic framework for predicting vaporization thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 350, p. 118576, Jan. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118576>>. Acesso em: 09 dez. 2022.

VERGARA, C. *et al.* A new study of associating inhomogeneous fluids with classical density functional theory. **Molecular Physics**, v. 118, n. 9–10, Feb. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1725668>>. Acesso em: 10 ago. 2020.

VOUTSAS, E. *et al.* An evaluation of the performance of the cubic-plus-association

equation of state in mixtures of non-polar, polar and associating compounds: towards a single model for non-polymeric systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1–2, p. 343–350, Dec. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.051>>. Acesso em: 20 maio 2021.

WANG, J. Y. *et al.* Properties of n-butylpyridinium nitrate ionic liquid and its binary mixtures with water. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 45, n. 1, p. 43–47, Feb. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.003>>. Acesso em: 06 maio 2022.

WANG, M. *et al.* Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1609–1624, Sept. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>>. Acesso em: 26 mar. 2020.

WANG, X. *et al.* Selective separation of hydrogen sulfide with pyridinium-based ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 4, p. 1284–1293, Jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04477>>. Acesso em: 14 set. 2021.

YANAGI, K.; NAKAMURA, A.; KOMATSU, E. The importance of designing a comprehensive strategic environmental assessment (SEA) & environmental impact assessment (EIA) for carbon capture and storage in Japan. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 91, p. 102823, Dec. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102823>>. Acesso em: 08 abr. 2020.

ZENG, S. *et al.* Highly selective capture of CO₂ by ether-functionalized pyridinium ionic liquids with low viscosity. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 9, p. 6039–6048, Aug. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01274>>. Acesso em: 20 maio 2021.

ZHANG, S. *et al.* Solubility of CO₂ in sulfonate ionic liquids at high pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 1, p. 230–233, Jan. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jc0497193>>. Acesso em: 14 abr. 2020.

ZHAO, D.; LIAO, Y.; ZHANG, Z. D. Toxicity of ionic liquids. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 35, n. 1, p. 42–48, Feb. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/clen.200600015>>. Acesso em: 20 maio 2021.

ZHAO, Y. H.; ABRAHAM, M. H.; ZISSIMOS, A. M. Fast calculation of van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds. **Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 19, p. 7368–7373, Aug. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jo034808o>>. Acesso em: 29 abr. 2020.

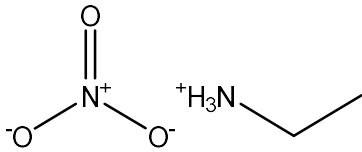
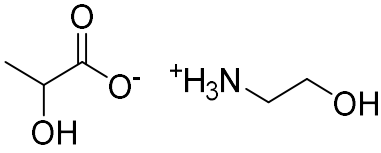
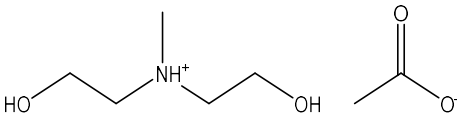
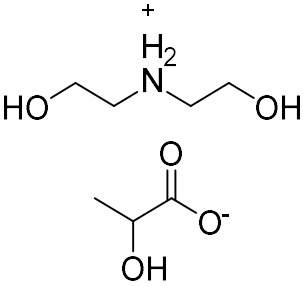
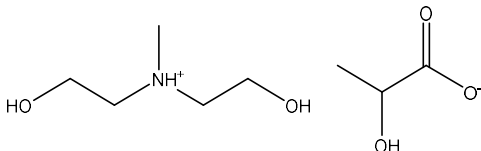
ZOUBEIK, M.; HENNI, A. Experimental and thermodynamic study of CO₂ solubility in promising [TF₂N and DCN] ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 376, p. 22–30, June 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.021>>. Acesso em: 23 nov. 2022.

ZOUBEIK, M.; MOHAMEDALI, M.; HENNI, A. Experimental solubility and thermodynamic modeling of CO₂ in four new imidazolium and pyridinium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 419, p. 67–74, Mar. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.03.009>>. Acesso em: 11 jun. 2020.

ZUBEIR, L. F. *et al.* Carbon dioxide solubilities and diffusivities in 1-alkyl-3-

methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquids: an experimental and modeling study. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 12, p. 4281–4295, Nov. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00657>>. Acesso em: 11 abr. 2020.

