



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

**Centro de Tecnologia e Ciências**

**Instituto de Química**

**Marlon Loreno de Carvalho**

**Parametrização da Equação de Estado PC-SAFT para o Cálculo de  
Propriedades Termofísicas e solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos  
Iônicos**

**Rio de Janeiro**

**2023**

Marlon Loreno de Carvalho

**Parametrização da Equação de Estado PC-SAFT para o Cálculo de Propriedades Termofísicas e Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos**

Tese apresentada como requisito parcial para o título de Doutor ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fundamentos da Engenharia Química e Engenharia de Processos

Orientador: Prof. Dr. Marcio Luis Lyra Paredes

Coorientadores: Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi e Silva

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

V977 Carvalho, Marlon Loreno de.

Parametrização da Equação de Estado PC-SAFT para o Cálculo de Propriedades Termofísicas e Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos. - 2023

155 f.

Orientador (a): Marcio Luis Lyra Paredes  
Coorientador (a): Rodrigo Azevedo dos Reis  
Silvana Mattedi e Silva

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Líquidos iônicos – Teses. 2. Solubilidade – Teses. 3. Carvão ativado – Teses. I. Langone, Marta Antunes Pereira. II. Sant'Ana, Gizele Cardoso Fontes. III. Gonçalves, Marcia Monteiro Machado. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 544.016.4

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura



Documento assinado digitalmente  
MARLON LORENO DE CARVALHO  
Data: 28/03/2025 21:58:51-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Data

Marlon Loreno de Carvalho

**Parametrização da Equação de Estado PC-SAFT para o Cálculo de Propriedades Termofísicas e Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos**

Tese apresentada como requisito parcial para o título de Doutor ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fundamentos da Engenharia Química e Engenharia de Processos

Aprovado em 06 de Abril de 2023.

Orientadores:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcio Luis Lyra Paredes  
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente  
 **MARCIO LUIS LYRA PAREDES**  
Data: 21/03/2025 13:37:54-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis  
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente  
 **RODRIGO AZEVEDO DOS REIS**  
Data: 20/03/2024 08:58:48-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Mattedi e Silva  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente  
 **SILVANA MATTEDI E SILVA**  
Data: 19/03/2024 10:04:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Banca Examinadora:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Castier  
TAMU at Qatar & Universidad Paraguayo Alemana

Documento assinado digitalmente  
 **MARCELO CASTIER**  
Data: 27/03/2024 17:05:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Bettio Staudt  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Documento assinado digitalmente  
 **PAULA BETTIO STAUDT**  
Data: 27/03/2024 19:56:51-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pedro Henrique Rodrigues Alijó  
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente  
 **PEDRO HENRIQUE RODRIGUES ALIJO**  
Data: 27/03/2024 22:09:54-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nathalia Salles Vernin Barbosa  
Faculdade de Engenharia – UERJ

Documento assinado digitalmente  
 **NATHALIA SALLES VERNIN GAUDIOSO**  
Data: 28/03/2024 09:53:18-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. André Luis Alberton  
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente  
 **ANDRE LUIS ALBERTON**  
Data: 28/03/2024 13:08:48-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Rio de Janeiro

2023

## AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por estar comigo tanto nos momentos mais turbulentos (e que quase me fizeram desistir), como nos momentos de alegrias e conquistas.

Aos meus pais Ana Luiza e Eriosvaldo, pelas orações, pelo incessante apoio em todas as decisões tomadas por mim ao longo destes anos, e por todo carinho e incentivo. Muitas vezes vocês abdicaram de si em prol de mim, e hoje estes frutos estão sendo colhidos.

Aos colegas do PPGEQ por todo acolhimento desde quando ingressei na UERJ, pelas resenhas e pelas reuniões sempre regadas a muita alegria e acompanhadas de uma cerveja bem gelada (muitas, por sinal).

A amiga Patrícia Marques, pela parceria nos primeiros anos de PPGEQ, por me hospedar em sua casa nas maratonas de provas e trabalhos regadas a lasanha de panqueca e doces durante o período do Mestrado, e por toda a paciência que teve comigo desde a Graduação.

A Elcy e José Antônio, por me acolherem em sua casa por muitas noites e finais de semana. Sem dúvidas o carinho e o apoio concedido por vocês foram muito importantes para meu êxito no Mestrado e continuidade no Doutorado.

A Felipe Souza, por sempre me incentivar a seguir em frente, sair da zona de conforto e acreditar no meu potencial. Agradeço também pela amizade e por todo apoio concedido nas noites nebulosas e nos dias de incerteza.

A Bruna Jerdy, por me apoiar em momentos importantes de transição, rezando por mim e me incentivando a seguir em frente, sempre vibrando com minhas conquistas.

A Vanessa Driusso, por me apoiar nos momentos mais críticos dos últimos anos, por rezar por mim e por me incentivar. Sua admiração e seus elogios se tornaram um combustível importante para que eu continuasse minha caminhada em prol da realização dos meus objetivos.

Aos meus amigos do Movimento de Parada Jovem, por intercederem por mim durante estes anos, por estarem comigo nos momentos mais difíceis em

que nada mais fazia sentido, e por todo incentivo para seguir em frente, vencer todas as barreiras e atingir esta grande conquista.

Aos meus grandes amigos e fiéis escudeiros, Monica Rosas, Valter Junior e Rita Beraldo, por estarem presentes nos últimos seis anos, por vibrarem com cada conquista minha, e por chorarem comigo nos momentos de aperto. Esta conquista precisa ser dividida com vocês.

A Lucio Junior e Marcos Melo, por me acompanharem ao longo dos últimos três anos chorando o meu choro, e sorrindo meu sorriso. Obrigado por me acompanharem nesta trajetória me incentivando e vibrando nas lutas e conquistas.

Ao meu grande mestre, Professor Dr. Marcio Paredes, por me acolher no PPGEQ em 2015, por todos os ensinamentos transmitidos ao longo destes oito anos, sendo um grande amigo, conselheiro e entusiasta dessa minha jornada. Se hoje me torno Doutor, você possui uma parcela muito grande nesta conquista. Obrigado por nunca desistir de mim.

A Fernando Freitas, meu Terapeuta, que me acompanha nos últimos três anos, e que me ajudou a enxergar a vida por uma outra ótica, me ajudando a buscar respostas para questões não respondidas tanto no passado quanto no presente, e que me guiou no caminho da obtenção do êxito.

Aos Professores Rodrigo Azevedo e Silvana Mattedi, pela orientação concedida, pela paciência e compreensão em todos os momentos, e por me ajudarem a me desenvolver e buscar novos desafios.

À FAPERJ pelo apoio financeiro concedido durante os primeiros anos do meu Doutorado.

## RESUMO

LORENO, M. *Parametrização da Equação de Estado PC-SAFT para o Cálculo de Propriedades Termofísicas e Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos*. 2023. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

No presente trabalho, foram realizadas modelagens utilizando a PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*) em suas versões completa e simplificada, e avaliando a influência de seus termos no cálculo da solubilidade. A equação de estado foi utilizada para descrever as propriedades termofísicas de LIs, prever a solubilidade de gases, e comparar os resultados obtidos com dados experimentais presentes na literatura. O presente trabalho estende a metodologia proposta por Loreno (2017), na qual os parâmetros do modelo, incluindo os parâmetros associativos, foram estimados para o LI base utilizando dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica como parâmetros de entrada, e aplicando o esquema de associação 2B. Esta estratégia foi comparada com aquela que utiliza dados de massa específica em diferentes temperaturas e pressões. Também foi realizada a análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo por meio da avaliação da região de confiança paramétrica. Adicionalmente, analisou-se a influência das diferenças em densidade experimental, coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isotérmica no desempenho dos modelos. Para LIs da família do imidazólio, a estratégia 1 (que utiliza dados de densidade e velocidade do som em pressão atmosférica) apresentou os melhores resultados. O estudo foi estendido para os LIs das famílias de metilpiridínio, metilpirrolidínio e piridínio utilizando a estratégia 1. A modelagem proposta foi capaz de descrever propriedades termofísicas e dados de solubilidade de CO<sub>2</sub> nestes LIs com boa acurácia, dispensando a utilização de parâmetros binários, e sendo compatíveis com métodos de CG. Também foi realizada a análise da predição da solubilidade de metano em LIs da família do imidazólio. O modelo foi capaz de descrever a concavidade das curvas de solubilidade, assim como a ordem de grandeza da solubilidade de metano. Os desvios obtidos para a solubilidade de CH<sub>4</sub> são consideráveis. Entretanto, espera-se que a seletividade não seja tão diferente da seletividade ideal, e que tais desvios não influenciem significativamente a seletividade. Sendo assim, conclui-se que o modelo desenvolvido pelo presente trabalho pode ser utilizado no contexto de remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas.

Palavras-chave: líquidos iônicos; contribuição de grupos; absorção; SAFT; estimação de parâmetros; sensibilidade paramétrica.

## ABSTRACT

LORENO, M. *PC-SAFT Equation Parameterization for the Calculation of Thermophysical Properties and Solubility of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids*. 2023. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In this work, modeling was carried out using PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory) in its complete and simplified versions, and evaluating the influence of its terms on the solubility calculation. The equation of state was used to describe the thermophysical properties of ILs, predict the solubility of gases, and compare the results obtained with experimental data in the literature. This work extends the methodology proposed by Loreno (2017), in which the model parameters, including the associative parameters, were estimated for the “IL core” using specific mass and sound speed data at atmospheric pressure as input parameters, and applying the 2B association scheme. This strategy was compared with that using specific mass data at different temperatures and pressures. A sensitivity analysis of the model parameters was also carried out by evaluating the parametric confidence region. In addition, the influence of differences in experimental density, thermal expansion coefficient and isothermal compressibility on model performance was analyzed. For imidazolium IL families, strategy 1 (which uses density and sound speed data at atmospheric pressure) showed the best results. The study was extended to ILs from methylpyridinium, methylpyrrolidinium and pyridinium families using strategy 1. The proposed modeling was able to describe thermophysical properties and CO<sub>2</sub> solubility data in these ILs with good accuracy, dispensing with the use of binary parameters, and being compatible with GC methods. Predictions of methane solubility in imidazolium family ILs were also analyzed. The model was able to describe the concavity of the solubility curves, as well as the order of magnitude of methane solubility. The deviations obtained for CH<sub>4</sub> solubility are considerable. However, it is expected that the selectivity will not be so different from the ideal selectivity, and that these deviations will not significantly influence the selectivity. It can therefore be concluded that the model developed in this work can be used in the context of removing CO<sub>2</sub> from gas streams.

Keywords: ionic liquids; group contribution; absorption; SAFT; parameter estimation; parametric sensibility.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de síntese de um Líquido iônico prótico.....	26
Figura 2 - Representação de LIs apróticos .....	27
Figura 3 - Esquemas de associação para LIs apróticos.....	44
Figura 4 - Esboço de um Líquido iônico genérico.....	48
Figura 5 - Esboço do LI base da família [m-2HEAR].....	49
Figura 6 - Representação esquemática dos cátions e ânions dos LIs estudados no presente trabalho .....	53
Figura 7 - Representação da elipse de confiança paramétrica .....	64
Figura 8 - Representação do algoritmo de identificabilidade paramétrica.....	65
Figura 9 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ] com a sPC-SAFT utilizando o esquema de associação 2B a 323.15 K.....	69
Figura 10 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ] com a sPC-SAFT utilizando diferentes esquemas de associação a 323.15 K.....	70
Figura 11 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ] com a sPC-SAFT utilizando a estratégia 2 e avaliando a influência do termo polar a 323.15 K (eq. 23).....	70
Figura 12 - Massa específica de [C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ] em diferentes temperaturas e pressões.....	74
Figura 13 - Massa específica de [C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ] em diferentes temperaturas e pressões.....	75
Figura 14 - Massa específica de [C <sub>n</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas e pressões.....	75
Figura 15 - Regiões de confiança para [C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ].....	77
Figura 16 - Regiões de confiança para [C <sub>n</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ].....	78
Figura 17 - Regiões de confiança para [C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ].....	79
Figura 18 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em LIs utilizando a GC-sPC-SAFT .....	81
Figura 19 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ] em 333.15 K.....	87
Figura 20 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ] em 333.15 K.....	87
Figura 21 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ] em 333.15 K.....	88
Figura 22 - Solubilidade de CH <sub>4</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ] em 298.15 K.....	89
Figura 23 - Solubilidade de CH <sub>4</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ] em 313.15 K.....	90
Figura 24 - Solubilidade de CH <sub>4</sub> em [C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ] em 373.25 K.....	90

Figura 25 - Solubilidades de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	91
Figura 26 - Solubilidades de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	92
Figura 27 - Solubilidades de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em [C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	92
Figura 28 - Propriedades termofísicas de [C <sub>n</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas e pressão atmosférica	94
Figura 29 - Propriedades termofísicas de [C <sub>n</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas e pressão atmosférica	95
Figura 30 - Propriedades termofísicas de [C <sub>n</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas e pressão atmosférica	95
Figura 31 - Massa específica de [C <sub>n</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas e pressões	96
Figura 32 - Massa específica de [C <sub>n</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas e pressões	97
Figura 33 - Região de confiança paramétrica de $m\sigma^3$ em função de $m$ para [C <sub>n</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	98
Figura 34 - Região de confiança paramétrica de $m\epsilon/k$ em função de $m$ para [C <sub>n</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	98
Figura 35 - Região de confiança paramétrica de $m\epsilon/k$ em função de $m\sigma^3$ para [C <sub>n</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	99
Figura 36 - Regiões de confiança para [C <sub>n</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	100
Figura 37 - Regiões de confiança para [C <sub>n</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	101
Figura 38 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>3</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas	103
Figura 39 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas	103
Figura 40 - Solubilidade de CO <sub>2</sub> em [C <sub>4</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as versões original e simplificada da PC-SAFT	41
Tabela 2 - Esquemas de associação comuns em fluidos associativos .....	43
Tabela 3 - Características dos principais esquemas associativos.....	44
Tabela 4 - Nomes e abreviações das famílias de LIs estudadas no presente trabalho. ....	53
Tabela 5 - Estratégias utilizadas na modelagem de LIs puros com a sPC-SAFT .....	57
Tabela 6 - Seleção das propriedades termofísicas utilizadas no ajuste de dados experimentais de LIs puros com a sPC-SAFT.....	58
Tabela 7 - Dados experimentais utilizados na parametrização de LIs apróticos utilizando dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica.....	60
Tabela 8 - Dados experimentais utilizados na parametrização de LIs apróticos utilizando apenas dados de massa específica em pressão atmosférica e altas pressões.....	61
Tabela 9 - Dados experimentais de solubilidade de CO <sub>2</sub> em LIs em uma ampla faixa de temperatura e pressão.....	62
Tabela 10 - Estratégias de ilustração da região de confiança dos parâmetros da PC-SAFT utilizadas pelo presente trabalho .....	66
Tabela 11 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT para o LI base utilizando a estratégia 2, dados de massa específica em pressão atmosférica e elevada pressão, e com o esquema de associação 2B.....	73
Tabela 12 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela PC-SAFT no presente trabalho, comparando com a literatura .....	73
Tabela 13 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela abordagem em pressão atmosférica com aqueles obtidos nessa etapa do trabalho para a família [C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ].....	76
Tabela 14 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela abordagem em pressão atmosférica com aqueles obtidos nessa etapa do trabalho para a família [C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ].....	76

Tabela 15 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela abordagem em pressão atmosférica com aqueles obtidos nessa etapa do trabalho para a família $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ .....	76
Tabela 16 - Diferenças entre as massas específicas experimentais de LIs da família $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ a pressão de 0,1 MPa .....	83
Tabela 17 - Variações entre as massas específicas experimentais de LIs da família $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ a pressão de 0,1 MPa .....	83
Tabela 18 - Coeficiente de expansão térmica médio ( $\text{K}^{-1}$ ) a 0,1 MPa obtido a partir dos dados de entrada das estratégias 1 e 2 .....	84
Tabela 19 - Compressibilidades isotérmicas ( $\text{MPa}^{-1}$ ) a 0.1 MPa obtidas a partir dos dados de entrada das estratégias 1 e 2.....	85
Tabela 20 - Parâmetros da PC-SAFT obtidos para $\text{CH}_4$ .....	88
Tabela 21 - Dados experimentais de solubilidade $\text{CH}_4$ em LIs da família do imidazólio .....	89
Tabela 22 - Desvios médios quadráticos entre dados experimentais e os valores calculados com a GC-PC-SAFT e a GC-sPC-SAFT .....	91
Tabela 23 - Desvio médio quadrático relativo em fração molar de $\text{CH}_4$ em diferentes temperaturas .....	93
Tabela 24 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B para o LI base utilizando a estratégia 2 da Tabela 5 (dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica).....	94
Tabela 25 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B utilizando a estratégia 2 da Tabela 5 (dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica) .....	94
Tabela 26 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B para o LI base utilizando a estratégia 2 da Tabela 6 (dados de massa específica em pressão atmosférica e alta pressão).....	96
Tabela 27 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B utilizando a estratégia 2 da Tabela 6 (dados de massa específica em pressão atmosférica e alta pressão) .....	96
Tabela 28 - Desvios médios quadráticos de pressão de equilíbrio de $\text{CO}_2$ entre os dados experimentais e os valores calculados com a GC-PC-SAFT .....	104

## LISTA DE SÍMBOLOS

$f$  - Fugacidade

$n_c$  – Número de componentes da mistura

$y_i$  – Fração molar do componente  $i$  na fase vapor

$\hat{\phi}$  - Coeficiente de fugacidade

$x_i$  – Fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$a^{hs}$  – Contribuição do termo de esfera rígida para a Energia de Helmholtz Residual

$a^{hc}$  – Contribuição do termo de cadeia rígida para a Energia de Helmholtz Residual

$a^{disp}$  – Contribuição do termo dispersivo para a Energia de Helmholtz Residual

$a^{assoc}$  – Contribuição do termo associativo para a Energia de Helmholtz Residual

$a^{polar}$  – Contribuição do termo polar para a Energia de Helmholtz Residual

$a^{ion}$  – Contribuição do termo iônico para a Livre de Helmholtz Residual

$Z$  – Fator de compressibilidade

$\beta_T$  - Compressibilidade isotérmica

$\beta_S$  - Compressibilidade isentrópica

$\alpha$  – Coeficiente de expansão térmica

$u$  – Velocidade do som

$\eta$  - Massa específica de empacotamento

$C_p^{res}$  – Capacidade calorífica residual à pressão constante

$C_V^{res}$  – Capacidade calorífica residual à volume constante

$C_p^{id}$  – Capacidade calorífica de gás ideal à pressão constante

$P$  – Pressão

$R$  – Constante de Gás Ideal

$T$  – Temperatura

$k$  – Constante de Boltzmann

$N_a$  – Número de Avogadro

$\rho$  – Massa específica

$M$  – Massa molar

$m$  – Número de segmentos

$d$  – Diâmetro do segmento

$\varepsilon$  – Energia de interação do segmento

$K^{HB}$  – Volume associativo

$\varepsilon^{HB}/k_B$  – Energia associativa

$g$  – Função de distribuição radial de Lennard-Jones

$M_i$  – Número de sítios associativos da molécula

$X^{Ai}$  – Fração de sítios da molécula  $i$  não associados ao sítio  $A$

$a_2^{polar}$  - Perturbação de segunda ordem do termo polar

$a_3^{polar}$  - Perturbação de terceira ordem do termo polar

$F_{OBJ}$  – Função objetivo

$DMQR$  – Desvio médio quadrático relativo

$\delta$  – Incerteza combinada dos dados experimentais

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
<b>1.1 Líquidos Iônicos</b> .....	26
<b>1.2 Equilíbrio de Fases</b> .....	31
<b>1.3 Equações de Estado Aplicadas a Líquidos Iônicos</b> .....	32
<b>1.4 Equações SAFT (<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>)</b> .....	34
1.4.1 <u>PC-SAFT</u> .....	39
1.4.1.1 Termo Associativo da PC-SAFT .....	43
1.4.1.2 Métodos de Contribuição de Grupos .....	45
1.4.1.3 Proposta de Modelagem da PC-SAFT .....	46
<b>1.5 Considerações Parciais</b> .....	50
<b>2 METODOLOGIA</b> .....	52
<b>2.1 Líquidos Iônicos Estudados</b> .....	53
<b>2.2 Modelagem Termodinâmica</b> .....	54
2.2.1 <u>Estratégias Utilizadas na Estimação de Parâmetros</u> .....	56
<b>2.3 Parametrização utilizando Massa Específica de Lis Puros em Alta Pressão</b> .....	58
2.3.1 <u>Análise Paramétrica</u> .....	63
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	68
<b>3.1 Refinamento da Estratégia de Parametrização utilizando Dados Experimentais em Pressão Atmosférica.</b> .....	68
<b>3.2 Comparação entre as Estratégias de Pressão Atmosférica e Alta Pressão</b> .....	71
3.2.1 <u>Avaliação da Estimação em Alta Pressão</u> .....	72
3.2.2 <u>Predição da Solubilidade de CO<sub>2</sub> utilizando a GC-sPC-SAFT</u> .....	80
3.2.3 <u>Análise da Diferenças dos Parâmetros de Entrada</u> .....	82
3.2.3.1 Comparação entre as Massas Específicas de Lis a 0,1 MPa .....	82
3.2.3.2 Comparação entre os Coeficientes de Expansão Térmica e as Compressibilidades Isotérmicas de Lis a 0.1 MPa .....	84
<b>3.3 Avaliação da Utilização da GC-sPC-SAFT e da GC-PC-SAFT para a Predição da Solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em imidazólios</b> .....	86

<b>3.4 Extensão da metodologia para líquidos iônicos apróticos contendo outros cátions e avaliação da utilização da GC-PC-SAFT .....</b>	<b>93</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>105</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>108</b>
<b>APÊNDICE A - Predicting the solubility of carbon dioxide or methane in imidazolium-based ionic liquids with GC-sPC-SAFT Equation of State.....</b>	<b>125</b>
<b>APÊNDICE B – Comparação entre as estratégias de pressão atmosférica e alta pressão (Resultados Complementares) .....</b>	<b>155</b>

## INTRODUÇÃO

Correntes gasosas oriundas de processos industriais e responsáveis pela emissão de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), têm sido apontadas como agentes intensificadores do efeito estufa e do aquecimento global (Altamash *et al.*, 2017; Nematollahi; Carvalho, 2019; Mesbah *et al.*, 2019; Jeffry *et al.*, 2021). Dentre as fontes combustíveis com menor impacto ambiental, destaca-se o gás natural (GN), de origem fóssil, e o biogás, oriundo de fontes renováveis. Em ambos os casos, o componente principal é o metano ( $\text{CH}_4$ ), mas sua produção inclui a contaminação por níveis elevados de gases ácidos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ). Deste modo, a separação de  $\text{CO}_2$  pré-queima é fundamental, evitando problemas tais como a diminuição do poder de queima do gás combustível e a corrosão de tubulações, quando associados à umidade da corrente.