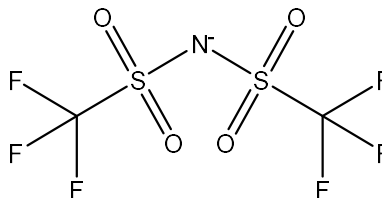
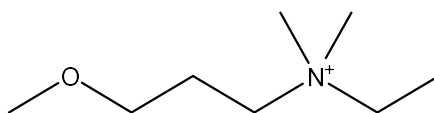
Apêndice A – Fórmula Química e Estrutura Molecular dos LIs utilizados

Sigla do LI	[EA][NO ₃]	Fórmula Química	C ₂ H ₈ N ₂ O ₃
Estrutura Molecular			
Sigla do LI	[HEA][L]	Fórmula Química	C ₅ H ₁₃ NO ₄
Estrutura Molecular			
Sigla do LI	[BHEMA][Ac]	Fórmula Química	C ₇ H ₁₇ NO ₄
Estrutura Molecular			
Sigla do LI	[BHEA][L]	Fórmula Química	C ₇ H ₁₇ NO ₅
Estrutura Molecular			
Sigla do LI	[BHEMA][L]	Fórmula Química	C ₈ H ₁₉ NO ₅
Estrutura Molecular			

Sigla do LI	[THEMA][MeSO ₄]	Fórmula Química	C ₈ H ₂₁ NO ₇ S
Estrutura Molecular	<p>The image shows the chemical structures for [THEMA][MeSO₄]. On the left is the cation, a trimethylammonium group (N⁺) bonded to three 2-hydroxyethyl groups. On the right is the anion, a methanesulfonate group (MeSO₄⁻), consisting of a central sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms and single-bonded to a methyl group and one negatively charged oxygen atom.</p>		
Sigla do LI	[N ₁₂₂₃][FSI]	Fórmula Química	C ₈ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂ F ₂
Estrutura Molecular	<p>The image shows the chemical structures for [N₁₂₂₃][FSI]. On the left is the cation, a trimethylammonium group (N⁺) bonded to three ethyl groups. On the right is the anion, a bis(fluoromethyl)sulfonate group (FSI⁻), consisting of a central nitrogen atom bonded to two sulfur atoms. Each sulfur atom is double-bonded to two oxygen atoms and single-bonded to one fluorine atom and one methyl group.</p>		
Sigla do LI	[TBMA][MeSO ₄]	Fórmula Química	C ₁₄ H ₃₃ NO ₄ S
Estrutura Molecular	<p>The image shows the chemical structures for [TBMA][MeSO₄]. On the left is the cation, a trimethylammonium group (N⁺) bonded to three tert-butyl groups. On the right is the anion, a methanesulfonate group (MeSO₄⁻), consisting of a central sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms and single-bonded to a methyl group and one negatively charged oxygen atom.</p>		
Sigla do LI	[N ₁₁₂₅][Tf ₂ N]	Fórmula Química	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₄ S ₂ F ₆
Estrutura Molecular	<p>The image shows the chemical structures for [N₁₁₂₅][Tf₂N]. On the left is the cation, a trimethylammonium group (N⁺) bonded to three ethyl groups. On the right is the anion, a bis(trifluoromethyl)sulfonate group (Tf₂N⁻), consisting of a central nitrogen atom bonded to two sulfur atoms. Each sulfur atom is double-bonded to two oxygen atoms and single-bonded to two fluorine atoms and one methyl group.</p>		

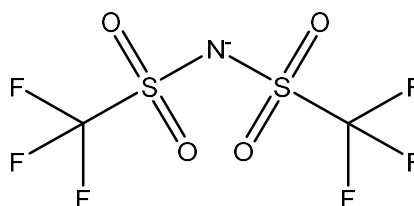
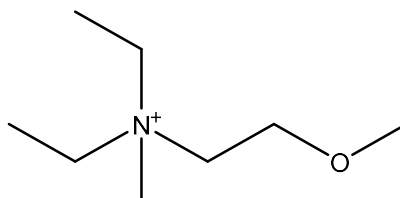
Sigla do LI $[N_{112,3-C3OC}][Tf_2N]$ **Fórmula Química** $C_{10}H_{20}N_2O_5S_2F_6$