O GN oriundo de campos de exploração de petróleo apresenta quantidades baixas de  $\text{CO}_2$  (inferior a 10 % em volume), enquanto correntes provenientes das camadas do pré-sal têm apresentado altos teores de  $\text{CO}_2$  (superiores a 25 % em volume). O biogás apresenta também elevados teores de  $\text{CO}_2$ , e que giram em torno de 35 a 45 % (Balat; Balat, 2009).

Alternativas que vêm se destacando na remoção dos gases ácidos de correntes de gás natural ou biogás incluem líquidos iônicos (LIs) entre os agentes mássicos de separação, seja como solventes em processos de absorção ou como modificadores de membranas (sejam em membranas líquidas suportadas ou incorporados em membranas de matriz mista) ou ainda encapsulados em sólidos adsorventes (Leung *et al.*, 2014; Dai *et al.*, 2016; Alcantara *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022). Agentes mássicos de separação envolvendo líquidos iônicos (LIs) vêm crescendo devido às suas características únicas, como baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica (Alcantara *et al.*, 2018). Algumas destas características são explicadas devido à mistura bem balanceada de interações intermoleculares de dispersão e Coulomb, e que podem ser ajustadas em função das combinações de diferentes cátions e ânions (Fumino; Wulf; Ludwig, 2009).

Os processos de separação de gases envolvem, em geral, mecanismos baseados na a solubilidade e na transferência de massa dos gases no meio

formado pelo agente de separação mássico. Por esta razão, estudos termodinâmicos envolvendo a solubilidade de gases tanto em líquidos iônicos como em outros solventes tradicionais têm impulsionado diversas buscas por equações de estado (EOS) que possibilitem cálculos confiáveis de equilíbrio líquido-vapor (ELV) em sistemas complexos (grandes assimetrias de tamanho de cadeia e fortes interações intermoleculares).

As equações de estado da família SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), baseadas em conceitos da mecânica estatística (Wertheim, 1984a-b; Wertheim, 1986a-b; Chapman *et al.*, 1989 - 1990), são capazes de descrever o equilíbrio de fases em fluidos complexos e suas misturas (Borhani *et al.*, 2020). Nestas equações, são consideradas contribuições de não idealidade que envolvem repulsão e atração dispersiva molecular em cadeias polissegmentadas, associação, e interações polares como uma soma de contribuições microscópicas individuais para a energia livre residual de Helmholtz.

A PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*), desenvolvida por Gross e Sadowski (2001), inclui a formação de cadeias de esferas rígidas, as interações dispersivas entre estas cadeias, e os efeitos associativos. A versão simplificada da PC-SAFT (sPC-SAFT), desenvolvida por Von Solms *et al.* (2003), difere da versão completa apenas nas contribuições de esferas rígidas e cadeia. Considera-se que todos os segmentos da mistura possuem o mesmo diâmetro médio. O termo polar presente nas versões PC-PSAFT (Karakatsani; Economou, 2006) e truncado PC-PSAFT (Karakatsani, Kontogeorgis; Economou, 2006) incluem os efeitos das interações dipolo e quadrupolo no modelo, podendo considerar as interações dipolares do IL e aquelas envolvendo o momento de quadrupolo do CO<sub>2</sub> na interação entre IL e CO<sub>2</sub>. Toda nova proposta de parametrização envolvendo esta família de modelos SAFT deveria avaliar qual versão melhor se adequa à estratégia pretendida para um dado sistema.

A PC-SAFT em suas duas versões também pode ser combinada com métodos de contribuição de grupos (CG), tornando-se uma ferramenta preditiva. Este é um importante aspecto no contexto da modelagem termodinâmica envolvendo LIs, dado que uma das suas vantagens na aplicação em processos de separação é que estes LIs podem ser sintetizados

com diferentes estruturas moleculares de acordo com a propriedade requerida (Tamouza *et al.*, 2004; Tihic *et al.*, 2008).

Huang e Radosz (1990) definiram diversos esquemas de associação para representar propriedades de moléculas associadas utilizando Equações de Estado do tipo SAFT. Estes esquemas consideraram que tais moléculas possuem sítios de associação, cada qual interagindo com os sítios de outras moléculas. A contribuição associativa é calculada em função da fração de sítios não associados, e as expressões dependem do número e do tipo de sítios presentes nas moléculas. Os principais esquemas de associação são: 1A, 2B, 3B e 4C. A diferença entre estes esquemas é o número de sítios doadores e receptores de elétrons (Huang; Radosz, 1990). Outra diferença entre os esquemas A, B e C consiste na interação de sítios do mesmo tipo (acceptor ou doador), o que não é permitido em todos os casos (Huang; Radosz, 1990). Os LIs também podem associar-se entre si, sendo representados com diferentes esquemas. Os esquemas 1A, 2B e 3B foram aplicados para diferentes famílias de LIs (Andreu; Vega, 2007, 2008). Uma vez que os parâmetros associativos aparecem em diferentes estruturas funcionais para cada esquema de associação, um estudo envolvendo uma nova estratégia de parametrização de equações da família PC-SAFT deverá incluir uma etapa de avaliação do esquema de associação que melhor se adequa ao sistema que se deseja modelar.

A literatura apresenta uma grande variedade de trabalhos que calculam a solubilidade de CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> em LIs. Para LIs baseados em imidazólio, tPC-SAFT (Kroon *et al.*, 2006), Soft-SAFT (Andreu; Vega, 2007, 2008) e PC-SAFT (Chen; Mutelet; Jaubert, 2012) foram aplicados. Em todos esses trabalhos, os parâmetros do modelo foram ajustados utilizando apenas dados experimentais de massa específica de LIs puros em diferentes temperaturas. Para uma mesma série homóloga, os parâmetros não associativos dos LIs foram estendidos como uma função linear da sua massa molecular. Os LIs também foram considerados como fluidos associativos e não associativos, mas com resultados ruins ao desconsiderar a associação (Chen; Mutelet; Jaubert, 2012). Nesses trabalhos, a solubilidade de CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> só é bem correlacionada quando um parâmetro de interação binária é incluído no ajuste aos dados experimentais. A literatura ainda busca uma estratégia totalmente preditiva

para o cálculo acurado de solubilidade de gases em LIs. Algumas versões da PC-SAFT têm surgindo nos últimos 10 anos se apresentam como alternativas promissoras para o cálculo a solubilidade do CO<sub>2</sub> em LIs, como, por exemplo, a e-PC-SAFT (Ji; Held; Sadowski, 2012; Nann *et al.*, 2013; Passos *et al.*, 2014), mas que envolvem uma abordagem física e matematicamente complexa para aplicações em modelagem de processos de separação.

Ribeiro *et al.* (2018) estudaram sistemas de ácido acético com diferentes esquemas de associação utilizando sPC-SAFT, e incluíram a velocidade do som e outras propriedades termofísicas no procedimento de estimativa dos parâmetros da sPC-SAFT. Concluiu-se que os desvios na velocidade do som são maiores quando esta propriedade não é incluída na estimativa dos parâmetros. A velocidade do som se mostra importante na parametrização das equações de estado por estar relacionada com a compressibilidade isentrópica e a massa específica, e assim com a compressibilidade isotérmica, que são essenciais para o projeto e a otimização de diversos processos industriais (Wu *et al.*, 2004). Além disso, esta propriedade pode ser determinada experimentalmente com alta precisão em uma ampla faixa de temperatura e pressão.

Neste contexto, Loreno (2017) propôs uma nova metodologia de parametrização para famílias de LIs utilizando a GC-sPC-SAFT (*Group Contribution Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*). Nesta nova abordagem, as premissas sobre a transferência de parâmetros associativos para LIs foram desconsideradas, e métodos de contribuição de grupos (Tihic *et al.*, 2008) foram aplicados. A abordagem consiste em reconhecer uma série homóloga de um tipo de LI (doravante denotado neste trabalho por “família de LI”) por seu núcleo (LI base), composto pelo ânion e pelo segmento do cátion que caracteriza sua série homóloga. Os membros de uma dada família de LIs (série homóloga) diferem-se pelo tamanho do seu radical alquil conectado ao segmento do cátion que compõe seu núcleo.

Ainda nos primeiros esforços desta linha (Loreno, 2017), observou-se que a estratégia de ajuste dos parâmetros da GC-sPC-SAFT deveria incluir em uma mesma função objetivo não somente dados experimentais de massa específica de LIs puros em diferentes temperaturas à pressão atmosférica, mas também de velocidade do som nestas mesmas condições. Nesta etapa, foram

estudados LIs de duas famílias imidazólio: tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$  e hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ . Os esquemas de associação 2B e 4C foram também comparados utilizando a nova estratégia de parametrização. O esquema 4C apresentou os menores desvios em massa específica, enquanto o esquema 2B apresentou os menores desvios em velocidade do som. Finalmente, a GC-sPC-SAFT parametrizada pelas diferentes estratégias analisadas foi avaliada no cálculo preditivo ( $k_{ij} = 0$ ) da solubilidade de  $CO_2$  em LIs da família  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$  e  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  em diferentes temperaturas e pressões. Os resultados desta etapa preliminar confirmaram a eficácia da inclusão dos dados de velocidade do som na parametrização da sPC-SAFT. Ao comparar os esquemas 2B e 4C, notou-se que os melhores resultados para o cálculo da solubilidade foram obtidos pelo esquema 2B, tanto para sPC-SAFT, quanto para sPC-PSAFT, que inclui o termo polar para o  $CO_2$ . A inclusão deste termo não trouxe ganhos na capacidade preditiva do modelo.

Assim como proposto nesta etapa preliminar, o presente trabalho tem como principal objetivo propor uma estratégia de parametrização adequada para a PC-PSAFT ou para a sua versão simplificada (sPC-PSAFT), visando o cálculo preditivo da solubilidade de gases em líquidos iônicos em diferentes condições de temperatura e pressão. Para tal, pretende-se nesta nova etapa do trabalho contribuir com os seguintes avanços:

1) O trabalho apresentado por Loreno (2017) propôs diferentes estratégias de parametrização, avaliando simultaneamente os efeitos que alteraram o desempenho da sPC-PSAFT. Neste sentido, a primeira contribuição desta tese consiste em aprofundar este estudo preliminar, visando isolar os efeitos de cada modificação e identificar aqueles que são mais promissores. Neste aprofundamento, além das famílias do  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$  e do  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , inclui-se a família do 1-alkil-3-metilimidazólio bistrifluorometilsulfonilimida,  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , um dos mais seletivos para a separação  $CO_2/CH_4$ . Além disso, também foi avaliado o uso do esquema de associação 3B. Esta etapa conta com as seguintes metas:

(a) Fixando o esquema de associação em 2B, avaliar a influência do ajuste simultâneo de dados experimentais de massa específica e

velocidade do som dos LIs puros em diferentes temperaturas à pressão atmosférica, sobre parametrização da sPC-SAFT;

- (b) Comparar o desempenho da sPC-SAFT quando os parâmetros de associação são ajustados juntos aos demais, conforme proposto no item (a), e quando são adotados aqueles obtidos para 1-alcanóis (Andreu; Vega, 2007-2008; Chen; Mutelet; Jaubert, 2012);
- (c) Avaliar se o método de contribuição de grupos de Tihic *et al.* (2008) oferece uma estratégia mais promissora para a obtenção das contribuições dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> no cálculo dos parâmetros não associativos ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon/k$ ) da cadeia alquil dos LIs quando comparada com aquela que utiliza correlações lineares em função da massa molar (Chen; Mutelet; Jaubert, 2012);
- (d) Avaliar a influência do esquema de associação na parametrização do LI. Além dos parâmetros do esquema 2B, serão ajustados também os parâmetros de associação dos esquemas 3B e 4C, utilizando os mesmos dados experimentais de massa específica e velocidade do som de LIs das séries [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] e [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]. Os três esquemas de associação serão avaliados na predição da solubilidade do CO<sub>2</sub> nestes LIs em diferentes condições de temperatura e pressão. Fixando o [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], será desenvolvida uma análise semelhante àquela proposta no item (c) para cada esquema de associação.

2) Nesta tese, também é avaliada uma estratégia adicional para parametrização do LI puro utilizando a sPC-SAFT com esquema de associação 2B. Os parâmetros do modelo são obtidos ajustando dados experimentais de massa específica em diferentes condições de temperatura e pressão. Pretende-se verificar se o efeito de pressão sobre a massa específica dos LIs incorpora aos parâmetros modificações que possam influenciar o desempenho preditivo da sPC-SAFT no cálculo de solubilidade de gases. Esta estratégia de parametrização é comparada àquela analisada no objetivo específico (1a).

3) Propõe-se uma análise de sensibilidade paramétrica visando a obtenção das regiões de confiança para os parâmetros da sPC-SAFT, e utilizando esquema de associação 2B. As regiões são ajustadas por meio de duas diferentes estratégias de parametrização: (i) utilizando dados de massa

específica e velocidade do som dos LIs puros em diferentes temperaturas à pressão atmosférica e (ii) utilizando dados de massa específica dos LIs puros em diferentes temperaturas e pressões.

4) Avalia-se também a influência da utilização das diferentes fontes de dados experimentais analisadas no objetivo específico (3) na obtenção de compressibilidade isotérmica e do coeficiente de expansão térmica, e avaliar o efeito dessa diferença nos parâmetros obtidos com a sPC-SAFT com esquema de associação 2B.

5) Utilizando a estratégia de parametrização consolidada no presente trabalho, comparar o desempenho da sPC-SAFT com sua versão completa (PC-SAFT) no cálculo preditivo de solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em LIs contendo diferentes cátions e ânions, estendendo o trabalho de Loreno (2017) ao incluir a solubilidade de CH<sub>4</sub>.

6) Estender a estratégia de parametrização para outras famílias de LIs, tais como aquelas que combinam os cátions 1 alquil-3-metilpiridínio [C<sub>n</sub>-MPy], 1-alquil-3-metilpirrolidínio [C<sub>n</sub>-MPyr] e alquilpiridínio [C<sub>n</sub>-Py] com o ânion bis(trifluorometanosulfonil)amida [NTf<sub>2</sub>].

O capítulo 1 apresenta a revisão bibliográfica que norteia as discussões realizadas no presente trabalho. O capítulo 2 apresenta a metodologia adotada na modelagem termodinâmica. O capítulo 3 apresenta um panorama geral dos resultados obtidos por meio da utilização da modelagem termodinâmica proposta e detalhada no Capítulo 2. A Seção 3.1 apresenta os resultados obtidos para a abordagem que utiliza dados em pressão atmosférica, enquanto a Seção 3.2 apresenta os resultados obtidos para a abordagem em alta pressão. A Seção 3.3 apresenta a comparação do desempenho do modelo utilizando a sPC-SAFT e sua versão completa (PC-SAFT) na predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> utilizando dados experimentais em pressão atmosférica, ambas adotando o esquema de associação 2B. Na Seção 3.4, são apresentados os resultados obtidos do cálculo de propriedades termofísicas e de solubilidade de CO<sub>2</sub> envolvendo líquidos iônicos com diferentes cátions e o ânion [NTf<sub>2</sub>].

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os fluxos de gás residual industrial, responsáveis pelas emissões antropogênicas de gás carbônico, têm sido reconhecidos cientificamente como o principal fator de desequilíbrio ecológico, levando ao efeito estufa, chuva ácida e aquecimento global (Altamash *et al.*, 2017; Nematollahi *et al.*; 2019; Mesbah *et al.*, 2019). Está bem estabelecido que um aumento na temperatura média da terra acima de 1,5°C em relação aos níveis pré-industriais pode colocar muitas espécies em risco de extinção (Borhani *et al.*, 2020). Alternativas energéticas ambientalmente menos agressivas que outros combustíveis fósseis, tais como o gás natural e o biogás, são usualmente produzidas com teores elevados de CO<sub>2</sub> e, por isso, incluem-se outras preocupações. Antes de sua distribuição e comercialização, é muito importante limitar o teor de CO<sub>2</sub> em até 3 % (em base molar) em gás combustível, visando não só evitar um ambiente inegavelmente corrosivo em gasodutos de transporte, mas também para garantir maior poder calorífico do gás combustível e menor emissão de gases de efeito estufa (Haider *et al.*; 2020).

Dentre as diferentes técnicas de captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustão e de correntes de gás residual de processos, operações unitárias baseadas em agentes de separação de massa (MSA – acrônimo do termo em inglês *Mass Separation Agent*) possuem um papel crucial. Dentre estas operações, estão as colunas de absorção, processo mais utilizado comercialmente, adsorção por oscilação de pressão (PSA), permeação de gás ou outras tecnologias envolvendo membranas emergentes (Ramdin *et al.*, 2012; Calleja *et al.*; 2013). Mesmo que o custo e a complexidade destes processos sejam dependentes de um conjunto mais amplo de variáveis e propriedades (Martinez *et al.*, 2018), o desempenho da captura de CO<sub>2</sub> é limitado principalmente pela extensão de sua sorção, também conhecida como adsorção (determinada sobretudo por fatores termodinâmicos) e sua difusão (associada ao transporte molecular) através do agente de separação de massa.

O caminho de sorção de CO<sub>2</sub> ocorre no material por meio de interações químicas e/ou físicas. A absorção tem sido aplicada com mais frequência desde o século passado, utilizando, em geral, aminas, amônia, soluções

salinas e suas misturas como MSA. Soluções de sais de aminoácidos, as mais aplicadas comercialmente, oferecem a vantagem de uma melhor regeneração devido à sua menor volatilidade em comparação com amina ou solventes cáusticos. Entretanto, sua principal desvantagem consiste em sua elevada massa molecular, o que aumenta os custos de capital do projeto do absorvedor. Além disso, a degradação das aminas é uma grande desvantagem dos processos de purificação e reciclo do MSA (Haider *et al.*, 2020).

Para simular o processo de absorção, modelos de equilíbrio de especiação são necessários uma vez que absorventes químicos reagem com o CO<sub>2</sub> formando ligações covalentes (Babamohammadi *et al.*, 2018; Borhani; Wang, 2019; Calleja *et al.*, 2013). Os balanços de material e carga das reações são resolvidos simultaneamente junto com modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases (Borhani *et al.*, 2020).

Por outro lado, a absorção de CO<sub>2</sub> geralmente obedece ao método de lei de Henry em uma ampla faixa de pressão, onde a solubilidade do gás é diretamente proporcional à sua pressão parcial a uma temperatura constante e pode ser modelado usando apenas cálculos de equilíbrio termodinâmico (Calleja *et al.*, 2013; Borhani *et al.*, 2020). Em qualquer momento, a absorção é impulsionada pelo mecanismo de absorção física. Taxas de recirculação de solvente mais baixas são requeridas quanto maior for a capacidade de absorção de MSA. Além disso, nestas situações, menos energia é necessária ao regenerar MSA. No entanto, os processos que utilizam solventes tradicionais (Ex: éter dimetílico de polietilenoglicóis, metanol, carbonato de propileno e NMP) exigem níveis mais altos de pressão, assim como maior capital e custos de operação para atingir a meta de separação (Borhani *et al.*, 2019).

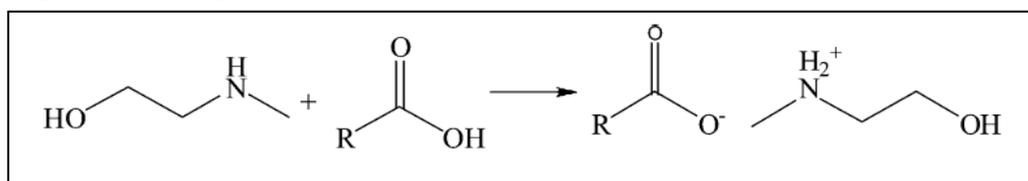
Neste Contexto, alguns líquidos iônicos (LIs) surgiram nas últimas décadas como um MSA de baixo impacto ambiental no contexto de absorção, alternativos às alcanolaminas, e com uma ampla variedade de propriedades físico-químicas (Huang, 2012; Borhani *et al.*, 2019; Ferreira *et al.*, 2019; Babamohammadi *et al.*, 2017; Haider *et al.*, 2020).

## 1.1 Líquidos Iônicos

Líquidos Iônicos (LIs) são sais orgânicos ou mistos que, devido ao efeito estérico entre cátion e ânion, são líquidos estáveis à temperatura ambiente. Os LIs apresentam-se como materiais promissores para utilização em escala industrial, sobretudo nos processos de separação, pois possuem vantagens interessantes em relação aos compostos tradicionalmente utilizados na indústria, tais como: baixa pressão de vapor comparada aos solventes industriais, alta estabilidade elétrica e térmica. Além disso, estão disponíveis em uma ampla variedade de compostos (Vega *et al.*, 2010; Fabre; Murshed, 2021).

Os LIs podem ser classificados como próticos ou apróticos. LIs próticos, ou sais de Brønsted, são obtidos através da transferência de prótons de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted. Estes LIs geralmente são baseados em cátions etilamônio (Alvarez *et al.*, 2010). O mecanismo de síntese destes líquidos é representado na Figura 1.

Figura 1 - Reação de síntese de um líquido iônico prótico



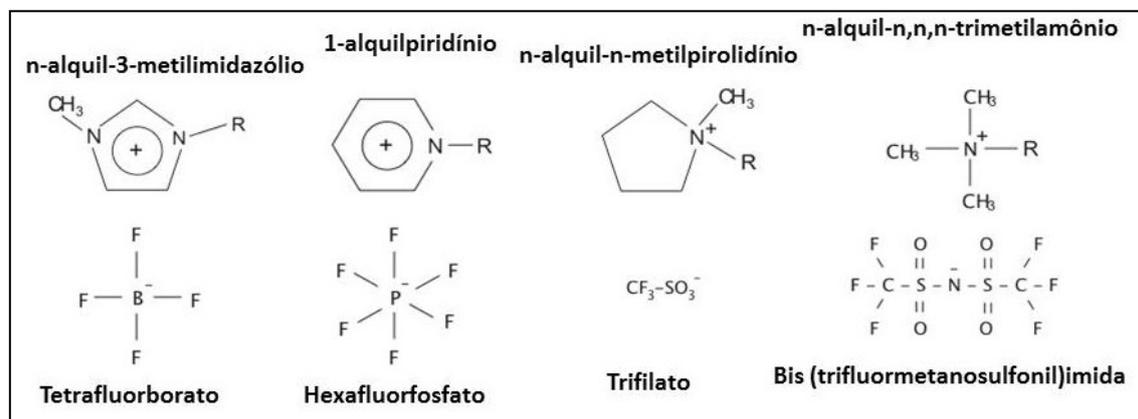
Fonte: Alvarez *et al.*, 2010.

Os LIs apróticos são formados a partir da combinação de ácidos e bases de Lewis e têm sido considerados como solventes ambientalmente menos nocivos devido à baixa volatilidade, baixa corrosividade e não inflamabilidade e alta estabilidade térmica (degradam em geral a temperaturas > 200 °C). Além disso, são solventes recuperados com baixo consumo de energia (Randim *et al.*, 2012; Calleja *et al.*, 2013; Altamash *et al.*, 2017; Brandl *et al.*, 2018; Haider *et al.*, 2020).

Líquidos iônicos apróticos geralmente possuem cátions formados por íons alquilimidazólio, alquilpiridínio, e amônio, enquanto seus ânions mais comuns são: tetrafluorborato, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, tiocianato, [SCN]<sup>-</sup>,

bistrifluormetilsulfonilimida,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ; dicianamida,  $[\text{DCA}]^-$ ; cloreto,  $[\text{Cl}]^-$ ; brometo,  $[\text{Br}]^-$ ; iodeto,  $[\text{I}]^-$ , entre outros (Chen; Mutelet; Jaubert, 2012). A grande diversidade de cátions e ânions permite a combinação de modo a obter-se solventes ótimos para diferentes aplicações industriais conferindo grande versatilidade. A Figura 2 apresenta, de maneira resumida, os cátions e ânions comuns em LIs apróticos.

Figura 2 - Representação de LIs apróticos



Adaptado de: Martinelli, 2013.

Os LIs vêm ganhando espaço no contexto da química verde, pois apresentam baixa volatilidade, e alguns possuem alta capacidade de solubilizar alguns gases, como  $\text{CO}_2$ , que é considerado um agente intensificador do efeito estufa. Estas características têm impulsionado a utilização de LIs em processos de captura de  $\text{CO}_2$  como, por exemplo, separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  da corrente de GN oriunda do biogás, que é sustentável, através da utilização de membranas de matriz mista e membranas líquidas suportadas com LIs.

Além disso, a literatura apresenta grande quantidade de dados experimentais de propriedades termofísicas e solubilidade de gases em LIs em amplas faixas de temperatura e pressão (Kroon *et al.*, 2005; Constantini *et al.*, 2005; Gutkowski *et al.*, 2006; Kamps *et al.*, 2003; Shin *et al.*, 2008). Os dados experimentais são informações cruciais no ajuste de modelos termodinâmicos utilizados para descrever processos de separação.

LIs à base de imidazólio têm sido amplamente testados como materiais promissores para captura de  $\text{CO}_2$ , em especial por terem sido os primeiros a serem estudados e terem boa estabilidade química (Bara *et al.*, 2009-2010;

Karadas *et al.*, 2010, Calleja *et al.*, 2013). Como consequência, há uma grande disponibilidade de dados experimentais de propriedades termofísicas e solubilidade de gases envolvendo diferentes compostos desta família de LIs em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Por exemplo, a solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs da família do imidazólio, [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] e [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>], foi calculada pela equação de estado SOFT-SAFT (Vega *et al.*, 2007). O trabalho de Chen, Mutelet e Jaubert (2012) apresenta um estudo envolvendo 12 famílias de LIs, que utiliza a PC-SAFT. Em todos estes trabalhos, foi utilizado um parâmetro binário que auxilia no bom desempenho do modelo, mas que faz com ele e perca poder preditivo. Ji *et al.* (2012) calcularam a solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em LIs da família do imidazólio utilizando a e-PC-SAFT. Neste trabalho, os resultados obtidos para a solubilidade de CO<sub>2</sub> foram satisfatórios e de forma preditiva, sem a utilização de parâmetros binários.

Líquidos iônicos à base de cátion piridínio, pirrolidínio e piperidínio parecem apresentar capacidade de separação de CO<sub>2</sub> e seletividade semelhantes aos alquilimidazólio, alquilpiridínio e amônio. Uma grande vantagem destes LIs é que eles são sintetizados com menor custo e possuem maior potencial de biodegradabilidade (Sota; Kalka, 2003). Entretanto, foram encontrados poucos estudos termodinâmicos envolvendo LIs com esses cátions, principalmente devido à pequena disponibilidade de dados experimentais em uma faixa ampla de temperatura e pressão. Os poucos resultados encontrados na literatura são restritos a poucos compostos destas famílias (Randim *et al.*, 2012; Huang, 2012.; Calleja *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2014; Macfarlane *et al.*, 2014; Zoubeik *et al.*, 2016; Altamash *et al.*, 2017; Martinez *et al.*, 2018; Haider *et al.*, 2020).

Para LIs práticos, o estudo da solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs da família n-metil-2-hidroxietilamônio ([m-2HEA][R]) foi realizado por Mattedi *et al.* (2011) e Carvalho e Coutinho (2011). Mattedi *et al.* (2011) calcularam a solubilidade de CO<sub>2</sub> em [m-2HEA][F] e [m-2HEA][Ac] utilizando a equação de Peng-Robinson. Carvalho e Coutinho (2011) realizaram o estudo experimental da seletividade de sorção CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em propanoato de n-metil-2-metilhidroxietilamônio ([m-2HEA][Pr]). O estudo da solubilidade de metano em LIs da mesma família foi realizado no trabalho de Oliveira *et al.* (2016), utilizando a equação RKPR.

Alcantara *et al.* (2018) calcularam a solubilidade de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> em LIs das famílias do n-metil-hidroxietilamônio e do dietilamônio utilizando a sPC-

SAFT. As propriedades termofísicas (massa específica e velocidade do som) para a parametrização dos LIs puros foram ajustadas com elevada acurácia. Entretanto, fez-se necessário o ajuste de um parâmetro de interação binário no cálculo da solubilidade de gases, o que faz com que o modelo perca sua capacidade preditiva.

A maior parte da literatura que investiga sistematicamente os efeitos do cátion sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> apontou que, em geral, o aumento da cadeia alquil no cátion promove um ligeiro aumento na solubilidade. Esta tendência se torna mais nítida em cátions envolvendo grupos aromáticos e em pressões mais altas. Este comportamento é atribuído às contribuições entrópicas, uma vez que o volume livre disponível no LI para acomodar as moléculas de CO<sub>2</sub> aumenta junto com o comprimento da cadeia alquil do cátion (Blanchard *et al.*, 2010; Yunus *et al.*, 2010; Ramalingam; Banerjee, 2011; Yunus *et al.*, 2012). Adicionalmente, sempre que os LIs têm a mesma cadeia alquil e mesmo ânion, existem diferenças marginais na solubilidade do CO<sub>2</sub> quando o tipo de cátion é alterado de um imidazólio para piridínio, pirrolidínio ou piperidínio. O fator entrópico (relacionado ao comprimento dos grupos alquil laterais e forma heterocíclica) e diferenças entálpicas (interações  $\pi$ -nuvem de elétrons) observadas entre esses cátions na solubilidade do CO<sub>2</sub> em LIs parece se tornar menos relevante à medida que as interações CO<sub>2</sub>/ânion se intensificam (Anderson *et al.*, 2007; Ferreira *et al.*, 2019; Yunus *et al.*, 2012; Lee; Nam, 2015).

A solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos a base do cátion [C<sub>4</sub>-mim] obedece a ordem [methide] > [NTf<sub>2</sub>] > [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] > [PF<sub>6</sub>] > [BF<sub>4</sub>] > [DCA] > [NO<sub>3</sub>] (Cadena *et al.*, 2004).

As interações entre o CO<sub>2</sub> e LIs usados como absorventes são através de forças de dispersão e interações do tipo dipolo/dipolo induzido entre o soluto e o solvente (Anderson *et al.*, 2007). Estas interações podem ser intensificadas com a adição de funções ácidas como ácidos carbônicos ou haletos. Da mesma forma, funções básicas como grupos amino e flúor podem ser adicionadas. Isso tem se mostrado eficiente para criar interações químicas específicas baseadas em ácido de Lewis entre CO<sub>2</sub> e o LI.

Líquidos iônicos com ânions carboxilato (RCOO<sup>-</sup>), como lactato e acetato, apresentam alta solubilidade de CO<sub>2</sub> a baixa pressão, porém, eles são

conhecidos por reagir quimicamente com  $\text{CO}_2$ , formando um composto intermediário carboxilato através da reação de carboxilação que é irreversível mesmo a 363 K (Blath *et al.*, 2012). Este tipo de reação e a natureza irreversível do sistema  $\text{LI} + \text{CO}_2$  baseado em ânion carboxílico podem ser indesejáveis em aplicações industriais, pois embora apresentem alta capacidade de absorção de  $\text{CO}_2$ , tornariam a etapa de regeneração do solvente difícil e onerosa. Além disso, a quimissorção de dióxido de carbono em líquidos iônicos com ânions carboxílicos só poderia ser descrita pela abordagem de equações de estado (EoS), quando resolvida em conjunto com modelos de especiação.

Como comentado anteriormente, é bem conhecido na literatura que, mesmo quando apenas a fisissorção de  $\text{CO}_2$  ocorre, a natureza do ânion tem a maior influência na solubilidade do gás. Líquidos iônicos fluorados (LIFs) ganharam recentemente uma atenção especial (Cadena *et al.*, 2004; Ferreira *et al.*, 2019). Isto é parcialmente explicado pelas interações entre os átomos negativos de flúor desses ânions e a carga parcial positiva do carbono no  $\text{CO}_2$  (Aki *et al.*, 2004; Schilderman *et al.*, 2007) e forças eletrostáticas fortes, que são responsáveis pela organização da fase líquida (Zhang *et al.*, 2012). No ânion  $[\text{NTf}_2]$ , um pequeno valor negativo da carga está localizado nos grupos  $\text{CF}_3$  fornecidos pelo  $[\text{N}(\text{SO}_2)]_2$  carregado negativamente. A cadeia lateral de trifluoroalquil mais longa parece carregar uma carga nula a partir do segundo grupo  $\text{CF}_3$ , caracterizando-se como uma região apolar. A partir da repulsão entre regiões polares e apolares, os LIFs podem apresentar uma estrutura nano segregada, que se torna mais pronunciada nos LIs com domínios fluorados mais longos (Lo Celso *et al.*, 2018).

Além disso, determinações de espectroscopia de infravermelho (FTIR) apoiam que a interação ácido-base fraca de Lewis também é formada entre o  $\text{CO}_2$  e o ânion fluorado de um LI, onde ocorre a fisissorção de  $\text{CO}_2$  (Kazarian *et al.*, 2000; Bhargava *et al.*, 2007). Estes domínios podem assumir diferentes arranjos, afetando bastante seu comportamento no equilíbrio de fase e suas propriedades termodinâmicas sintonizáveis a uma aplicação desejada. Apesar dessas características promissoras, é importante ter em mente que os LIs contendo flúor podem reagir com a água formando ácido mesmo em correntes de gás com baixo teor de água (~10% p/p) (Mota-Martinez *et al.*, 2018).

## 1.2 Equilíbrio de Fases

A absorção de gases em LIs baseia-se no equilíbrio termodinâmico, especificamente no equilíbrio líquido-vapor (ELV). Para que este fenômeno possa ser compreendido, é fundamental um conjunto de dados experimentais em faixas amplas de temperatura, pressão e composição, assim como teorias e modelos matemáticos que traduzam os comportamentos observados nos referidos dados experimentais envolvendo propriedades termofísicas e equilíbrio de fases.

Segundo Smith *et al.* (2007), a condição para que haja equilíbrio consiste na igualdade de pressão, temperatura e potencial químico de cada componente das soluções que compõem cada fase, o que, sob certas condições, se traduz em uma igualdade de fugacidades ( $\hat{f}_i^\alpha$ ) como apresentado na Equação (1).

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L, \forall i \in (1, n_c) \quad (1)$$

sendo  $n_c$  é o número de componentes e  $\alpha$  igual a  $v$  ou  $L$  denotando fase vapor ou líquida, respectivamente.

Adotando uma mistura de gases ideais como estado de referência, a fugacidade da fase vapor é escrita em termos da fração molar do componente  $i$  na fase vapor ( $y_i$ ), do coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor ( $\hat{\phi}_i^v$ ), e da pressão ( $P$ ), segundo a equação:

$$\hat{f}_i^v(T, P, \underline{y}) = y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, \underline{y}) P, \forall i \in (1, n_c) \quad (2)$$

sendo  $n_c$  é o número de componentes.

Adotando também para a fase líquida uma mistura de gases ideais como estado de referência, a fugacidade é expressa em termos da fração molar do componente  $i$  na fase líquida ( $x_i$ ) e pode do seu coeficiente de fugacidade nesta fase ( $\hat{\phi}_i^L$ ), utilizando a abordagem  $\phi$ - $\phi$ , segundo a expressão:

$$\hat{f}_i^L(T, P, \underline{x}) = x_i \hat{\phi}_i^L(T, P, \underline{x}) P, \forall i \in (1, n_c) \quad (3)$$

sendo  $n_c$  é o número de componentes.

Neste trabalho, a resolução dos problemas de ELV baseia-se na resolução dos cálculos de ponto de bolha, considerando que não há LI na fase vapor, e na busca pelas raízes da Equação (4).

$$0 = \sum_i x_i K_i - 1 \quad (4)$$

$$\text{Sendo: } K_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i^v}{x_i \hat{\phi}_i^L} \quad (5)$$

Para que os cálculos de equilíbrios descritos nesta seção sejam realizados, faz-se necessária a utilização de equações de estado.

Os aspectos mencionados anteriormente enfatizam a complexidade de desenvolver modelos para descrever o equilíbrio de fases de CO<sub>2</sub>-LIs e as dependências com temperatura e pressão das propriedades termofísicas para estes compostos. Contudo, junto aos estudos experimentais, um número significativo de abordagens tem sido proposto e relevantes revisões de modelos termodinâmicos têm sido organizadas para a descrição de propriedades de líquidos iônicos e suas misturas com gases disponíveis na literatura (Vega *et al.*, 2010; Dai *et al.*, 2018; Borhani *et al.*, 2020).

### 1.3 Equações de Estado Aplicadas a Líquidos Iônicos

É possível classificar os modelos utilizados para líquidos iônicos em diferentes categorias: equações cúbicas (Shariati; Peters, 2003; Shiflett *et al.*, 2005; Carvalho *et al.*, 2009; Shiflett, 2005), modelos de coeficiente de atividade (Yunus *et al.*, 2012; Lei *et al.*, 2014), e teoria de solução regular (Noble *et al.*, 2004). Os outros dois tipos de modelos são: métodos baseados em mecânica quântica (Manan *et al.*, 2009; Shimoyama; Ito, 2010; Palomar *et al.*, 2011; Jaschik *et al.*, 2017) e os modelos baseados em mecânica estatística, tais

como os modelos de *lattice* (Xu *et al.*, 2009), aqueles baseados em métodos de contribuição de grupos, tal como a CG-EoS (Breure *et al.*, 2007), e, finalmente, aqueles baseados na teoria estatística de fluidos associados conhecida como SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) (Vega *et al.*, 2010; Hosseini *et al.*, 2018; Borhani *et al.*, 2020). Em todos os casos, a abordagem tem que permitir o cálculo de equilíbrio líquido-vapor para sistemas complexos, uma vez que LIs são sistemas extremamente não ideais, envolvendo íons e compostos assimétricos.

As equações clássicas são extremamente simplificadas e não levam em conta partes importantes da natureza física dos LIs, como sua estrutura, a polaridade e a capacidade de associação do ânion e do cátion, mesmo que sejam considerados juntos como um par neutro (Shariati; Peters, 2003; Ykozeki *et al.*, 2008; Carvalho *et al.*, 2009).

Além disso, o maior problema do uso de equações cúbicas e da teoria de solução regular (Finotello *et al.*, 2008; Carlisle *et al.*, 2008; Kilaru *et al.*, 2008) é o fato que esses modelos fazem uso de propriedades críticas (Vega *et al.*, 2010) e energia de vaporização, respectivamente, que não estão disponíveis experimentalmente para a maioria dos LIs, uma vez que eles começam a se decompor antes do ponto normal de ebulição. Desta forma, tais propriedades são usualmente obtidas por métodos de contribuição de grupos (Valderrama; Robles, 2007; Finotello *et al.*, 2008) ou por modelos empíricos com parâmetros dependentes de temperatura e/ou composição para torná-los utilizáveis para cálculos envolvendo LIs.

Embora os métodos de coeficiente de atividade tenham sido extensivamente usados juntamente com equilíbrio de especiação para modelagem de equilíbrio químico, eles têm despertado menos interesse devido a algumas desvantagens na modelagem de equilíbrio termodinâmico, tais como: estimação de um grande número de parâmetros molécula-íon e serem muitas vezes limitados para cálculos em baixas pressões (abaixo de 10 atm) (Domanska *et al.*, 2008; Simoni *et al.*, 2008-2009; Chen; Mutelet; Jaubert, 2008).

Devido aos recentes avanços na capacidade computacional, modelos termodinâmicos baseados em Mecânica Quântica (QM) estão atraindo muita atenção para modelar a captura de CO<sub>2</sub> por soluções envolvendo LIs. Mesmo

que tais modelos baseados em QM apresentem capacidade de predição confiável, eles ainda impõem limitações ao serem implementados nos simuladores de processos disponíveis, que envolvem complexidade numérica e elevado esforço computacional (Vega *et al.*, 2010; Borhani *et al.*, 2020).

Tais limitações vêm influenciando na busca por ferramentas alternativas capazes de descrever de forma confiável o equilíbrio de fases nestes sistemas mais complexos e que sejam mais facilmente adaptáveis aos códigos computacionais comerciais de simulação de processos. Dentre estas, destacam-se as equações de estado da família SAFT, que permitem incluir diretamente efeitos de não idealidade, tal como a associação química, além de terem sido desenvolvidas para fluidos polissegmentados, descrevendo bem assimetria de tamanhos entre as espécies do sistema.

#### **1.4 Equações SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*)**

As equações da família SAFT foram desenvolvidas a partir da teoria de perturbação descrita por Wertheim (Wertheim, 1984a-b; Wertheim, 1986a-b). Em seus trabalhos, Wertheim propôs uma teoria de perturbação que considera o efeito das ligações de hidrogênio nas propriedades termodinâmicas do fluido. Esta teoria foi transformada em equações de estado com aplicações em engenharia por Chapman *et al.* (1989, 1990).

Equações SAFT possuem forte base na mecânica estatística, possibilitam que os efeitos das estruturas moleculares nas propriedades termodinâmicas sejam mensurados e descrevam de maneira mais detalhada o equilíbrio de fases em misturas complexas, ao contrário das equações de estado cúbicas. As contribuições para a não idealidade envolvem os efeitos de (i) comprimento de cadeia, (ii) dispersão entre as cadeias, (iii) associação molecular e (iv) interações polares. As equações SAFT's geralmente são expressas em termos da energia livre de Helmholtz residual total, que é a soma de outras contribuições individuais (Chapman *et al.*, 1989).

Além disso, a SAFT permite a utilização de uma teoria associativa explícita, sem a necessidade de utilização de teorias de equilíbrio químico,

garantindo assim um bom potencial para descrever sistemas com alta assimetria em tamanho e/ou capazes de formar esquemas de associação específicos.