Estrutura Molecular



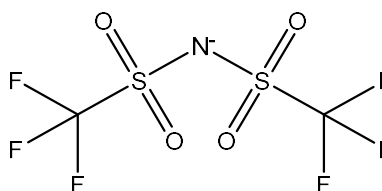
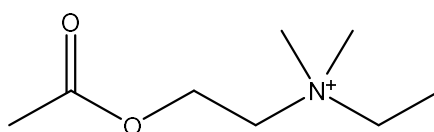
Sigla do LI $[N_{122,2-C2OC}][Tf_2N]$ **Fórmula Química** $C_{10}H_{20}N_2O_5S_2F_6$

Estrutura Molecular



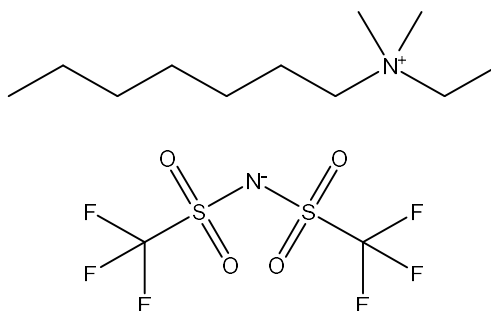
Sigla do LI $[N_{112,2OCO1}][Tf_2N]$ **Fórmula Química** $C_{10}H_{18}N_2O_6S_2F_6$

Estrutura Molecular



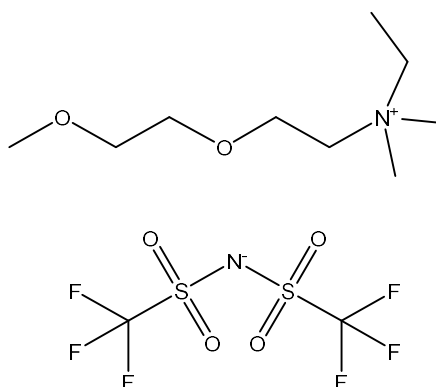
Sigla do LI [N₁₁₂₇][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₃H₂₆N₂O₄S₂F₆

Estrutura Molecular



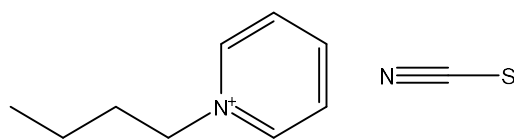
Sigla do LI [N_{112,20201}][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₁H₂₂N₂O₆S₂F₆

Estrutura Molecular



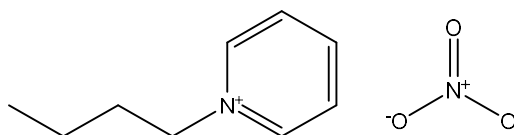
Sigla do LI [Bpy][SCN] **Fórmula Química** C₁₀H₁₄N₂S

Estrutura Molecular



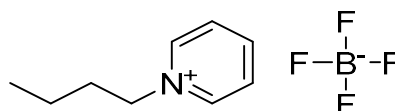
Sigla do LI [Bpy][NO₃] **Fórmula Química** C₉H₁₄N₂O₃

Estrutura Molecular



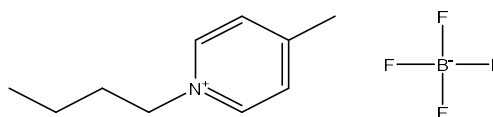
Sigla do LI [Bpy][BF₄] **Fórmula Química** C₉H₁₄BF₄N

Estrutura Molecular



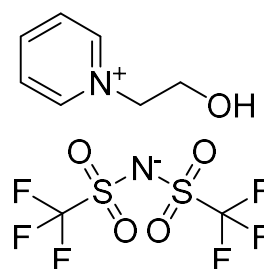
Sigla do LI [b4mpy][BF₄] **Fórmula Química** C₁₀H₁₆NBF₄

Estrutura Molecular

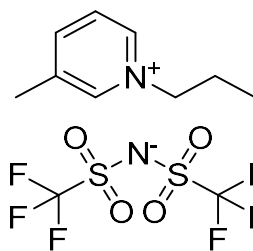


Sigla do LI [HEpy][Tf₂N] **Fórmula Química** C₉H₁₀F₆N₂O₅S₂

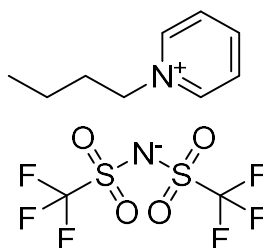
Estrutura Molecular



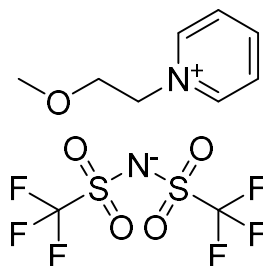
Sigla do LI [3-MPpy][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₁H₁₄F₆N₂O₄S₂
Estrutura Molecular