Numerosas modificações foram realizadas desde o surgimento da primeira SAFT, que incluem o efeito de cadeia e associação química na equação de estado. A SAFT original, descrita por Chapman *et al.* (1989) considera as moléculas como sendo cadeias de segmentos de esferas tangencialmente conectadas, e inclui as contribuições de conexão de esferas rígidas, interação dispersiva entre as esferas e efeitos de associação.

A PC-SAFT foi descrita por Gross e Sadowski (2001). Esta modelagem inclui a formação de cadeias de esferas rígidas, interação dispersiva entre estas cadeias, além dos efeitos de associação. Uma versão simplificada da PC-SAFT foi proposta por Von Solms *et al.* (2003), dando origem à sPC-SAFT. As modificações realizadas na parametrização da sPC-SAFT em relação à PC-SAFT original estão nos termos de esfera rígida e de cadeia. Considera-se a hipótese de que todos os segmentos presentes na mistura possuem o mesmo diâmetro médio, visto que os diâmetros de segmento das espécies presentes na mistura são normalmente semelhantes entre si. Como consequência, a função de distribuição radial no contato é simplificada. A polar PC-SAFT, idealizada por Karakatsani e Economou (2006), inclui os efeitos de interação com dipolo e quadrupolo na modelagem.

Tamouza *et al.* (2004), assim como Tihic *et al.* (2008), introduziram os métodos de contribuição de grupos na modelagem, tornando-a uma ferramenta preditiva e fazendo com que a equação seja moldável, o que é importante no contexto de LIs, que são projetados de acordo com o processo requerido. Um dos problemas do trabalho de Tamouza *et al.* (2004), estendido posteriormente por Nguyenhuynh *et al.* (2008), é o limitado número de grupos disponíveis. Por outro lado, o trabalho de Tihic *et al.* (2008) possui mais grupos disponíveis (71 grupos, ao invés dos 40 grupos disponíveis em Tamouza *et al.*, 2004 e Nguyenhuynh *et al.*, 2008), e por esta razão será utilizado no presente trabalho.

Outros modelos desta família também estão presentes na literatura. A Soft-SAFT foi proposta por Blas E Vega (1997) e a referência é de esferas de Lennard-Jones (LJ). Considera-se a formação cadeias de esferas de LJ, além dos efeitos de associação e das interações multipolares. A SAFT-VR, proposta

por Villegas *et al.* (1997) acrescenta a contribuição do monômero para a energia de Helmholtz, enquanto a SAFT VR Mie, descrita por Lafitte *et al.* (2014), considera o caso de repulsão variável. Outros avanços também foram obtidos, tais como renormalização, autoassociação e o efeito de eletrólitos, acrescentado na Polar PC-SAFT no trabalho de Rozmus *et al.* (2013) e na SAFT-VR por Behzadi *et al.* (2005). Em todos estes trabalhos, foi necessária a utilização de um parâmetro de interação binária no cálculo da solubilidade de gases, dificultando a capacidade de predição destes modelos.

Embora a utilização de diversas versões da SAFT tenha apresentado bons resultados em sistemas envolvendo líquidos iônicos tanto no estudo das propriedades termofísicas, quanto na solubilidade de CO<sub>2</sub>, algumas têm se destacado mais. Abolala *et al.* (2015) obtiveram bons resultados com a SAFT-VR na correlação de densidade e viscosidade de LIs da família do imidazólio, e comparando com outros modelos presentes na literatura. Também foram obtidos resultados satisfatórios com a Soft-SAFT (Andreu; Vega, 2007; Vega *et al.*, 2010; Llovel *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2012; Ferreira *et al.*, 2019). Nestes trabalhos, LIs da família do imidazólio foram modelados como cadeias de esferas de Lennard-Jones. Os modelos demonstraram acurácia elevada na correlação da massa específica e no cálculo da solubilidade de CO<sub>2</sub> nestes LIs através da utilização de parâmetros binários. A PC-SAFT original foi utilizada em trabalhos anteriores com elevada acurácia (Paduszynski; Domanska, 2011; Chen; Mutelet; Jaubert, 2012; Al-Finash; Lue, 2017). Nestes trabalhos, a solubilidade de CO<sub>2</sub> foi descrita também com elevada acurácia. Entretanto, além de utilizar parâmetros binários, estes parâmetros foram correlacionados utilizando um modelo análogo à contribuição de grupos. A versão eletrolítica também foi utilizada por alguns autores (Ji *et al.*, 2012; Shen *et al.*, 2015; Ji; Held, 2016; Bakhtazma; Alabi, 2019). Nesta abordagem, o LI é modelado como espécie associativa e também como dissociado em cátion e ânion. O modelo foi capaz de correlacionar a massa específica de LIs da família do imidazólio e calcular a solubilidade de CO<sub>2</sub> nestes LIs. Entretanto, o parâmetro binário de interação fez-se necessário. O termo polar da tPC-SAFT (versão truncada) tem sido usado com mais frequência em conjunto com a SAFT sempre que os efeitos das interações quadrupolares para o CO<sub>2</sub> são incluídos (Andreu; Vega, 2007-2008; Llovel *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2012; Ji *et al.*, 2012; Vega *et al.*,

2012; Shen *et al.*, 2015; Ji; Held, 2016; Bakhtazma; Alabi, 2019; Ferreira *et al.*, 2019). Entretanto, além de não trazer ganhos significativos nos cálculos das propriedades termofísicas e da solubilidade de CO<sub>2</sub>, as equações do termo polar são extensas e demandam grande esforço computacional.

Embora seja promissora, a abordagem iônica apresenta limitações para prever propriedades derivadas de segunda ordem (Shen *et al.*, 2015). Ainda são necessários maiores esforços para tornar essa abordagem madura o suficiente para aplicações práticas. Além disso, ainda não há consenso na literatura se LIs puros são espécies totalmente dissociadas (Bakhtazma; Alabi, 2019) e se outros termos da SAFT, além daqueles usados para descrever as interações dispersivas e de Coulomb, teriam um papel importante na modelagem do sistema de LI e qual seria a melhor estratégia de parametrização para cada cenário de modelagem.

Abordagens baseadas em SAFT-VR (Villegas *et al.*, 1997; Jackson, 1998; Laffite *et al.*, 2010) impõem ao modelo dois parâmetros adicionais para cada espécie (expoentes repulsivos e atrativos no modelo potencial) em comparação com aqueles que incorporam um modelo fixo das interações repulsivas. Mesmo assim, Laffite *et al.* (2010) afirmaram que “a versatilidade de um modelo de potencial com um expoente repulsivo variável é necessária para fornecer descrições simultâneas precisas do ELV (Equilíbrio Líquido-Vapor) e outras propriedades termodinâmicas, algo que não seria possível em abordagens que impõem a forma de interação como do tipo LJ ou SW”. Vale ressaltar que algumas versões mais simples da SAFT (com menos parâmetros ajustados) têm realizado um bom trabalho na modelagem termodinâmica de sistemas envolvendo LIs (Andreu; Vega, 2007; Llovel *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2012; Ji *et al.*, 2012; Shen *et al.*, 2015; Ji; Held, 2016; Bakhtazma; Alabi, 2019).

A Soft-SAFT tem mostrado uma abordagem robusta para modelar LIs apróticos com características moleculares específicas, incluindo cátions com ciclos aromáticos e saturados em combinação com diferentes ânions fluorados (Andreu; Vega, 2007-2008; Vega *et al.*, 2010; Llovel *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2012; Ferreira *et al.*, 2019), apresentando capacidades preditivas superiores para calcular não só propriedades termofísicas do fluido puro, mas também a solubilidade de gases ou dados de massa específica da mistura. Normalmente,

a Soft-SAFT modela LIs como cadeias simples, onde os ânions e cátions são considerados associados como pares de íons. Dados experimentais de massa específica em diferentes temperaturas à pressão atmosférica têm sido usados para ajustar o conjunto de parâmetros moleculares. Ao modelar sistemas de LIs baseados no ânion  $[\text{NTf}_2]$ , o esquema de associação 3B foi adotado para caracterizar as interações entre os contra íons, independentemente do cátion e do comprimento da sua cadeia alquil, enquanto o esquema de associação 1A mostrou melhor desempenho para outros ânions fluorados, como  $[\text{BF}_4]^-$  e  $[\text{PF}_6]^-$  (Ferreira *et al.*, 2019). Os principais esquemas de associação utilizados são 1A, 2B, 3B e 4C. A diferença entre esses esquemas é o número de sítios receptores e doadores de elétrons (Huang; Radosz, 1990). Ao longo da última década, a literatura apresenta abordagens de parametrização baseadas em diferentes estratégias de transferência de parâmetros moleculares SAFT (Andreu; Vega, 2007-2008; Vega *et al.*, 2010; Llovel *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2012; Ferreira *et al.*, 2019). As abordagens utilizadas apresentaram ótima correlação a dados experimentais de propriedades termodinâmicas de diferentes Lis em ampla faixa de temperatura a pressão atmosférica. As modelagens foram capazes de capturar as tendências qualitativas das propriedades derivadas (coeficiente de expansão térmica, compressibilidade isentrópica e/ou isotérmica e capacidades caloríficas a pressão e volume constantes) e dados experimentais de solubilidades de  $\text{CO}_2$  em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Entretanto, a Soft-SAFT ainda depende do ajuste de parâmetros de interação binária para descrever quantitativamente tais propriedades de mistura envolvendo Lis.

A aplicação da PC-SAFT e da sPC-SAFT para descrever a solubilidade do  $\text{CO}_2$  em líquidos iônicos também foi discutida em trabalhos anteriores. Para aplicar um modelo baseado em SAFT em sistemas experimentais, a equação deve ser ajustada à dados experimentais para obter os valores dos parâmetros moleculares. As propriedades termodinâmicas mais relevantes a serem incluídas nesta tarefa, o procedimento de ajuste e o significado físico dos parâmetros obtidos são cruciais quando essas informações são usadas para fins de extrapolação ou previsão (Villiers *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2013).

### 1.4.1 PC-SAFT

Como dito anteriormente, a PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*) possui duas versões: completa (Gross; Sadowski, 2001) e simplificada (Von Solms *et al.*, 2003). As equações SAFT baseiam-se na soma das contribuições para a Energia Livre de Helmholtz Residual:

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} + a^{polar} + a^{ion} \quad (6)$$

sendo  $a^{hc}$ ,  $a^{disp}$ ,  $a^{assoc}$ ,  $a^{polar}$  e  $a^{ion}$  os termos de cadeias rígidas, dispersivo, associativo, polar e iônico, respectivamente.

A partir da energia livre de Helmholtz residual, podem-se calcular propriedades importantes, como o fator de compressibilidade ( $Z$ ), a compressibilidade isotérmica ( $\beta_T$ ), a compressibilidade isentrópica ( $\beta_S$ ), o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) e a velocidade do som ( $u$ ) (Lafitte *et al.*, 2016). O fator de compressibilidade pode ser obtido utilizando-se a expressão:

$$Z = 1 + \eta_{BH} \left( \frac{\partial a^{res}}{\partial \eta_{BH}} \right) \quad (7)$$

sendo  $\eta$  a massa específica de empacotamento. O subscrito BH indica que a massa específica foi calculada com base na teoria de perturbação de Baker-Henderson (Lafitte *et al.* 2006).

A compressibilidade isotérmica é calculada a partir da expressão:

$$\beta_T = \frac{1}{\eta_{BH}} \left( \frac{\partial P}{\partial \eta_{BH}} \right)_P^{-1} \quad (8)$$

O coeficiente de expansão térmica é obtido através da expressão:

$$\alpha_P = \frac{1}{\eta_{BH}} \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho}{\left( \frac{\partial P}{\partial \eta_{BH}} \right)_T} \quad (9)$$

sendo as derivadas da pressão calculadas por meio das expressões:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = 10^{30} \rho kT \left( \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho + \frac{Z}{T} \right) \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \eta_{BH}}\right)_T = 10^{30} \rho kT \left( \left(\frac{\partial Z}{\partial \eta_{BH}}\right)_T + \frac{Z}{\eta_{BH}} \right) \quad (11)$$

A capacidade calorífica residual à pressão constante ( $C_P^{res}$ ) é calculada por meio da equação:

$$C_P^{res} = C_V^{res} - R + \left( \frac{TN_a}{10^{30} \rho \eta_{BH}} \right) \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial \eta_{BH}}\right)_T} \quad (12)$$

Sendo  $N_a$  o número de Avogadro, e  $C_V^{res}$  a capacidade calorífica residual à volume constante, que é definida como:

$$C_V^{res} = -2RT \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial T}\right)_\rho - RT^2 \left(\frac{\partial^2 a^{res}}{\partial T^2}\right)_\rho \quad (13)$$

A compressibilidade isentrópica é obtida por meio da expressão:

$$\beta_S = \beta_T - \frac{\alpha_P^2 TN_a}{10^{30} \rho (C_P^{id} - C_P^{res})} \quad (14)$$

sendo  $C_P^{id}$  a capacidade calorífica de gás ideal à pressão constante.

Por fim, a velocidade do som é calculada por meio da expressão:

$$u = \frac{1}{\sqrt{(10^{30} \rho M / N_a) \beta_S}} \quad (15)$$

As diferenças entre as versões completa e simplificada da PC-SAFT são encontradas na função de distribuição radial e no termo de esferas rígidas (Tabela 1). A versão simplificada oferece menor esforço computacional, visto que tanto a função de distribuição radial quanto o termo de esferas rígidas são notoriamente simplificados, associado uma capacidade de modelagem

termodinâmica similar à sua versão completa para vários sistemas físicos. A premissa adotada na sPC-SAFT é de que todos os segmentos da mistura possuem o mesmo diâmetro médio, que é calculado a partir da expressão:

$$d_m = \left( \frac{\sum_{i=1}^n x_i m_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n x_i m_i} \right) \quad (16)$$

sendo  $n$  a quantidade de componentes,  $m$  o número de segmentos, e  $d_i$  o diâmetro individual, que varia conforme a expressão:

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp \left( -3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (17)$$

Tabela 1 - Comparação entre as versões original e simplificada da PC-SAFT

PC-SAFT <sup>a</sup>	sPC-SAFT <sup>b</sup>
$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)}$	$g^{hs}(\eta) = \frac{1-\eta}{(1-\eta^3)}$
$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right]$	$\tilde{a}^{hs} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$

<sup>a</sup>Gross; Sadowski (2001); <sup>b</sup>Von Solms *et al.* (2003).

A função  $\zeta_n$  é definida como:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \tilde{\rho} \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (18)$$

sendo  $\tilde{\rho}$  a massa específica da mistura

A massa específica de empacotamento  $\eta$  é calculada através da expressão:

$$\eta = \zeta_3 = \frac{\pi}{6} \tilde{\rho} \sum_i x_i m_i d_i^3 \quad (19)$$

O termo de cadeia rígida é obtido através da expressão:

$$a^{hc} = \bar{m}a^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (20)$$

sendo  $\bar{m}$  o número médio de segmentos,  $a^{hs}$  a contribuição de esferas rígidas,  $g_{ii}$  a função de distribuição radial, e  $x_i$  a fração molar do componente  $i$ .

O termo dispersivo é calculado utilizando como base a teoria de perturbação de segunda ordem para cadeia de segmentos, sendo representado por:

$$a^{disp} = -2\pi\tilde{\rho}I_1\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} - \pi\tilde{\rho}\bar{m}C_1I_2\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad (21)$$

A constante  $C_1$  e as integrais  $I_1$  e  $I_2$ , ambas dependentes de  $\bar{m}$  e  $\eta$  foram descritas na publicação original (Gross; Sadowski, 2001).

O termo associativo descrito por Huang e Radosz (1990) possibilita a predição da influência de contribuições não ideais, como polimerização, ligação de hidrogênio e efeitos associativos. Esta contribuição é representada pela expressão:

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

sendo  $M_i$  o número de sítios associativos de cada molécula, e  $X^{A_i}$  a fração de sítios da molécula  $i$  não associados ao sítio  $A$ .

O termo polar, que considera as interações de dipolo e quadrupolo, foi descrito por Karakatsani e Economou (2006), e é representado pela expressão:

$$\frac{a^{polar}}{RT} = m \frac{a_2^{polar}}{1 - \frac{a_3^{polar}}{a_2^{polar}}} \quad (23)$$

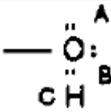
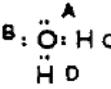
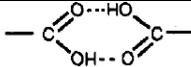
Os termos  $a_2^{polar}$  e  $a_3^{polar}$  representam as perturbações de segunda e terceira ordem, respectivamente. O equacionamento detalhado está representado na publicação original (Karakatsani; Economou, 2006).

### 1.4.1.1 Termo Associativo da PC-SAFT

Em seu trabalho, Huang e Radosz (1990) apresentaram uma maneira eficiente de representar as propriedades de moléculas que geralmente apresentam fortes desvios da idealidade, como ácidos carboxílicos, n-alcanóis, aminas ternárias e éteres. Isto ocorre pelo fato destas moléculas estarem fortemente associadas.

Para isto, foi considerada a hipótese de que estas moléculas possuem sítios associativos. Em geral, o número de sítios associativos por molécula é ilimitado (Huang; Radosz, 1990), mas, na teoria em que se baseia o modelo, torna-se necessário impor uma especificação para este parâmetro, mesmo que não se imponham as posições destes sítios. Cada sítio associativo possui interações diferentes com sítios de outras moléculas. Os sítios geralmente são do tipo A (apenas um sítio presente na molécula), B (dois tipos de sítios, sendo um de um tipo e outro de outro tipo), ou C (mais complexo que A ou B). Outra consideração importante é que sítios na mesma molécula não podem se associar, e a atividade de um sítio é independente das ligações em outros sítios da mesma molécula. Conforme mostrado na Eq. (22), o termo associativo é calculado em função da fração de sítios não associados ( $X^A$ ) e as expressões para estes termos variam de acordo com o número e o tipo de sítios associativos presentes na molécula. A Tabela 2 apresenta os esquemas de associação usuais para moléculas como alcanóis, água e ácidos carboxílicos, assim como as características destes esquemas.

Tabela 2 - Esquemas de associação comuns em fluidos associativos

Tipo	Representação	Esquema
Alcanóis		2B
		3B
		2C
Água		2B
		3B
		4C
Ácidos		1A

Adaptado de: Huang; Radosz, 1990.

A Tabela 3 apresenta as características dos principais sítios associativos encontrados em moléculas de diferentes tipos e descritos por Huang e Radosz (1990). A tabela também apresenta as características do esquema 2C de associação, descrito por Villiers *et al.* (2011).

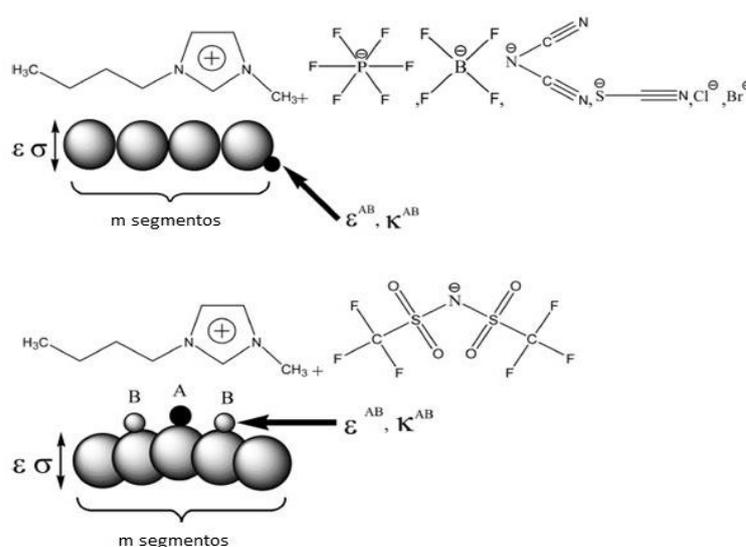
Tabela 3 - Características dos principais esquemas associativos

Esquema	Características
1A	1 sítio bipolar
2B	1 sítio doador de elétrons 1 sítio aceptor de elétrons
2C	2 sítios doadores de elétrons 1 sítio bipolar
3A	3 sítios bipolares
3B	2 sítios doadores de elétrons 1 sítio aceptor de elétrons
4C	2 sítios doadores de elétrons 2 sítios aceptores de elétrons

Adaptado de: Villiers *et al.*, 2011.

LIs também podem associar-se com diferentes esquemas. Em seu trabalho, Chen, Mutelet e Jaubert (2012) utilizaram os esquemas 1A, 2B e 3B para diferentes famílias de LIs. Já Andreu e Vega (2007) utilizaram o esquema 1A. A Figura 3 apresenta os respectivos LIs com seus esquemas de associação:

Figura 3 - Esquemas de associação para LIs apróticos



Adaptado de: Chen; Mutelet; Jaubert, 2012.

Loreno (2017) estimou os parâmetros associativos para LIs da família do imidazólio e mostraram que ocorre uma associação mais forte nos LIs do que em alcanóis, o que é compatível com o efeito iônico.

#### 1.4.1.2 Métodos de Contribuição de Grupos

Os métodos de contribuição de grupos (CG) podem ser utilizados como suporte na parametrização de equações de estado e possibilitam a previsão do comportamento de materiais de engenharia como polímeros e LIs através de informações da estrutura da molécula, calculando seus parâmetros pelas equações do método, que consistem na soma das contribuições de cada grupo presente na molécula. São amplamente utilizados nos cálculos de equilíbrio de fases devido à sua capacidade de prever o comportamento de moléculas variadas. Neste método, os parâmetros são obtidos através da soma das contribuições de cada grupo individual presente na molécula. Estes grupos são divididos em duas classes: grupos de primeira ordem, e grupos de segunda ordem. Os métodos de CG de primeira ordem baseiam-se na estimação de grupos simples. Utiliza-se esta abordagem quando não existe base teórica para identificar os grupos presentes na molécula, não sendo possível identificar diferentes isômeros ou efeitos de proximidade entre os grupos. Já os métodos de segunda ordem baseiam-se nas diferenças estruturais entre os grupos. Toda molécula possui grupos de primeira ordem, mas pode ou não possuir grupos de segunda ordem (Tihic *et al.*, 2008).

A inserção dos métodos de CG no contexto LIs e das equações SAFT caracterizou-se como uma ferramenta importante para a engenharia, pois estes métodos acrescentam um poder preditivo à SAFT, possibilitando o cálculo de equilíbrio de fases e a predição de propriedades termofísicas para moléculas de complexidade variada. Esta habilidade permite que o cálculo termodinâmico seja utilizado, por exemplo, em estratégias de seleção de materiais de engenharia promissores para um determinado processo de separação. Basta desenhar a molécula e calcular as contribuições que compõem os parâmetros da equação de estado utilizando um método de CG apropriado. Combinando a

PC-SAFT com os métodos CG e incluindo o termo polar, obtém-se a GC-PC-PSAFT (Karakatsani *et al.*, 2006).

#### 1.4.1.3 Proposta de Modelagem da PC-SAFT

Para a modelagem da PC-SAFT, são necessários três parâmetros não associativos: número de segmentos ( $m$ ), diâmetro do segmento ( $\sigma$ ), e o parâmetro de energia dos segmentos ( $\varepsilon/k$ ). Estes parâmetros podem ser obtidos através de métodos de contribuição de grupos. Para LIs, a literatura mostra que estes parâmetros são tradicionalmente representados como função linear da massa molar  $M_w$  (Chen; Mutelet; Jaubert, 2012; Blas; Vega, 2007), segundo as expressões:

$$m = aM_w + b; \quad m\sigma^3 = cM_w + d; \quad m\frac{\varepsilon}{k} = eM_w + f \quad (24)$$

sendo  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  e  $f$  os parâmetros ajustáveis para a família de LIs. A literatura também mostra que os parâmetros associativos são tradicionalmente “transferidos” de séries homólogas de 1-alcanóis (Pámies, 2003), premissa esta que resulta na redução de parâmetros ajustáveis, mas desconsidera que alcanóis e LIs não são quimicamente similares. Tal premissa também foi adotada em trabalhos que utilizam outras versões da SAFT (Blas; Vega, 2007).

Em seu trabalho, Chen, Mutelet e Jaubert (2012) modelaram a solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs da família do imidazólio utilizando a PC-SAFT. Foram aplicadas as correlações dos parâmetros do modelo em função da massa molar, assim como os parâmetros associativos transferidos de 1-alcanóis. O modelo foi capaz de prever a massa específica destes LIs com elevada acurácia em pressão atmosférica e amplas faixas de temperatura. Entretanto, para o cálculo da solubilidade de CO<sub>2</sub>, foi necessário o ajuste de um parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) dependente da temperatura, o que faz com que o modelo perca o caráter preditivo.

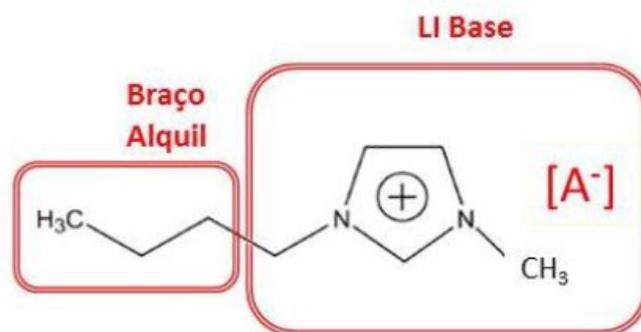
Ji *et al.* (2012) também modelaram LIs da família do imidazólio com a PC-SAFT, e concluíram que a melhor estratégia de parametrização foi obtida utilizando a versão eletrolítica do modelo (e-PC-SAFT). Nesta versão, considerou-se que o LI é completamente dissociado em cátion e ânion. Para o ajuste do modelo, foram utilizados dados de massa específica de LIs puros em pressão atmosférica e alta pressão, em amplas faixas de temperatura. Para a solubilidade de CO<sub>2</sub>, o modelo foi capaz de descrever os dados experimentais de maneira preditiva e em amplas faixas de temperatura, dispensando a utilização de parâmetros binários. Outro avanço importante no trabalho de Ji *et al.* (2012) foi a percepção de que os parâmetros associativos de LIs são diferentes daqueles de séries homólogas de 1-alcanóis. Os valores ajustados foram de 0.1 para  $K^{AB}$ , e 5000 K para  $\varepsilon^{AB}/k_B$ .

A partir destas considerações Loreno (2017) propôs uma nova metodologia de parametrização para famílias de LIs utilizando a GC-sPC-SAFT (*Group Contribution Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*). Nesta abordagem, as premissas sobre a transferência de parâmetros associativos para LIs foram desconsideradas e métodos de contribuição de grupos (Tihic *et al.*, 2008) foram aplicados. No modelo proposto, o LI consiste em um núcleo (LI base), composto por pelo ânion e o cátion aprótico (na referência original foi utilizado apenas o ânion imidazólio), aos quais são adicionados grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> no ramo alquil ligado ao anel imidazólio. O presente trabalho amplia estas discussões, avaliando qual termo foi mais relevante no sucesso da parametrização de LIs da família do imidazólio.

Considerando o esquema de associação mais comumente utilizado em LIs (esquema 2B), o núcleo iônico possui dois sítios: um doador (cátion), e um acceptor de elétrons (ânion), respectivamente.

O grupo CH<sub>2</sub> conectado ao anel foi incorporado ao LI base porque sua carga parcial pode ser diferente dos demais grupos CH<sub>2</sub> presentes no ramo alquil. A Figura 4 apresenta o esboço de LIs da família do imidazólio. Também podem ser utilizados outros cátions diferentes do imidazólio, como piridínio, piperidínio, pirrolidínio, dentre outros. Entretanto, esta extensão não foi apresentada por Loreno (2017).

Figura 4 - Esboço de um líquido iônico genérico



Adaptado de: Loreno, 2017.

Uma das vantagens deste modelo é a redução da quantidade de parâmetros ajustáveis, sendo estimados apenas cinco parâmetros para o LI base, incluindo os parâmetros associativos ( $m$ ,  $m\sigma^3$ ,  $m\epsilon/k$ ,  $K^{HB}$ ,  $\epsilon^{HB}/k_B$ ), enquanto as metodologias presentes na literatura estimam os seis coeficientes da Eq. (24). Além disso, o modelo dispensa a hipótese de que o comportamento associativo de LIs é equivalente ao de 1-alcanóis.

Os parâmetros do modelo são calculados considerando a soma das contribuições de cada grupo presente na molécula de LI, de acordo com as expressões:

$$m_{molécula} = \sum_i (n_i m_i)_{FOG} + \sum_i (n_i m_i)_{SOG} \quad (25)$$

$$(m\sigma^3)_{molécula} = \sum_i (n_i m_i \sigma_i^3)_{FOG} + \sum_i (n_i m_i \sigma_i^3)_{SOG} \quad (26)$$

$$\left(m \frac{\epsilon}{k}\right)_{molécula} = \sum_i \left(n_i m_i \frac{\epsilon_i}{k}\right)_{FOG} + \sum_i \left(n_i m_i \frac{\epsilon_i}{k}\right)_{SOG} \quad (27)$$

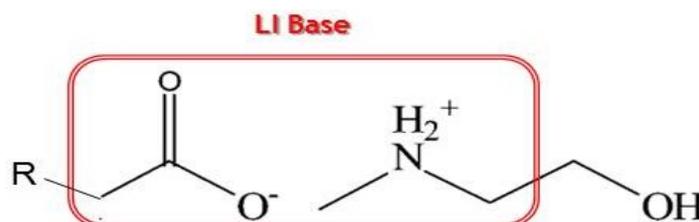
sendo  $n$  a quantidade de ocorrências de cada grupo, seja de primeira (*First Order Group*) ou segunda ordem (*Second Order Group*). Os grupos de segunda ordem não são considerados no presente trabalho, pois a diferença entre LIs de uma mesma família está no radical alquil ligado ao anel imidazólio, não apresentando mudanças estruturais significativas.

Os LIs foram considerados como espécies associativas e foram utilizados diferentes esquemas de associação. Os parâmetros  $m$ ,  $\sigma$  e  $\epsilon/k$  foram obtidos para o LI base das famílias  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  e  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ , assim como os parâmetros associativos  $K^{HB}$  e  $\epsilon^{HB}/k_B$ , diferentemente da literatura que utilizou dados de séries homólogas de alcanóis (Vega *et al.*, 2005). Foram

utilizadas diferentes estratégias de modelagem para LIs, que foram considerados moléculas associativas. Métodos CG ou correlação com a massa molar foram adotadas para estimar os parâmetros associativos, que foram comparados àqueles transferidos de 1-alcânóis. A parametrização foi ajustada tanto à dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica, como à apenas dados de massa específica em pressão atmosférica em diferentes temperaturas.

Para LIs práticos, a abordagem foi mais complexa. Loreno (2017) estudou os LIs da família n-metil-2-hidroxietilamônio: propanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio ([m-2HEA][Pr]), butanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio ([m-2HEA][Bu]), e pentanoato de N-metil-2-hidroxietilamônio ([m-2HEA][Pe]). A molécula do LI consiste em um LI base, a partir do qual acrescentam-se grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  ao radical alquil ligado a este núcleo. A Figura 5 apresenta o esboço dos LIs desta família.

Figura 5 - Esboço do LI base da família [m-2HEAR]



Adaptado de: Loreno, 2017.

Para este LI, variou-se o grupo alquil descrito pelo radical “R”. Como a interação entre o  $\text{CH}_2$  e o grupamento “COO” possivelmente envolve massa específica de cargas no  $\text{CH}_2$  diferente da dos outros grupos  $\text{CH}_2$  presentes no grupo alquil ligado ao LI base, este  $\text{CH}_2$  é incluso no LI base. Os parâmetros  $m$ ,  $\sigma$  e  $\epsilon/k$  utilizados para  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  foram aqueles presentes no trabalho de Tihic *et al.* (2008).

Como a tabela de Tihic *et al.* (2008) não apresenta a contribuição da hidroxila para os parâmetros da SAFT, Loreno (2017) propôs um esquema definido como “Duplo 2B”, no qual existem dois grupos associativos dentro da molécula, e quatro sítios associativos, sendo dois sítios para a hidroxila, e dois sítios para o LI base, com ambos os pontos de associação consistindo em um

sítio doador de elétrons e outro acceptor de elétrons. Os resultados obtidos foram satisfatórios para determinadas faixas de temperatura.

### 1.5 Considerações Parciais

A seleção das propriedades termofísicas a serem utilizadas no ajuste de parâmetros é uma etapa fundamental na modelagem da PC-SAFT. Ribeiro *et al.* (2018) mostraram que a quantidade de propriedades utilizadas, assim como a seleção delas influencia no resultado dos parâmetros e no cálculo da solubilidade.

A literatura apresenta uma série de trabalhos onde os parâmetros do modelo foram obtidos por meio do ajuste de dados experimentais de massa específica em pressão atmosférica e em amplas faixas de temperatura (Chen; Mutelet; Jaubert, 2018; Andreu; Vega, 2007).

No presente trabalho, são incluídos dados de velocidade do som na parametrização de LIs puros, visando obter resultados promissores na predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A velocidade do som foi escolhida por ser determinada experimentalmente com elevada acurácia em amplas faixas de temperatura e pressão, e também está relacionada com outras propriedades termodinâmicas, como por exemplo, massa específica, capacidade calorífica, segundo coeficiente do virial, condutividade térmica, e as compressibilidades isotérmica e isentrópica. Tais propriedades são importantes para o dimensionamento e otimização de processos industriais (Wu *et al.*, 2004). Foi proposta então uma nova estratégia de parametrização para a sPC-SAFT utilizando métodos de contribuição de grupos, em detrimento de correlacionar os parâmetros do modelo com a massa molar e a estimação dos parâmetros associativos.

Ji *et al.* (2012) utilizaram dados de massa específica em pressão atmosférica e alta pressão para a modelagem de LIs puros. Os resultados foram obtidos com elevada acurácia. Entretanto, a utilização de dados em alta pressão demanda aparatos experimentais mais difíceis de serem aplicados em relação aos equipamentos em pressão atmosférica, além de também

apresentarem alto custo operacional. Sendo assim, a estratégia do presente trabalho (e que consiste em utilizar apenas dados em pressão atmosférica) minimiza todas estas limitações. Outro fator limitante no trabalho de Ji *et al.* (2012) é a elevada quantidade de parâmetros ajustados ao dissociar o LI em cátion e ânion. O presente trabalho estima apenas 5 parâmetros para o LI base, incluindo os parâmetros associativos.

A proposta do presente trabalho consiste em investigar qual o fator mais relevante no sucesso da parametrização da PC-SAFT para modelagem de LIs puros das família de metilimidazólio, metilpiridínio, metilpirrolidínio e piridínio tendo como consequência a extensão do estudo iniciado por Loreno (2017), quando três premissas foram utilizadas na modelagem: a utilização de métodos de contribuição de grupos, a estimação dos parâmetros associativos (assumindo que estes são diferentes de 1-alcanóis), e a utilização de dados de velocidade do som em pressão atmosférica.

No trabalho de Loreno (2017), os dados experimentais de massa específica de LIs puros da família do imidazólio foram obtidos com elevada acurácia. Entretanto, o modelo falhou na predição da solubilidade de CO<sub>2</sub>. A velocidade do som foi então incluída no ajuste dos parâmetros produzindo efeito bastante satisfatório na acurácia tanto para o ajuste dos dados de LIs puros, quando na previsão da solubilidade de CO<sub>2</sub>. O estudo também foi replicado para famílias de LIs próticos com hidroxila (hidroxietilamônio), mas os resultados obtidos não foram satisfatórios.

O presente trabalho propõe-se a responder questões não detalhadas no trabalho de Loreno (2017) acerca do que mais contribui para o êxito na modelagem para LIs apróticos, se foi a utilização de dados de velocidade do som em pressão atmosférica, a utilização de métodos de CG ou a escolha pelo esquema de associação 2B.

## 2 METODOLOGIA

A metodologia apresentada a seguir está organizada de acordo com os objetivos específicos apresentados na introdução desta tese. O objetivo principal consiste em propor uma estratégia de parametrização adequada de LIs para a sPC-SAFT (que para substância pura recai na mesma expressão da PC-SAFT), visando o cálculo preditivo da solubilidade de gases em LIs em diferentes condições de temperatura e pressão. Portanto, o caminho metodológico consiste nos seguintes eixos:

1) Revisar a metodologia desenvolvida por Loreno (2017), incluindo: (i) o ânion bistrifluorometilsulfonilimida,  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ , na família do metilimidazólio; e (ii) os esquemas de associação 3B e 4C;

2) Apresentar uma estratégia numérica para o ajuste dos parâmetros da sPC-SAFT com esquema de associação 2B para LIs apróticos utilizando dados experimentais de massa específica em diferentes condições de temperatura e pressão;

3) Propor uma metodologia de análise de sensibilidade paramétrica, visando a obtenção das regiões de confiança para os parâmetros da sPC-SAFT com esquema de associação 2B ajustados pelas duas diferentes estratégias de parametrização;

4) Comparar valores de compressibilidade isotérmica e coeficiente de expansão térmica obtidos a partir tanto de dados experimentais de densidade, velocidade do som e capacidade calorífica em pressão atmosférica, quanto a partir de densidade em alta pressão visando à interpretação do efeito da diferença dessas propriedades nos parâmetros obtidos;

5) Definir critérios para a comparação do desempenho da sPC-SAFT com aquele observado pela sua versão completa (PC-SAFT) no cálculo preditivo de solubilidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  em LIs contendo os diferentes cátions e ânions estudados nesta tese;

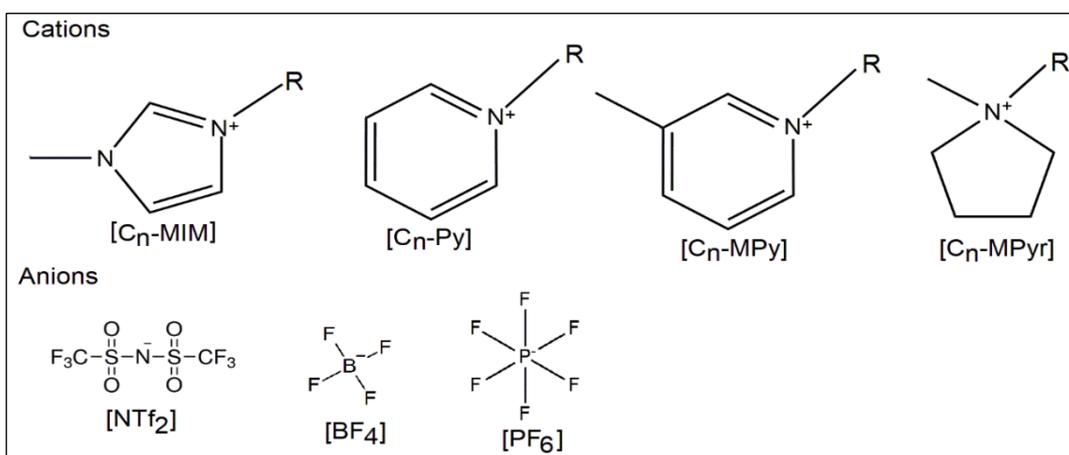
6) Estender a comparação realizada no tópico anterior para as famílias de LIs que combinam os cátions 1 alquil-3-metilpiridínio  $[C_n\text{-MPy}]$ , 1-alquil-3-

metilpirrolidínio  $[C_n\text{-MPyr}]$  e alquilpiridínio  $[C_n\text{-Py}]$  com o ânion bis(trifluorometanosulfonyl)amida  $[\text{NTf}_2]$ ;

## 2.1 Líquidos Iônicos Estudados

As representações esquemáticas dos cátions e ânions que formam o núcleo das famílias de LIs analisadas no presente trabalho são apresentadas na Figura 6, enquanto seus nomes e abreviaturas encontram-se na Tabela 4.

Figura 6 - Representação esquemática dos cátions e ânions dos LIs estudados no presente trabalho



Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 4 - Nomes e abreviações das famílias de LIs estudadas no presente trabalho

Família	Abreviação
Tetrafluoroborato de 1-Alquil-3-Metilimidazólio	$[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$
Hexafluorofosfato de 1-Alquil-3-Metilimidazólio	$[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$
1-Alquil-3-Metilimidazólio bis(trifluorometanosulfonyl)amida	$[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$
1-Alquil-3-Metilpiridínio bis(trifluorometanosulfonyl)amida	$[C_n\text{-MPy}][\text{NTf}_2]$
1-Alquil-1-Metilpirrolidínio bis(trifluorometanosulfonyl)amida	$[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$
1-Alquilpiridínio bis(trifluorometanosulfonyl)amida	$[C_n\text{-Py}][\text{NTf}_2]$

Fonte: O Autor, 2023.

## 2.2 Modelagem Termodinâmica

As equações de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) têm base na mecânica estatística e são capazes de descrever propriedades termofísicas e o equilíbrio de fases em sistemas envolvendo fluidos complexos e suas misturas.

Para a modelagem termodinâmica utilizada no presente trabalho e em colaboração com Alcantara *et al.* (2018a,b), foi utilizada a PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*) em suas versões completa (Gross; Sadowski, 2001) e simplificada (Von Solms *et al.*, 2003), cujas equações encontram-se discutidas no item 1.4.1.

O método Simplex (Nelder; Mead, 1965) foi utilizado para minimização da função objetivo ( $F_{OBJ}$ ). Foram utilizadas duas lógicas de função objetivo, uma comumente empregada, na qual os desvios são divididos pela propriedade experimental (equações 28a e 29a), definida como desvio quadrático médio relativo (DMQR), e outra, baseada na função de Máxima Verossimilhança (equações 28b e 29b), na qual os desvios são divididos pela incerteza experimental. Para a estratégia que utiliza apenas dados de massa específica em pressão atmosférica, as equações são:

$$F_{OBJ} = \sqrt{\frac{10^4}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{exp}} \right)^2} \quad (28a)$$

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\sigma_{\rho_i^{exp}}} \right)^2 \quad (28b)$$

sendo  $\rho$  a massa específica,  $\sigma$  a incerteza para cada ponto experimental e  $n$  a quantidade de dados experimentais. Os sobrescritos *calc* e *exp* denotam valores calculados e experimentais, respectivamente. A principal estratégia adotada neste trabalho utiliza dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica de acordo com as expressões:

$$F_{OBJ} = \sqrt{\frac{(F_{OBJ_1})^2 + (F_{OBJ_2})^2}{2}} = \sqrt{\frac{10^4 \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{exp}} \right)^2 + 10^4 \sum_{i=1}^n \left( \frac{u_i^{calc} - u_i^{exp}}{u_i^{exp}} \right)^2}{2}} \quad (29a)$$

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\sigma_{\rho_i^{exp}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{u_i^{calc} - u_i^{exp}}{\sigma_{u_i^{exp}}} \right)^2 \quad (29b)$$

sendo  $\rho$  a massa específica,  $u$  a velocidade do som,  $\sigma$  a incerteza para cada ponto experimental (o subscrito define a grandeza associada) e  $n$  a quantidade de dados experimentais.