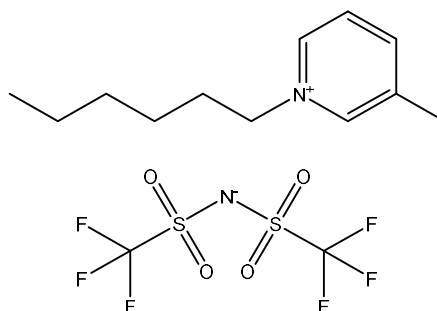
Sigla do LI [BPy][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₁H₁₄F₆N₂O₄S₂
Estrutura Molecular



Sigla do LI [C₂OCpy][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₀H₁₂F₆N₂O₅S₂
Estrutura Molecular

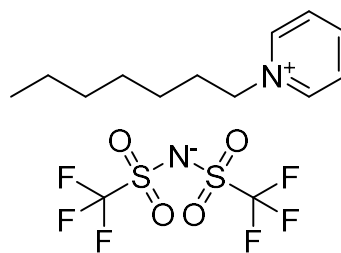


Sigla do LI [hmpy][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₄H₂₀F₆N₂O₄S₂
Estrutura Molecular



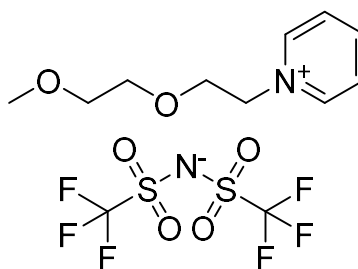
Sigla do LI [C₇py][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₄H₂₀F₆N₂O₄S₂

Estrutura Molecular



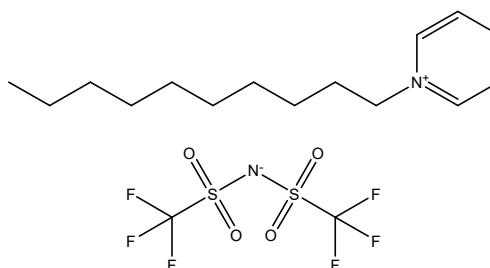
Sigla do LI [C₅O₂py][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₂H₁₆F₆N₂O₆S₂

Estrutura Molecular



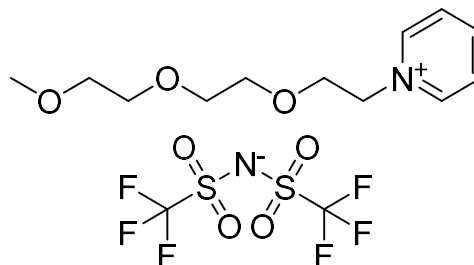
Sigla do LI [C₁₀py][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₄H₂₀F₆N₂O₄S₂

Estrutura Molecular



Sigla do LI [C₇O₃py][Tf₂N] **Fórmula Química** C₁₄H₂₀F₆N₂O₇S₂

Estrutura Molecular



Apêndice B – Certificados de Participação em Congressos COBEQ

Figura 160 - Confirmação de Apresentação de Trabalho Oral - 23° COBEQ



Fonte: O autor.

Figura 161 - Certificado de Participação no COBEQ



Fonte: O autor.

A seguir está transcrito o texto integral apresentado nos Anais do Congresso.

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE MISTURAS COMPOSTAS POR LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DE AMÔNIO + CO₂ USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO (CPA)

RENAN M. FRIAS¹ e LUIS A. FOLLEGATTI-ROMERO¹

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Engenharia de Separação e Purificação (LaSPE)

E-mail para contato: follegatti@usp.br

RESUMO – Pesquisas recentes revelam a importância do estudo de modelagem termodinâmica de misturas contendo líquidos iônicos (LI) + CO₂ em projetos de captura de CO₂ na extração do petróleo e do gás natural. Este trabalho apresenta a modelagem termodinâmica de misturas binárias formadas por LIs da família amônio e CO₂ usando a equação de estado (EdE) CPA (do inglês: Cubic Plus Association) associadas a duas regras de mistura: van der Waals (vdW1f) e de Huron-Vidal (HV). Para fins de comparação a EdE Soave-Redlich-Kwong (SRK) acoplada com regra de mistura de HV também foi empregada. Os resultados comparativos mostraram baixos desvios na pressão de bolha ao utilizar as EdEs CPA-HV e CPA-vdW1f em relação à SRK-HV.

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo uso dos LI na Captura e Sequestro de Carbono (CCS) é devido às suas notáveis propriedades, tais como: a alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, elevada capacidade de absorção e anti-corrosividade. No entanto, os LI apresentam inúmeras lacunas nas propriedades termodinâmicas experimentais (densidade e pressão de vapor) e nos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas relevantes impossibilitando a modelagem e simulação do processo de absorção do CO₂ (Hospital-Benito *et al.* 2020). Por tanto, neste trabalho foi realizado uma investigação da obtenção dos parâmetros de componente puro e uma avaliação do desempenho de duas regras de mistura (vdW1f e HV) na correlação de dados de ELV (relativo ao ponto de bolha) em diversas condições de temperatura e pressão abaixo da região crítica visando estimar os parâmetros de interação binária de sistemas compostos por líquidos iônicos (LI) + CO₂. Os LIs deste trabalho são: etilamônio nitrato ([EA][NO₃]), 2-hidroxi-etilamônio lactato ([HEA][L]), bis(2-hidroxi-etil) amônio lactato ([BHEA][L]) e tris(2-hidroxi-etil) metilamônio metilsulfato ([THEMA][MeSO₄]).

2. MODELAGEM TERMODINÂMICA

A EdE CPA, proposta por Kontogeorgis (1996), combina a EdE SRK, com um termo de associação similar ao que é utilizado pelas EdEs da família SAFT, fornecendo uma ferramenta termodinâmica prática e rigorosa para modelar misturas multicomponentes relevantes para sistemas de petróleo e gás natural (Kontogeorgis, Folas, 2009). A EdE CPA precisa de três parâmetros de componente puro no termo cúbico (a_0 , c_1 e b) e para componentes associativos, dois parâmetros adicionais no termo de associação (ϵ e β). É importante enfatizar que embora a CPA se reduza ao modelo SRK para fluidos não associados, os parâmetros de componente puro são geralmente obtidos ajustando o modelo a dados experimentais (densidade e pressão de vapor). Os dados experimentais de densidade e ELVs (relativo ao ponto de bolha) dos LIs foram encontrados na literatura e foi utilizada a função objetivo global qualitativa de forma similar aos definidos por Manic *et al.* (2012). A Equação 1 apresenta a função adotada, onde o primeiro termo, relativo à pressão de vapor, o valor é constante em 0,1, pois no caso dos LIs, conforme a literatura, a pressão de vapor é próxima de zero. No segundo termo o peso para o volume molar é 0,9.

$$FO = 0,1 + 0,9 \sum_i^n \left(\frac{V_i^{\text{exp}} - V_i^{\text{calc}}}{V_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentamos a seguir os resultados obtidos. Na Tabela 1 apresentam-se a massa molecular, as propriedades críticas e o fator acêntrico de Pitzer (ω) para cada LI e CO₂, que foram calculadas pelo método de Joback-Lydersen-Reid modificado (Valderrama; Forero; Rojas, 2012).

Tabela 1 – Massa Molecular e Propriedades Críticas

LIs	M (g/mol)	T _C (K)	P _C (bar)	ω
CO ₂	44,098	304,19	73,82	0,228
[EA][NO ₃]	108,097	719,8	46,24	0,5414
[HEA][L]	151,162	812,6450	39,3849	1,3579
[BHEA][L]	195,215	946,9067	30,5850	1,7485
[THEMA][MeSO ₄]	275,316	1093,4382	35,2376	1,5198

Na Tabela 2 apresentam-se os parâmetros de compostos puros (a_0 , b , c_1 , β e ϵ) e os desvios médios em relação à densidade para cada LI. Os LIs foram tabelados em ordem de massa molecular.

Tabela 2 – Parâmetros de componente puro para a EdE CPA

LIs	E	a_0	b	c_1	$10^3 \beta$	ε	AAD(%)
		(L ² bar/mol ²)	(L/mol)				(bar.L/mol)
CO ₂	4C ^a	3,14 ^a	0,0284 ^a	0,69 ^a	29,7 ^a	39,23 ^a	–
[EA][NO ₃]	2B	36,90	0,08454	0,98	86,98	91,45	0,6
[HEA][L]	2B	51,88	0,12000	0,82	100,00	191,22	1,7
[BHEA][L]	2B	62,97	0,15384	0,85	117,84	185,80	1,8
[THEMA][MeSO ₄]	2B	85,92	0,19410	0,79	112,34	127,53	3,8

Notas: E – Esquema de associação; ^a (Tsvintzelis *et al.*, 2011)

Na Tabela 2, observa-se que o valor do co-volume (b) aumenta proporcionalmente com o aumento da massa molecular dos LIs.