A literatura mostra que, nas modelagens que utilizam a PC-SAFT, tradicionalmente se faz necessário o ajuste de um parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) para ajustar os dados de solubilidade (Andreu; Vega, 2007; Chen; Mutelet; Jaubert, 2012; Alcantara *et al.*, 2018a). Este parâmetro geralmente é ajustado minimizando os desvios em solubilidade, que são representados como o desvio médio quadrático relativo ( $DMQR$ ), de acordo com a expressão:

$$DMQR = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{x^{calc} - x^{exp}}{x^{exp}} \right)^2} \quad (30)$$

sendo  $x$  a fração molar de  $\text{CO}_2$  e  $n$  a quantidade de dados experimentais. Na colaboração com Alcantara *et al.* (2018a) foi empregada a equação anterior na estimação do parâmetro de interação binário, mas ao longo desta tese, a solubilidade de gases foi calculada e analisada apenas de forma preditiva, dispensando a utilização de parâmetros binários. Os valores de  $DMQR$  são utilizados apenas como critério de comparação e análise de desempenho preditivo.

Apesar de ser amplamente utilizado, o método Simplex apresenta algumas limitações que podem impactar no sucesso da modelagem, principalmente quando a  $F_{OBJ}$  apresenta diferentes regiões do domínio dos parâmetros com mínimos locais. Modelagens que envolvem equações SAFT geralmente apresentam múltiplos mínimos locais, e a escolha dos parâmetros

influencia bastante no cálculo da solubilidade. Para mitigar este efeito, utilizou-se o método de enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* desenvolvido por Kennedy e Eberhart, 1995) como etapa preliminar de minimização para delimitar a região mais provável de localização do mínimo global da  $F_{OBJ}$ . Os valores obtidos pelo método de enxame de partículas foram utilizados como pontos de partida no Método Simplex para localizar o mínimo global.

### 2.2.1 Estratégias Utilizadas na Estimação de Parâmetros

No presente trabalho, quatro estratégias foram consideradas para ajustar a massa específica e a velocidade do som de LIs puros utilizando a sPC-SAFT e, posteriormente, para prever a solubilidade de dióxido de carbono ou metano em diversas temperaturas e pressões. Essas estratégias encontram-se listadas na Tabela 5. Nesta seção, todas as estratégias consideram os LIs como moléculas associativas que interagem pelo esquema de associação 2B. As Estratégias 1 e 2 consideram o método desenvolvido por Loreno (2017) para estimar parâmetros de associação, enquanto os parâmetros associativos de 1-alcanóis são usados nas Estratégias 3 e 4 para fins de comparação.

O método GC de Tihic *et al.* (2008) foi utilizado para calcular as contribuições dos parâmetros não associativos da sPC-SAFT ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$ ) dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  da cadeia alquila (Eqs. 25-27) nas Estratégias 1 a 3, enquanto a Estratégia 4 calcula tais contribuições a partir de uma função linear da massa molar apresentada na Eq. 24 (Chen; Mutelet; Jaubert, 2012). A Estratégia 1 usa apenas massa específica a pressão atmosférica na parametrização do LI puro, enquanto as Estratégias 2 a 4 utilizam também dados experimentais de velocidade do som.

Loreno (2017) apresentou estratégias iguais, porém limitadas às famílias  $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  e  $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ . Nesta etapa da tese, foi incluída a família  $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$  nas análises. Outro objetivo deste trabalho é avaliar a influência do esquema de associação na parametrização da sPC-SAFT para LIs. Por esta

razão, a Estratégia 2 de parametrização, que utiliza massa específica e a velocidade do som dos LIs puros à pressão atmosférica foi também avaliada utilizando os esquemas de associação 3B e 4C.

Os valores de  $DMQR$  (Eq. 30) calculados para solubilidade do  $CO_2$  nos LIs foram utilizados como critério de comparação e análise de desempenho preditivo do modelo utilizando os três esquemas de associação testados.

Tabela 5 - Estratégias utilizadas na modelagem de LIs puros com a sPC-SAFT

Estratégia	Método		Propriedades		Parâmetros Associativos	
	Lit. <sup>a</sup>	CG <sup>b</sup>	Massa específica	Velocidade do Som	1-alcanóis	Proposta <sup>c</sup>
1		v	v			v
2		v	v	V		v
3		v	v	V	v	
4	v		v	V	v	

<sup>a</sup>Chen; Mutelet; Jaubert, 2012; Tihic *et al.* (2008); <sup>c</sup>Loreno *et al.*, 2019 (Apêndice A).

**Nota:** Os dados experimentais utilizados nas estratégias são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Fonte: O Autor, 2023

A utilização de dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica e na mesma temperatura permite a obtenção da compressibilidade isentrópica. A informação de massa específica em diferentes temperaturas permite obter o coeficiente de expansão térmica. Estas propriedades, junto com a capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ), permitem obter a compressibilidade isotérmica em pressão atmosférica. Por outro lado, os dados de massa específica em pressão atmosférica e alta pressão permitem obter a compressibilidade isotérmica em diferentes pressões. Estando valores de massa específica em altas pressões disponíveis também em diferentes temperaturas, é possível obter o coeficiente de expansão térmica em diferentes pressões.

No próximo item, são apresentados os dados experimentais de massa específica e velocidade do som à pressão atmosférica utilizados na estimação dos parâmetros propostas pelas Estratégias 1 a 4, assim como os dados experimentais de solubilidade de  $CO_2$  nos LIs utilizados para os cálculos de  $DMQR$  pela Eq. 30.

### 2.3 Parametrização utilizando Massa Específica de LIs Puros em Alta Pressão

Ji *et al.* (2012) utilizaram uma abordagem que compara as estratégias de parametrização que utilizam apenas dados em pressão atmosférica com aquelas que utilizam dados em alta pressão. Seguindo esta abordagem de comparação, o presente trabalho incluiu outra estratégia de parametrização envolvendo propriedades termofísicas, na qual os parâmetros do modelo sPC-SAFT foram estimados utilizando dados de massa específica de LIs puros em uma faixa ampla de temperaturas e pressões (Tabela 6).

Tabela 6 - Seleção das propriedades termofísicas utilizadas no ajuste de dados experimentais de LIs puros com a sPC-SAFT

Estratégia	$\rho$	$u$	$P_{atm}$	Alta Pressão
1 ( $P_{atm}$ )	v	v	v	
2 (Alta P)	v		v	v

Fonte: O Autor, 2023.

As Tabelas 7 e 8 apresentam o conjunto de dados experimentais que foram utilizados no presente trabalho para o ajuste dos parâmetros do modelo sPC-SAFT (que equivale à PC-SAFT para substâncias puras) seguindo as estratégias propostas nas Tabelas 5 e 6. Os dados experimentais utilizados na obtenção das curvas de solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs estão contidos na Tabela 9.

Além disso, é realizada a melhor comparação entre as duas abordagens por meio das seguintes etapas:

- Comparação entre as propriedades obtidas pelo modelo e aquelas obtidas através dos dados experimentais;
- Avaliação dos dados experimentais de massa específica nas referências de pressão atmosférica e alta pressão, fixando a pressão em 0,1 MPa;
- Avaliação da compatibilidade dos desvios com a incerteza experimental;

- Cálculo da compressibilidade isotérmica ( $k_T$ ) e do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) utilizando os dados experimentais em pressão atmosférica e alta pressão (Eqs. 8-14);

Tabela 7 - Dados experimentais utilizados na parametrização de LIs apróticos utilizando dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica

LI	Massa específica			Velocidade do Som		
	Temperatura/K	Incerteza/g.cm <sup>-3</sup>	Autor(es)	Temperatura/K	Incerteza/m.s <sup>-1</sup>	Autor(es)
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	273.15 – 363.15	0,00020	[1],[2],[3],[4]	273.15 – 413.15	0,70	[1],[2],[4]
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	273.15 – 363.15	0,00020	[5],[6]	273.15 – 413.15	0,70	[7],[8]
[C <sub>3</sub> -Mpy][NTf <sub>2</sub> ]	293.15 – 343.15	0,00020	[9],[10],[11]	293.15 – 333.15	1,00	[12],[10],[11]
[C <sub>4</sub> -Mpy][NTf <sub>2</sub> ]	293.15 – 343.15	0,00020	[10]	293.15 – 333.15	1,00	[10]
[C <sub>3</sub> -Mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	293.15 – 323.15	0,00002	[13],[14]	293.15 – 323.15	0,30	[13],[15]
[C <sub>4</sub> -Mpyr][NTf <sub>2</sub> ]	293.15 – 323.15	0,00003	[13],[14]	293.15 – 323.15	0,50	[15],[16]
[C <sub>2</sub> -py][NTf <sub>2</sub> ]	293.15 – 338.15	0,00005	[17]	293.15 – 333.15	0,05	[17]
[C <sub>4</sub> -py][NTf <sub>2</sub> ]	293.15 – 338.15	0,00005	[11],[16]	293.15 – 333.15	0,05	[16]
[C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	278.15 – 343.15	0,00080	[18]	293.15 – 318.15	0,20	[19]
[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	278.15 – 343.15	0,00080	[18]	293.15 – 318.15	0,20	[19]
[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	278.15 – 343.15	0,00080	[19]	293.15 – 318.15	0,10	[20]
[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	278.15 – 343.15	0,00080	[19]	293.15 – 318.15	0,10	[21]
[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	278.15 – 343.15	0,00080	[19]	293.15 – 318.15	0,10	[20]

[1] KANAKUBO et al. (2015); [2] SKOLRONEK et al. (2016); [3] ROCHA et al. (2013); [4] JACQUEMIN et al. (2008); [5] AZEVEDO et al. (2005); [6] HAIDOVA et al. (2015); [7] SAFAROV et al. (2013); [8] WIDEGREEN e MAGEE (2007); [9] ZOUKIK et al. (2016); [10] SEOANE et al. (2012); [11] OLIVEIRA et al. (2010); [12] DAKKACH et al. (2018); [13] GONZÁLEZ e GONZÁLEZ (2014); [14] ZOREBSKI et al. (2017); [15] RYBCZYNSKA et al. (2014); [16] YEBRA et al. (2017); [17] BENITO et al. (2014); [18] PEREIRO et al. (2007); [19] SEDDON et al. (2002); [20] KUMAR (2008); [21] GARCIA-MIAJA et al. (2009).

Fonte: O Autor, 2023

Tabela 8 - Dados experimentais utilizados na parametrização de LIs apróticos utilizando apenas dados de massa específica em pressão atmosférica e altas pressões

LI	Temperatura/K	Pressão/MPa	Incerteza/g.cm <sup>-3</sup>	Autor
[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	283,15 – 323,15	0.1 – 60	0,0003	[1]
[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	283,15 – 323,15	0.1 – 60	0,0003	[1]
[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	283,15 – 323,15	0.1 – 60	0,0003	[1]
[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	293,15 – 393,15	0.1 – 10	0,0010	[2]
[C <sub>8</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	293,15 – 393,15	0.1 – 10	0,0010	[2]
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	273,15 – 353,15	0.1 – 40	0,0020	[3],[4],[5]
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	273,15 – 353,15	0.1 – 40	0,0005	[3],[6],[7],[8]
[C <sub>3</sub> -Mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	293,15 – 393,15	0.1 – 35	0,0005	[9]
[C <sub>4</sub> -Mpyr][Tf <sub>2</sub> N]	293,15 – 393,15	0.1 – 35	0,0005	[9]
[C <sub>3</sub> -Mpy][Tf <sub>2</sub> N]	293,15 – 393,15	0.1 – 20	0,0005	[9]
[C <sub>4</sub> -Mpy][Tf <sub>2</sub> N]	278,15 – 398,15	0.1 – 20	0,0005	[10]

[1] SANMAMED et al. (2010); [2] GARDAS et al. (2007); [3] SKOWRONEK et al. (2016); [4] KANAKUBO et al. (2014); [5] HAMIDOVA et al. (2015); [6] ESPERANÇA et al. (2006); [7] KANDIL; MARSH (2007); [8] SAFAROV et al. (2013); [9] GARDAS et al., 2008; [10] DAKKACH et al. (2018).

Fonte: O Autor, 2023

Tabela 9 - Dados experimentais de solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs em uma ampla faixa de temperatura e pressão

LI	Temperatura/K	Pressão/MPa	Incerteza	Autor
[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	313,15 – 363,15	0,10 – 70	0,005	[1]
[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	313,15 – 363,15	0,10 – 90	0,003 – 0,007	[2]
[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	313,15 – 363,15	0,10 – 50	0,001	[3]
[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	313,15 – 363,15	0,10 – 100	-	[4]
[C <sub>8</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	313,15 – 333,15	0,10 – 10	0,0002	[5]
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	314,15 – 344,55	0,10 – 45	0,0112	[6]
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	314,15 – 344,55	0,10 – 40	0,0135	[6]
[C <sub>3</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	313,15 – 333,15	0,01 - 2	0,0006	[7]
[C <sub>4</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	303,15 – 333,15	0,10 – 50	0,0005	[8]
[C <sub>4</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	298,15 – 333,15	0,10 – 1	-	[9]

[1] KROON et al. (2005); [2] CONSTANTINI et al. (2005); [3] GUTKOWSKI et al. (2016); [4] KAMPS et al. (2003); [5] BLANCHARD et al. (2001); [6] SHIN et al. (2008); [7] ZOUBEIK et al. (2016); [8] YIM et al. (2011); [9] YUNUS et al. (2012).

Fonte: O Autor, 2023

### 2.3.1 Análise Paramétrica

Outra contribuição do presente trabalho consiste na análise estatística e na ilustração gráfica da região de confiança dos parâmetros da SAFT. A região de confiança representa uma generalização multidimensional do intervalo de confiança, e consiste em conjunto de pontos em um espaço multidimensional (muitas vezes representado como um elipsoide em torno de um ponto) que é uma solução estimada para um problema, embora outras formas possam ocorrer (Draper; Smith, 1981; Schwaab *et al.*, 2008; Schwaab; Pinto, 2008). As regiões de confiança podem ser definidas para qualquer distribuição de probabilidade dos dados experimentais. O experimentador assume o nível de significância com base em uma incerteza definida. Feito isto, a distribuição de probabilidade dos erros, os dados experimentais obtidos e o nível de confiança considerado determinam a forma e o tamanho da região de confiança. Uma escolha natural é usar como limite para a função objetivo um valor limitado por uma distribuição  $\chi^2$  ou por uma distribuição  $F$ . Ao utilizar  $\chi^2$ , faz-se necessária a informação da proporção do erro aceitável (geralmente entre 5% e 10%). Para o caso da distribuição  $F$ , a informação do erro não se faz necessária. Entretanto, a estrutura do erro continua sendo importante (Schwaab *et al.*, 2008). Dessa forma, é calculado o limite máximo da função objetivo aceitável para o nível de confiança determinado ( $Lim_{FOBJ}$ ).

Nesta análise estatística, a função objetivo é descrita conforme a equação:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\delta_{\rho_i^{exp}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{u_i^{calc} - u_i^{exp}}{\delta_{u_i^{exp}}} \right)^2 \quad (31)$$

sendo  $\rho$  a massa específica,  $u$  a velocidade do som,  $n$  a quantidade de dados, e  $\delta$  o erro dos dados experimentais.

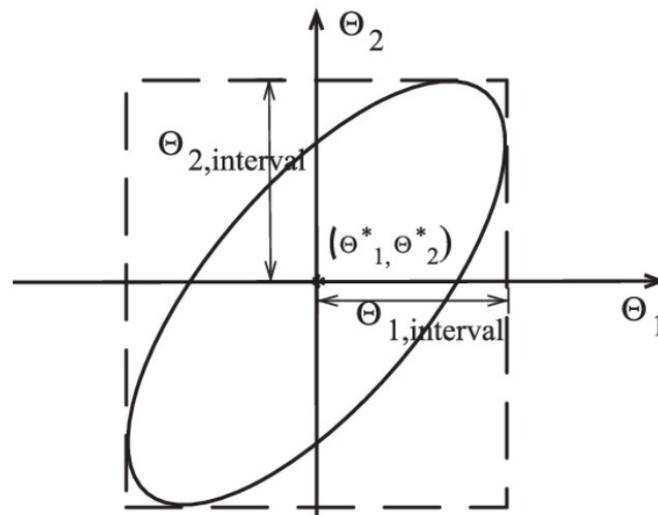
Para a abordagem que utiliza apenas dados de massa específica, a função objetivo foi adaptada conforme a equação:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\delta_{\rho_i^{exp}}} \right)^2 \quad (32)$$

sendo  $\rho$  a massa específica,  $n$  a quantidade de dados, e  $\delta$  a incerteza combinada dos dados experimentais.

A Figura 7 apresenta uma ilustração da região de confiança definida na forma de elipses (forma esta que será utilizada no presente trabalho).

Figura 7 - Representação da elipse de confiança paramétrica



Adaptado de: Hvidevold *et al.*, 2012.

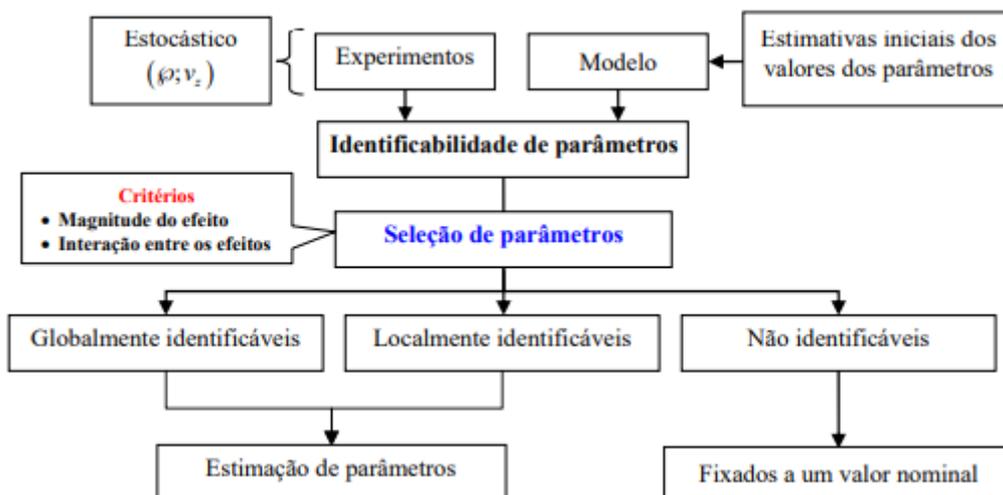
No presente trabalho, foi obtida a solução analítica para as hiperelipses de confiança através do truncamento no termo de segunda ordem da série de Taylor para a função objetivo, em relação aos parâmetros. Para tal, a matriz Hessiana da função objetivo em relação aos parâmetros do modelo no ponto ótimo foi calculada numericamente, e a matriz  $V$  foi obtida a partir da inversão da matriz Hessiana (Schwaab *et al.*, 2008).

Também foi realizada uma adaptação do método de PSO para obtenção de pontos dentro da região de confiança. Utilizou-se a movimentação das partículas no método PSO dando um peso maior para o termo de inércia e um peso menor para os termos de ótimo da posição da partícula e ótimo global para obtenção do valor da função objetivo em diferentes valores de parâmetros. Foram plotados todos os pontos que apresentaram valores de

função objetivo abaixo do limite superior definido pelo método (Schwaab *et al.*, 2008). Esse procedimento permitiu avaliar se a solução analítica é compatível com a solução numérica, que é muito mais demandante de tempo computacional, mas que não requer a simplificação imposta no método analítico com truncamento no termo quadrático da série de Taylor.

No caso dos parâmetros do termo associativo, não é possível obter uma região de confiança bem definida. A Hessiana obtida com a inclusão de ao menos um desses dois parâmetros é não inversível, e o resultado do método PSO confirmou que a região de confiança é muito ampla, o que representa um problema típico de identificabilidade paramétrica. A identificabilidade de parâmetros é um procedimento numérico que tem por objetivo determinar o conjunto de parâmetros de um modelo que são estimáveis por meio de dados experimentais disponíveis. A identificabilidade possui características importantes: interpretabilidade (definição do conjunto de parâmetros importantes para o bom comportamento do modelo), e simplificação (definição/redução do número de variáveis utilizadas no problema de otimização) (ALBERTON, 2013). Por esse motivo, as regiões de confiança analíticas foram obtidas fixando-se os parâmetros associativos em dados valores. A Figura 8 apresenta o algoritmo de identificabilidade paramétrica.

Figura 8 - Representação do algoritmo de identificabilidade paramétrica



Fonte: Alberton, 2013.

Alguns efeitos específicos sobre o cálculo da região de confiança foram explorados para a família  $[C_n\text{-Py}][\text{NTf}_2]$ . No presente trabalho, foram utilizadas

duas abordagens para o cálculo das propriedades termodinâmicas, a primeira que consiste na utilização de derivações analíticas, e outra que utiliza derivações numéricas da energia de Helmholtz. As abordagens se mostraram plenamente compatíveis entre si. Adicionalmente, realizou-se um estudo das regiões de confiança com o objetivo de avaliar se a forma pela qual as propriedades termodinâmicas foram calculadas influencia no formato das regiões de confiança dos parâmetros do modelo.

Por fim, avaliou-se a influência da quantidade de dados experimentais no desenho da região de confiança com o objetivo de verificar a amplitude desta região de acordo com o volume de dados de entrada imputados no modelo, visto que a quantidade de dados utilizados no modelo influencia diretamente na área da região de confiança.

A Tabela 10 apresenta um resumo das estratégias de ilustração da região de confiança utilizadas no presente trabalho.