Na Tabela 3 apresentam-se os parâmetros de associação cruzada (β_{cross} e $\varepsilon_{\text{crossR}}$), de interação binária (k_{ij}) para CPA-vdW1f, ajustáveis para cada sistema binário, e os dois parâmetros de interação binária ajustáveis (G_{ij}^0 e G_{ji}^0) para CPA-HV, contendo o parâmetro de não aleatoriedade (α_{ij}) que é fixado em 0,3 para as ambas EdEs CPA e SRK. Observa-se que os parâmetros de interação binária (k_{ij}) aumentam com o aumento da massa molecular.

Tabela 3 – Parâmetros de Associação Cruzada e de Interação Binária de vdW1f e de HV - LIs

Misturas com CO ₂	CPA- vdW1f				CPA-HV			SRK-HV		
	$10^3 \beta_{\text{cross}}$	$\varepsilon_{\text{crossR}}$ (K)	k_{ij}	% OAAD _a	G_{ij}^0	G_{ji}^0	% OAAD _a	G_{ij}^0	G_{ji}^0	% OAAD _a
[EA][NO ₃]	50,8	785,93	0,000443	9,6	2048,2	192,0	6,8	2057,2	282,8	8,8
[HEA][L]	54,5	1385,93	0,0891	2,6	62,3	261,2	3,2	16,1	80,1	4,2
[BHEA][L]	59,2	1353,33	0,191	1,9	-284,3	487,8	1,2	15,6	135,4	3,0
[THEMA] [MeSO ₄]	57,8	1002,87	0,279	11,4	1887,0	471,6	10,0	1247,1	82,6	7,8

$$^a \% OAAD = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \% AAD$$

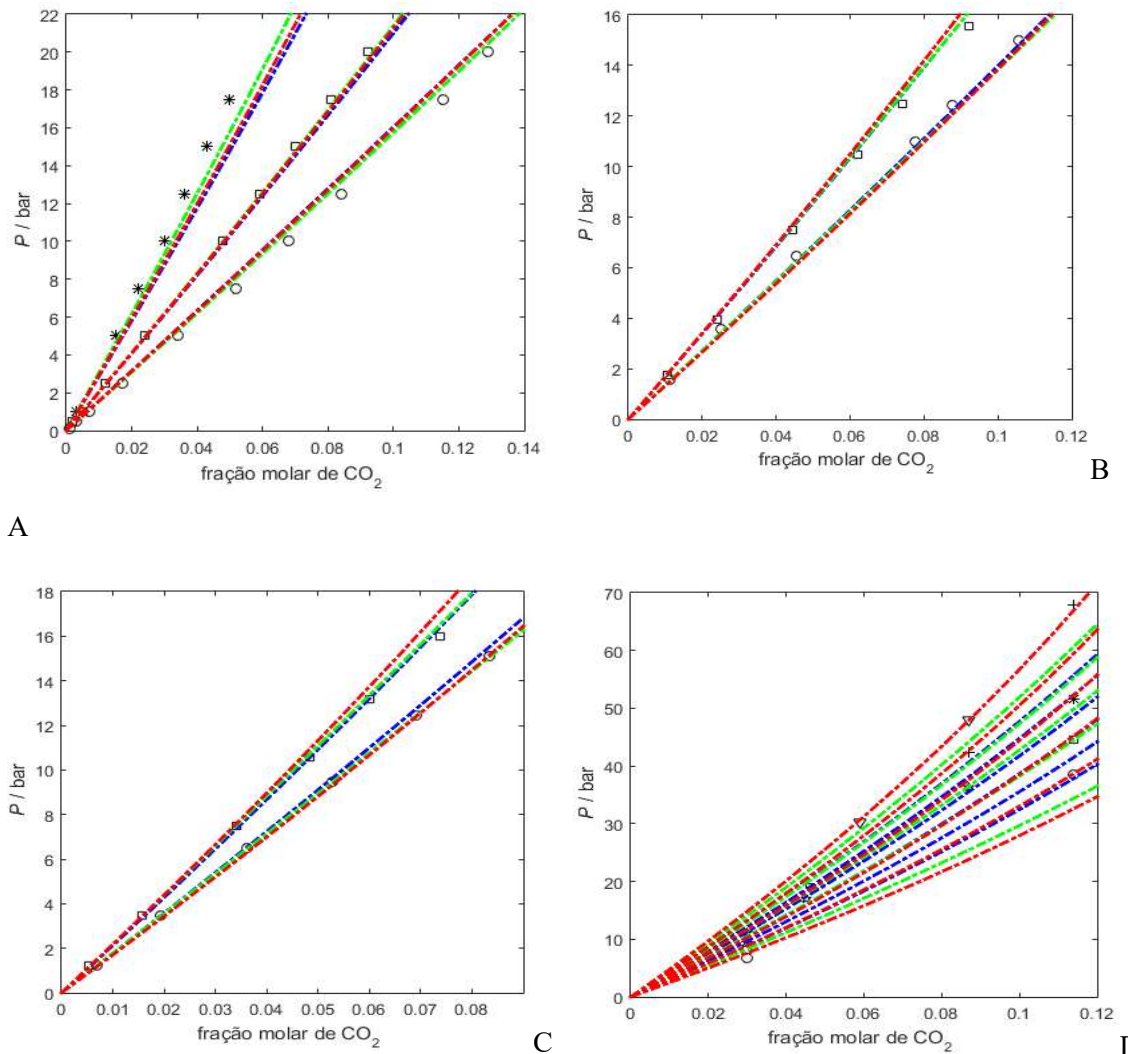


Figura 1 – Modelagens dos LIs –Azul – CPA-vdW1f - Verde - CPA-HV – Vermelho - SRK-HV. Símbolos: \square +* \circ Δ (dados experimentais)

Na Figura 1, a seguir, estão descritas as modelagens dos LIs (A - [EA][NO₃], B - [HEA][L], C - [BHEA][L] e D - [THEMA][MeSO₄]). Para o LI [HEA][L] o modelo CPA-vdW1f descreveu melhor o ELV, já para os LIs [EA][NO₃] e [BHEA][L] foi CPA-HV, o que não aconteceu com o LI [THEMA][MeSO₄], o qual, o modelo SRK-HV se mostrou melhor do que o modelos CPA-vdW1f e CPA-HV.

4. CONCLUSÃO

As EdEs CPA-HV e CPA-vdW1f forneceram os melhores resultados na modelagem em comparação com à SRK-HV. Conclui-se também que a SRK-HV apresentou uma performance superior devido à utilização do termo associativo. Foi demonstrado que a CPA é uma ferramenta termodinâmica para calcular com acurácia a densidade e as pressões de ponto de bolha.

5. REFERÊNCIAS

HOSPITAL-BENITO D, LEMUS J, MOYA C, SANTIAGO R, PALOMAR J, Process analysis overview of ionic liquids on CO₂ chemical capture, *Chem. Eng. J.*, v. 390, 2020.

KONTOGEOORGIS GM, FOLAS GK, Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. Chichester, Reino Unido: Wiley, 2009.

MAIA FM, Equation of state modelling of systems with ionic liquids: Literature review and application with the Cubic Plus Association (CPA) model. *Fluid Phase Equil.*, v. 332, p. 128–143, 2012.

MANIC MS, High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and chloride. *J. Supercrit. Fluids*, v. 65, p. 1–10, 2012.

TSIVINTZELIS I, Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂. *Fluid Phase Equil.*, v. 56, n. 1, p. 2965–2982, 2011.

VALDERRAMA JO, FORERO LA, ROJAS RE, Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. Update and a new consistency test. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, n. 22, p. 7838–7844, 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à Universidade de São Paulo (USP) pela bolsa CNPq fornecida no Mestrado. Também agradecemos o apoio do Centro de Pesquisa em Inovação em Gás (RCGI), sediado pela Universidade de São Paulo (USP) e patrocinado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - 2014/50279-4 e 2019/22085-4) e Shell Brasil.

CBTermo*Figura 162 - Carta de Aceite CBTermo 2022*

Luis Alberto Follegatti Romero <follegatti@usp.br>

[Indico] Abstract Acceptance notification (#19)

noreply@unicamp.br <noreply@unicamp.br>
Responder a: equifase2022@unicamp.br
Para: renan.frias@usp.br, follegatti@usp.br
Cc: follegatti@usp.br

18 de maio de 2022 16:46

Dear Luis Alberto Follegatti Romero,

Thank you for submitting your work to our conference.