Tabela 10 - Estratégias de ilustração da região de confiança dos parâmetros da PC-SAFT utilizadas pelo presente trabalho

<b>Estratégia</b>	<b>Derivadas de <math>A^{res}</math></b>	<b>Faixas de <math>\rho</math> e <math>u</math></b>
I-A		Restritas por $u$
II-A	Analíticas	Amplas
PSO-A		Amplas
I-N		Restritas por $u$
PSO-N	Numéricas	Amplas

Fonte: O Autor, 2023.

## 2.4 Aspectos Computacionais

Para implementação da modelagem matemática, foi utilizado o *Software Scilab 6.1.1*<sup>©</sup>. O equacionamento da sPC-SAFT foi implementado manualmente, assim como os métodos numéricos responsáveis pela resolução das equações. A função *fminsearch* (interna ao programa) foi utilizada na aplicação do Método *Simplex* (Nelder; Mead, 1965).

O Método *Swarm* (KENNEDY e EBERHART, 1995) foi implementado no *Software* supracitado. Os parâmetros utilizados para a busca com o Método PSO (*Particle Swarm Optimization*) para determinar conjuntos de parâmetros dentro da região de confiança são descritos abaixo:

$n_{pt}$  - Número de Partículas (abelhas) do Enxame ( $n_{pt} = 100$ );

$n_{iter}$  - Número de Iterações ( $n_{iter} = 100$ );

$w_0$  - Valores Inicial do Fator de Inércia ( $w_0 = 1,0$ );

$w_f$  - Valor Final do Fator de Inércia ( $w_f = 1,0$ );

$C_1$  - Valor da Ponderação da Contribuição Individual ( $C_1 = 0,25$ );

$C_2$  - Valor da Ponderação da Contribuição Global ( $C_2 = 0,25$ );

$n_{par}$  – Número de Parâmetros ( $n_{par} = 5$ );

Nível de Confiança - 95% ( $\alpha = 0,05$ )

Todos os valores intermediários de função objetivo para cada conjunto de parâmetros avaliado foram armazenados. Foram selecionados todos os conjuntos que levaram a função objetivo até o limite aceitável ( $Lim_{FOBJ}$ ). Os parâmetros finais selecionados foram plotados para inferir-se o espaço da região de confiança.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A presente seção apresenta um panorama geral dos resultados obtidos por meio da utilização da modelagem termodinâmica proposta e detalhada no Capítulo 2. A Seção 3.1 apresenta os resultados obtidos para a abordagem que utiliza dados em pressão atmosférica, enquanto a Seção 3.2 apresenta os resultados obtidos para a abordagem em alta pressão. A Seção 3.3 apresenta a comparação do desempenho do modelo utilizando a sPC-SAFT e sua versão completa (PC-SAFT) na predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> utilizando dados experimentais em pressão atmosférica, ambas adotando o esquema de associação 2B. Na Seção 3.4, são apresentados os resultados obtidos do cálculo de propriedades termofísicas e de solubilidade de CO<sub>2</sub> envolvendo líquidos iônicos com diferentes cátions e o ânion [NTf<sub>2</sub>].

#### 3.1 Refinamento da Estratégia de Parametrização utilizando Dados Experimentais em Pressão Atmosférica.

A avaliação da melhor estratégia de parametrização consistiu em duas etapas: modelagem das propriedades termofísicas de LIs puros, seguida pela predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. No trabalho inicial (Loreno, 2017), foram avaliadas, conjuntamente, as influências: (i) da inclusão de dados experimentais de velocidade do som em pressão atmosférica na parametrização da sPC-SAFT; (ii) da inclusão dos termos associativo (e também dos esquemas de associação) e polar (considerando ou não as interações de quadrupolo no CO<sub>2</sub>); e (iii) da aplicação do método de Tihic *et al.* (2008) na obtenção das contribuições dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> no cálculo dos parâmetros não associativos ( $m, \sigma, \varepsilon/k$ ) da cadeia alquil dos LIs.

O presente trabalho apresenta, nesta etapa, uma análise detalhada identificando a influência individual de cada passo proposto por Loreno (2017), visando isolar seus efeitos sobre o cálculo de propriedades termofísicas de LIs

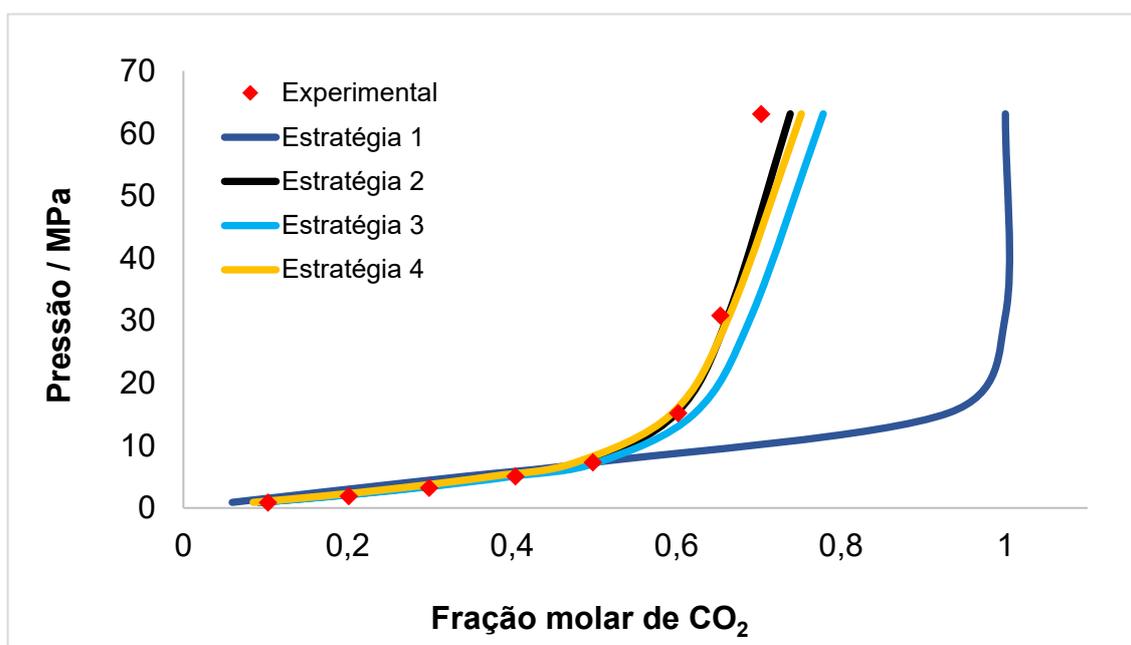
puros da família do metilimidazólio ( $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  e  $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ ) e sobre a predição da solubilidade de  $\text{CO}_2$  nos mesmos.

Além disso, foi incluído no refinamento da estratégia a avaliação da influência do tipo de esquema de associação na parametrização do LI. Além do esquema 2B, foram ajustados também os parâmetros de associação dos esquemas 3B e 4C, utilizando os mesmos dados experimentais de massa específica e velocidade do som de LIs das séries  $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  e  $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ .

Os resultados obtidos ao final desta etapa do trabalho de tese foram organizados na forma de artigo científico e publicados em periódico de circulação internacional (Loreno *et al.*, 2019), reproduzido no Apêndice A. São apresentados, nas Figuras 9-11, os principais resultados obtidos para a família  $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ .

Para  $\text{CH}_4$ , o modelo mostrou-se capaz de descrever a concavidade da curva de solubilidade e a ordem de magnitude dos valores, permitindo sua adequada utilização no contexto da remoção de  $\text{CO}_2$  de correntes de gás natural.

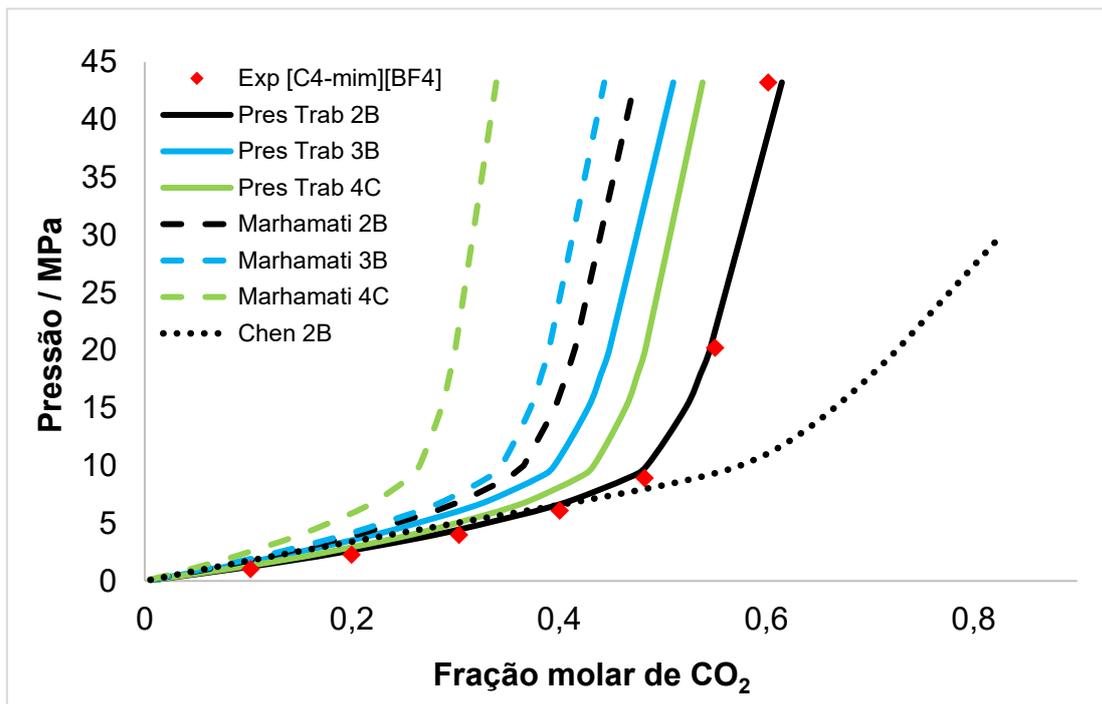
Figura 9 - Solubilidade de  $\text{CO}_2$  em  $[\text{C}_6\text{-mim}][\text{BF}_4]$  com a sPC-SAFT utilizando o esquema de associação 2B a 323.15 K



Nota: O parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) foi definido como nulo. Referência para estratégias contida na Tabela 5.

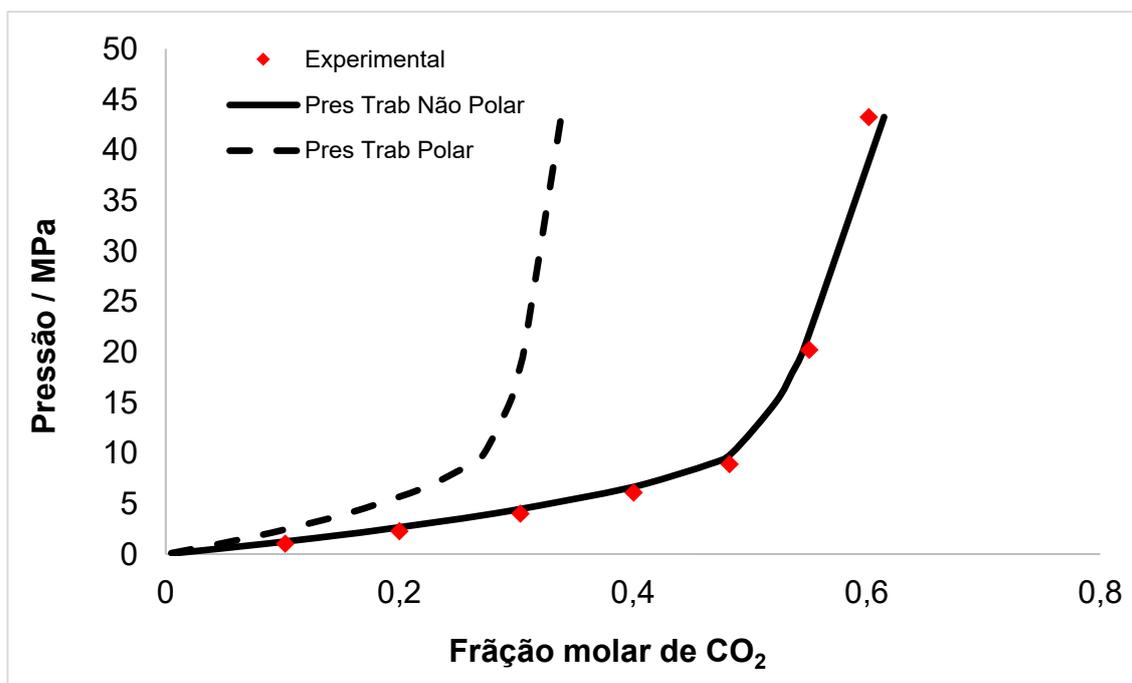
Adaptado de: Loreno *et al.*, 2019.

Figura 10 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] com a sPC-SAFT utilizando diferentes esquemas de associação a 323.15 K



Nota: O parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) foi definido como nulo.  
Adaptado de: Lorenzo *et al.*, 2019.

Figura 11 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] com a sPC-SAFT utilizando a estratégia 2 e avaliando a influência do termo polar a 323.15 K (eq. 23)



Nota: O parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) foi definido como nulo.  
Adaptado de: Lorenzo *et al.*, 2019.

A Figura 9 sugere que a melhor estratégia de parametrização consiste na obtenção dos parâmetros do modelo utilizando os métodos de CG, ajustando dados experimentais de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica e amplas faixas de temperatura. A partir da Figura 10 claramente mostra que a consideração a molécula como espécie associativa por meio do esquema 2B apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. A Figura 11 indica ser mais adequado desconsiderar as interações de quadrupolo no CO<sub>2</sub>.

Uma consideração importante a respeito da abordagem que utiliza a velocidade do som é que o cálculo da velocidade do som depende do  $C_P$  de gás ideal. Como esta informação não está disponível para LIs, é utilizado  $C_P$  experimental dos LIs como líquido. Além disso, são necessárias as informações de pelo menos 2 LIs para que os métodos de CG sejam utilizados, pois no cálculo estimativa inicial dos parâmetros do modelo utiliza-se a média dos parâmetros do LI base de cada membro da família.

Outro ponto importante é que os resultados foram obtidos sem a utilização de parâmetros de interação binária, mostrando que o modelo possui capacidade preditiva. Também vale ressaltar que os parâmetros associativos foram estimados e que a energia de associação se mostrou mais elevada do que aquela obtida para alcanóis, sendo este fator fundamental para substituir o efeito iônico por um efeito associativo equivalente.

Entretanto, observa-se que, em elevadas pressões, o modelo não prediz a solubilidade de CO<sub>2</sub> com a mesma acurácia observada em baixas pressões. Uma das hipóteses é que este fato ocorra porque foram utilizados dados de propriedades termofísicas apenas em pressão atmosférica na parametrização de LIs puros, e que os parâmetros obtidos foram extrapolados para calcular a solubilidade em pressões elevadas.

### **3.2 Comparação entre as Estratégias de Pressão Atmosférica e Alta Pressão**

Para fins de comparação, bem como para discutir o efeito em alta pressão, foi utilizada parte da abordagem empregada no trabalho de Ji *et al.*

(2012), onde os parâmetros da e-PC-SAFT foram estimados por meio do ajuste de dados experimentais de massa específica em uma ampla faixa de pressão (atmosférica - alta pressão).

Escolheu-se esta referência pois, em seu trabalho, Ji *et al.* (2012) utilizaram seis diferentes estratégias de modelagem para os LIs das famílias  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  e  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ . Nas estratégias propostas, os LIs foram considerados como moléculas ou como espécies iônicas totalmente dissociadas em cátion e ânion. Além disso, foi avaliada a influência dos termos associativo, polar e iônico na modelagem. Outro ponto importante é que os parâmetros associativos utilizados são diferentes de 1-alcanóis. A abordagem utilizada foi capaz de representar os dados de massa específica em uma ampla faixa de pressão com elevada acurácia, assim como realizar a predição da solubilidade de  $CO_2$  e  $CH_4$  sem a utilização de parâmetros de interação binários.

Todos os fatores citados mostram que o trabalho de Ji *et al.* (2012) convergem com as estratégias utilizadas no presente trabalho.

### 3.2.1 Avaliação da Estimação em Alta Pressão

Neste item, realizou-se a estimação de parâmetros utilizando dados de massa específica em pressão atmosférica e em pressões mais elevadas, sem utilizar dados de velocidade do som, com o objetivo de analisar o efeito da utilização de dados de massa específica em alta pressão na parametrização do modelo e no cálculo da solubilidade. Além das famílias do  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$  e do  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , foram incluídos LIs da família do 1-alkil-3-metilimidazólio bistrifluorometilsulfonilimida,  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , um dos mais seletivos para a separação  $CO_2/CH_4$ .

Os resultados para as famílias  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  e  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$  são apresentados nas Tabelas 11 e 12. Os resultados obtidos no presente trabalho são maiores para o parâmetro  $m$ , e menores para os demais parâmetros em relação aos apresentados por Ji *et al.* (2012). Desta forma,

pode-se concluir que as propriedades utilizadas na estratégia de parametrização impactam significativamente nos parâmetros obtidos.

Tabela 11 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT para o LI base utilizando a estratégia 2, dados de massa específica em pressão atmosférica e elevada pressão, e com o esquema de associação 2B

Família	$m$	$m\sigma^3 / \text{Å}^3$	$m\epsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k / \text{K}$	$F_{OBI}$
[C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	11,00	161,8	2692	0,00029	22862	42340
[C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	7,34	194,9	1999	0,04577	56931	453
[C <sub>n</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	7,91	332,7	2508	0,06980	33925	3310

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 12 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela PC-SAFT no presente trabalho, comparando com a literatura

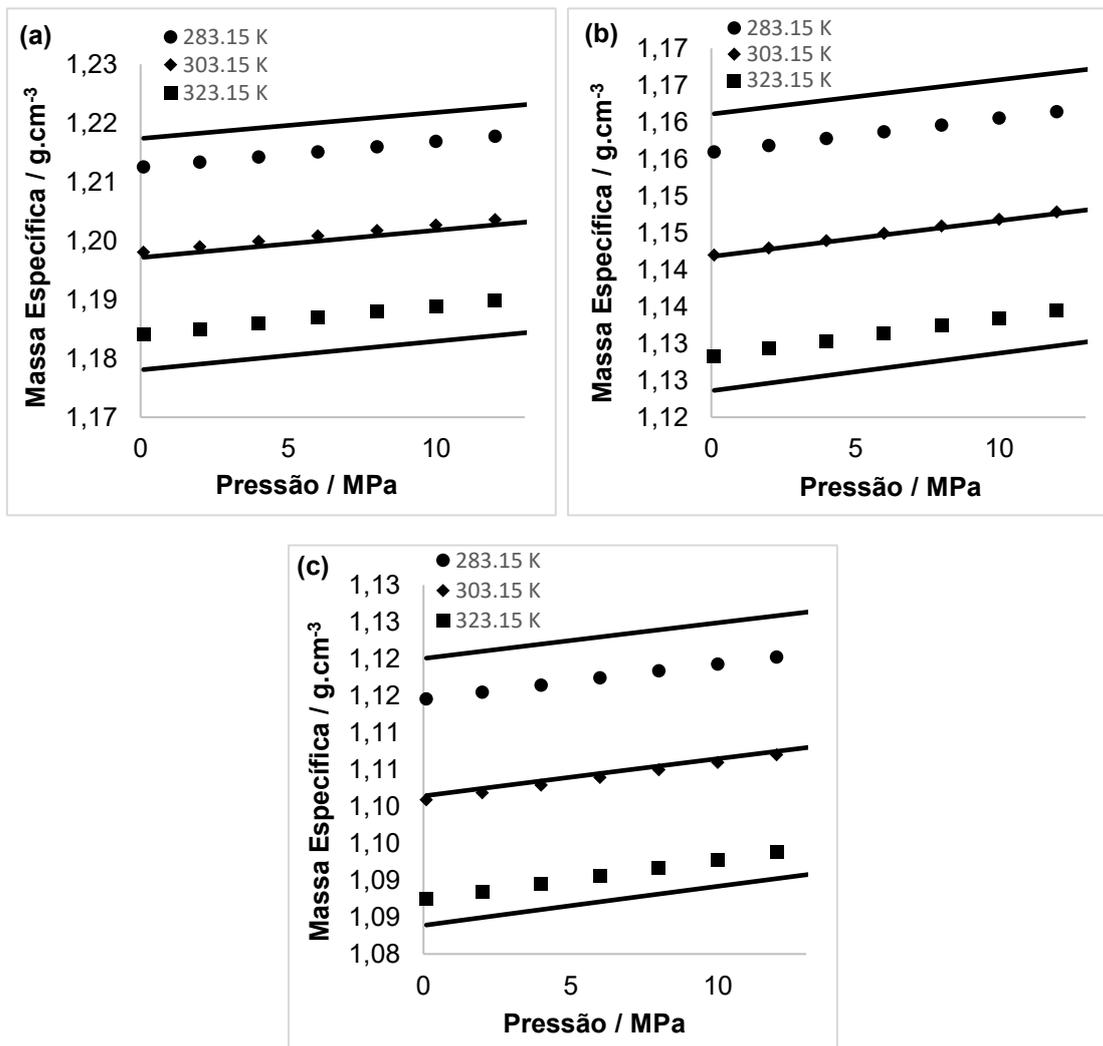
LI	Presente Trabalho			Ji et al. (2012)*		
	$m$	$\sigma / \text{Å}$	$\epsilon/k / \text{K}$	$m$	$\sigma / \text{Å}$	$\epsilon/k / \text{K}$
[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	12.80	2.76	244.35	4.42	4.11	492
[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	13.57	2.86	245.59	5.31	4.05	424
[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	14.34	2.95	246.70	7.02	3.86	387
[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	9.90	3.28	266.53	4.39	4.49	520
[C <sub>8</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	10.67	3.35	266.51	6.50	4.06	400
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	9.71	3.57	303.21	10.18	3.50	299
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	10.48	3.60	300.50	10.12	3.66	323

\*Estratégia 2, apresentada no material suplementar.