We are pleased to announce that your abstract "Modelling of the carbon dioxide solubility in pyridinium-based ionic liquids with the Cubic Plus Association (CPA) equation of state" with ID #19 in track ** has been accepted.

Conference: XI BRAZILIAN CONFERENCE ON APPLIED THERMODYNAMICS

Submitted by: Luis Alberto Follegatti Romero

Title: Modelling of the carbon dioxide solubility in pyridinium-based ionic liquids with the Cubic Plus Association (CPA) equation of state

Primary Authors: Renan Frias Marconi

Co-authors: Luis Alberto Follegatti Romero

Track classification:

Presentation type:

For a more detailed summary, please visit the page of your abstract:

<https://indico.feq.unicamp.br/event/7/abstracts/95/>

The call for full papers is going to be open from May 19th to June 19th, 2022. Please upload the full paper version (8 pages maximum) of your work to the submission platform (Indico) within this time frame.

The full paper template is available at the conference website:

<https://sites.google.com/unicamp.br/equifase2022/authors/paper-submission?authuser=0>

With our warmest regards,
Equifase & CBTermo 2022 Organizing Committee.

--

Indico :: Call for Abstracts

<https://indico.feq.unicamp.br/event/7/>

Fonte: O autor.

**XI BRAZILIAN CONFERENCE
ON APPLIED
THERMODYNAMICS**



Relatório de Resumos

<https://indico.feq.unicamp.br/e/7>

Fonte: O autor.

Figura 164 - Resumo CBTermo 2022 - Parte 2

XI BRAZILIAN C... / Relatório de Resumos

Modelling of the carbon dioxide so ...

ID do Resumo : 19

Modelling of the carbon dioxide solubility in pyridinium-based ionic liquids with the Cubic Plus Association (CPA) equation of state

Conteúdo

The prediction and/or correlation of thermodynamic properties and phase equilibrium of mixtures containing ionic liquids (ILs) with CO₂ using equations of state (EoS) remains an important goal in petroleum and natural gas extraction. The application of EoS has long been limited to simple fluid systems; however, there is an increasing demand for models that are also applicable to more complex fluids, such as ionic liquids. Several attempts have been made to describe the phase behavior of pyridinium-based-IL mixtures, including activity coefficient models (NRTL, UNIQUAC, and Wilson models), quantum chemistry calculations (COSMO-RS) and even equations of state (soft-SAFT). The purpose of this study was to verify the ability of the Cubic Plus Association (CPA) EoS to model the solubility of carbon dioxide (CO₂) in thirteen pyridinium-based ionic liquids. The CPA pure parameters of ILs were estimated using experimental densities at a wide temperature range and, then combinations of the 1A and 2B association schemes were tested. The findings demonstrate that the 1A scheme outperformed the 2B scheme for the majority of ionic liquids except for [b4mpy][BF₄], [C2OCpy][Tf₂N] and [C10py][Tf₂N]. For binary mixtures, the CPA EoS coupled to Lorentz–Berthelot (LB) and Huron–Vidal (HV) mixing rules were used to correlate the solubility of CO₂ in pyridinium-based ionic liquids. For comparison, the Soave–Redlich–Kwong (SRK) EoS with HV mixture rule was also used. The global average absolute deviation for CPA–LB was 4.28 % and 4.43 % for CPA–HV using scheme 1A, and 4.82 % for CPA–LB, 5.08 % for CPA–HV, and 6.49 % for SRK–HV employing scheme 2B. Therefore, the results shown that the accuracy of CPA–LB model (with 1A scheme) is slightly better than the CPA–LB/HV and SRK–HV approaches (with 2B scheme).

Keywords

CPA EoS, pyridinium-based ionic liquids, CO₂, Solubility.

Autor primário: Sr. FRIAS MARCORI, Renan (Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo)

Co-autor: Prof. FOLLEGATTI ROMERO, Luis Alberto (Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo)

Apresentador: Prof. FOLLEGATTI ROMERO, Luis Alberto (Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo)

Classificação da Trilha: 02 - Theory and Modeling; 07 - Education in Thermodynamics

Submetido por Prof. FOLLEGATTI ROMERO, Luis Alberto em sábado, 16 de abril de 2022

May 11, 2022

Página 1

Figura 165 - Certificado de Participação no CBTermo



Fonte: O autor.