Fonte: O Autor, 2023.

As Figuras 12-14 apresentam as curvas de massa específica obtidas utilizando a metodologia proposta pela estratégia 2, descrita no capítulo 2.

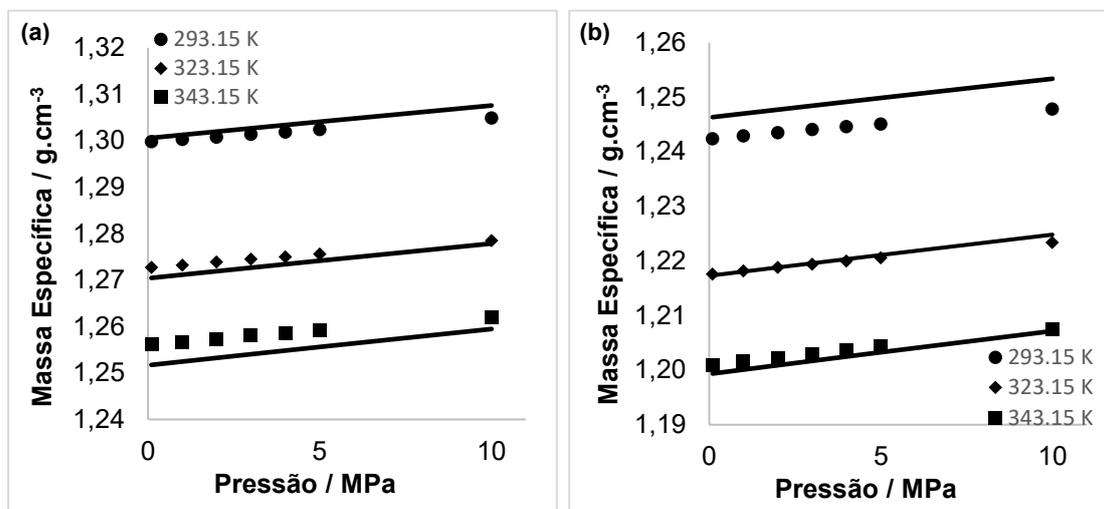
Figura 12 - Massa específica de  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$  em diferentes temperaturas e pressões



Símbolos: Dados experimentais (Tabela 8). Curvas sólidas: correlações obtidas pelo presente trabalho. Gráficos: (a)  $[C_4\text{-mim}][BF_4]$ , (b)  $[C_6\text{-mim}][BF_4]$  e (c)  $[C_8\text{-mim}][BF_4]$ .

Fonte: O Autor, 2023.

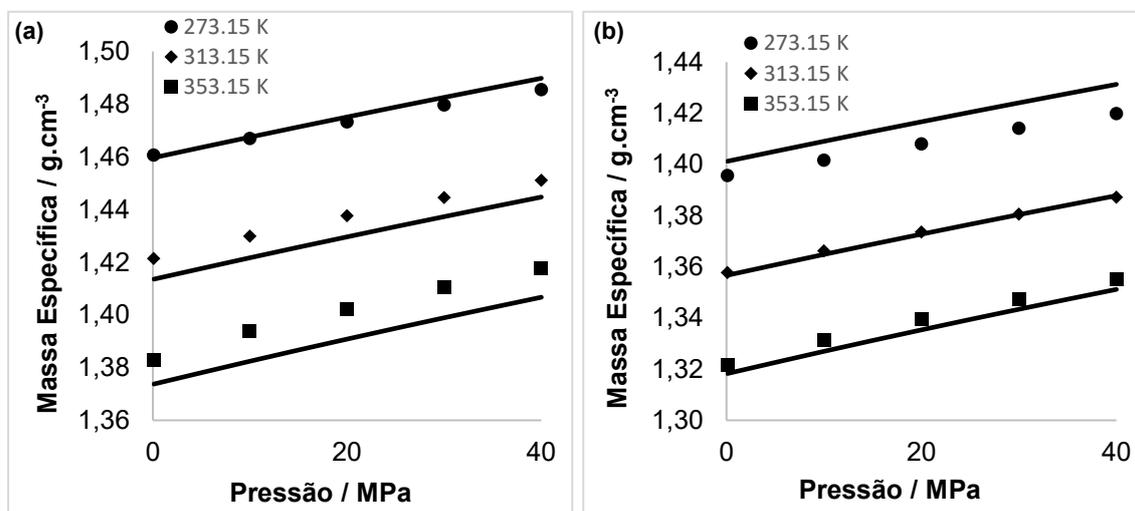
Figura 13 - Massa específica de  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  em diferentes temperaturas e pressões



Símbolos: Dados experimentais (Tabela 8). Curvas sólidas: predições obtidas pelo presente trabalho. Gráficos: (a)  $[C_6\text{-mim}][PF_6]$ , (b)  $[C_8\text{-mim}][PF_6]$ .

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 14 - Massa específica de  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$  em diferentes temperaturas e pressões



Símbolos: Dados experimentais (Tabela 8). Curvas sólidas: predições obtidas pelo presente trabalho. Gráficos: (a)  $[C_4\text{-mim}][NTf_2]$ , (b)  $[C_6\text{-mim}][NTf_2]$ .

Fonte: O Autor, 2023.

As Tabelas 13-15 apresentam a comparação entre os valores obtidos para os parâmetros do modelo utilizando as estratégias 1 e 2 (Tabela 6).

Tabela 13 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela abordagem em pressão atmosférica com aqueles obtidos nessa etapa do trabalho para a família [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>]

Fonte	<i>m</i>	$m\sigma^3 / \text{Å}^3$	$m\varepsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\varepsilon^{AB}/k / \text{K}$
Alta P	11,00	161,8	2692	0,00029	22862
P <sub>atm</sub>	8,54	162,9	2232	0,00036	20369
Δ vs Patm	28,8%	0,7%	20,6%	19,4%	12,2%

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 14 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela abordagem em pressão atmosférica com aqueles obtidos nessa etapa do trabalho para a família [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>]

Fonte	<i>m</i>	$m\sigma^3 / \text{Å}^3$	$m\varepsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\varepsilon^{AB}/k / \text{K}$
Alta P	7,34	194,9	1999	0,04577	56931
P <sub>atm</sub>	8,99	194,2	2391	0,00944	21146
Δ vs Patm	18,4%	0,4%	16,4%	384,9%	169,2%

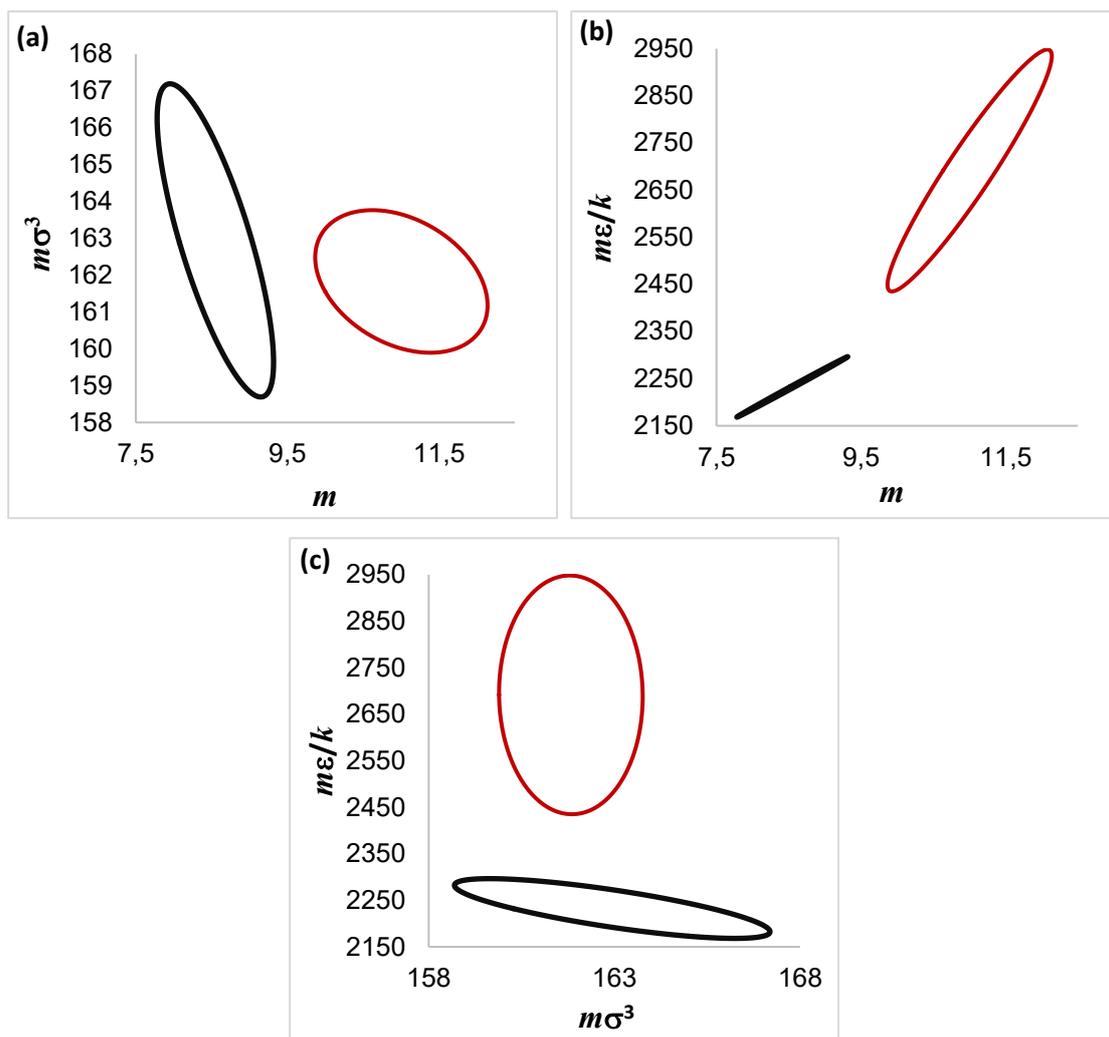
Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 15 - Comparação entre os parâmetros obtidos pela abordagem em pressão atmosférica com aqueles obtidos nessa etapa do trabalho para a família [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]

Fonte	<i>m</i>	$m\sigma^3 / \text{Å}^3$	$m\varepsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\varepsilon^{AB}/k / \text{K}$
Alta P	7,91	332,7	2508	0,06980	33925
P <sub>atm</sub>	11,16	311,6	2767	0,04032	27217
Δ vs Patm	29,1%	6,8%	9,4%	73,1%	24,6%

Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise das Tabelas 13-15, conclui-se que, as estratégias 1 e 2 levam a diferentes valores ótimos para os parâmetros da GC-sPC-SAFT (com exceção de  $m\sigma^3$ ). Através da análise da região de confiança para os parâmetros do modelo, foi possível avaliar se tais diferenças são estatisticamente significativas. A análise dos parâmetros associativos não será apresentada neste estudo, pois suas regiões de confiança são muito largas, não sendo possível a representação gráfica. A Figura 15 apresenta as elipses de confiança obtidas para os LIs da família [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>].

Figura 15 - Regiões de confiança para  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ 

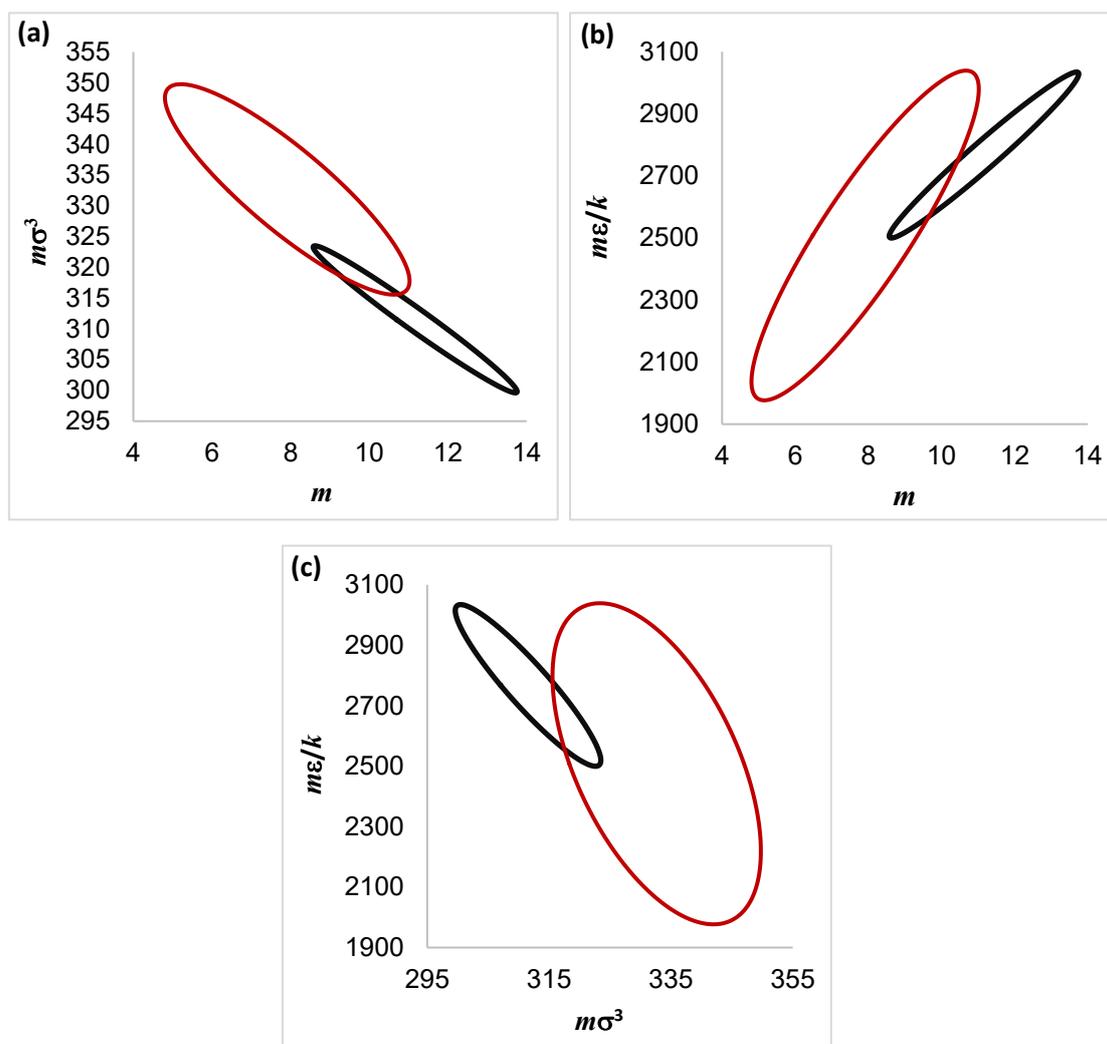
Curvas pretas: Estratégia 1. Curvas vermelhas: Estratégia 2. Gráficos: **(a)**  $m\sigma^3$  em função de  $m$ , **(b)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m$ . **(c)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m\sigma^3$ .  
 Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise da Figura 15, conclui-se que as regiões de confiança estão afastadas entre si e sem intersecções. A estratégia 2 leva a regiões de confiança mais amplas, especialmente na Figura 15b, confirmando a alta incerteza dos parâmetros do modelo, principalmente para  $m\epsilon/k$ . Por outro lado, a estratégia 1 leva a maiores intervalos de confiança para  $m\sigma^3$ . A estratégia 2 apresenta menor correlação entre os parâmetros, o que pode ser observado de forma comparativa através da forma das elipses. Considerando estes fatores, e também a complexidade da obtenção de dados experimentais em alta pressão, a análise das regiões de confiança parece não indicar vantagens

relevantes na utilização da estratégia 2 para  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$  com os dados utilizados na presente análise.

O estudo análogo foi realizado para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , e os resultados são apresentados a seguir:

Figura 16 - Regiões de confiança para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$



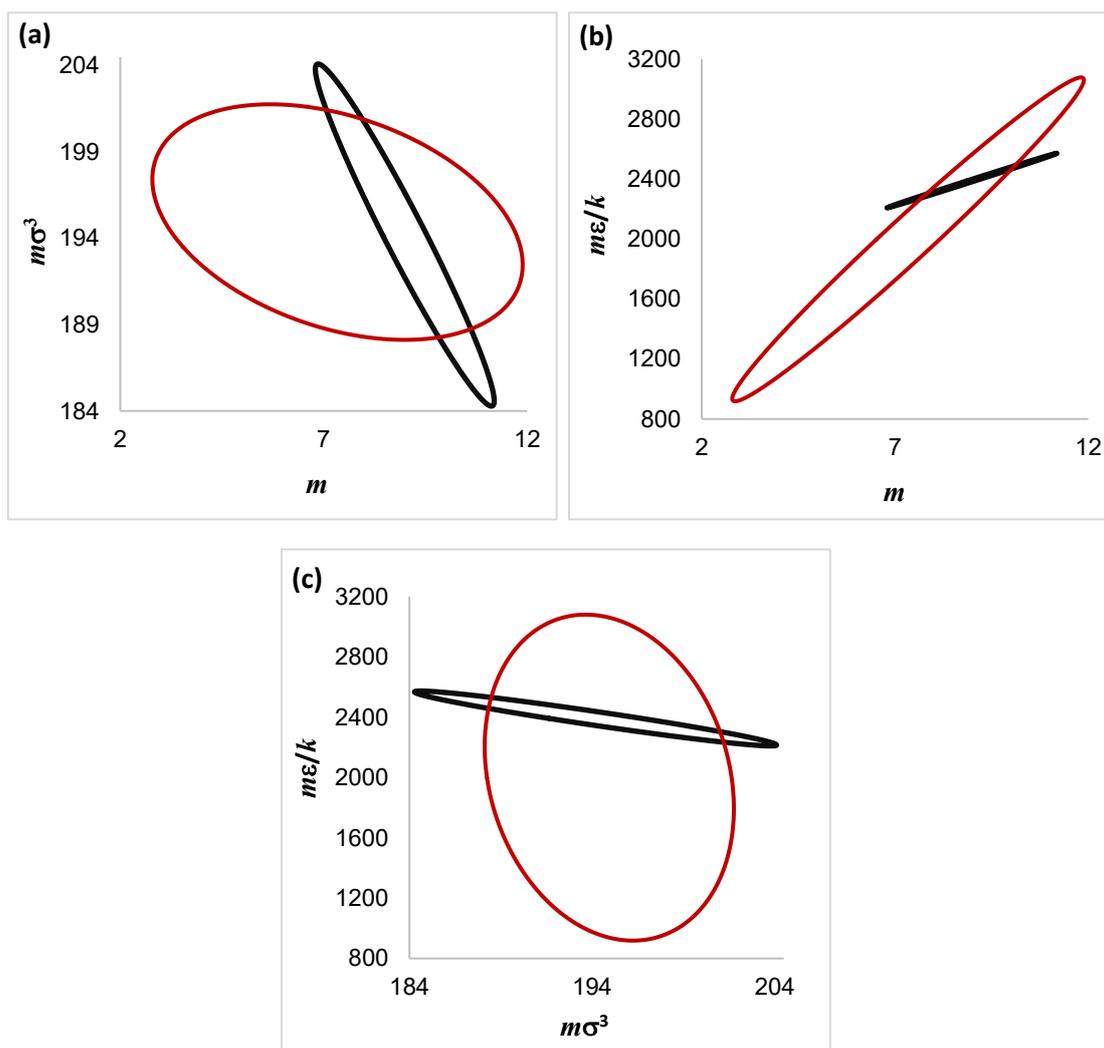
Curvas pretas: Estratégia 1. Curvas vermelhas: Estratégia 2. Gráficos: **(a)**  $m\sigma^3$  em função de  $m$ , **(b)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m$ . **(c)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m\sigma^3$ .  
Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise da Figura 16, observa-se que os intervalos são menores que aqueles apresentados na Figura 15 (entre duas e quatro vezes). Também é possível observar que as distâncias entre os centroides das elipses na Figura 15 são menores (entre 15% e 33%) que as distâncias apresentadas na Figura 16, e que as regiões de confiança da Figura 16 são mais amplas e próximas uma da outra, havendo intersecções. A estratégia 2 leva a regiões de

confiança mais amplas e com alta incerteza paramétrica, mesmo utilizando mais dados. Os intervalos de temperatura das famílias  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  e  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$  são próximos, sendo a diferença mais relevante no número de membros da família: dois para  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  e três para  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ .

Por fim, realizou-se o estudo para a família  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ . Os resultados são apresentados a seguir:

Figura 17 - Regiões de confiança para  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$



Curvas pretas: Estratégia 1. Curvas vermelhas: Estratégia 2. Gráficos: (a)  $m\sigma^3$  em função de  $m$ , (b)  $m\varepsilon/k$  em função de  $m$ . (c)  $m\varepsilon/k$  em função de  $m\sigma^3$ .

Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise da Figura 17, observa-se que os intervalos de confiança são maiores (entre duas e nove vezes) que a família  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ , e cerca de duas vezes maiores que a família  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$  para  $m$  e  $m\varepsilon/k$ , embora os intervalos de confiança para  $m\sigma^3$  sejam metade daqueles obtidos

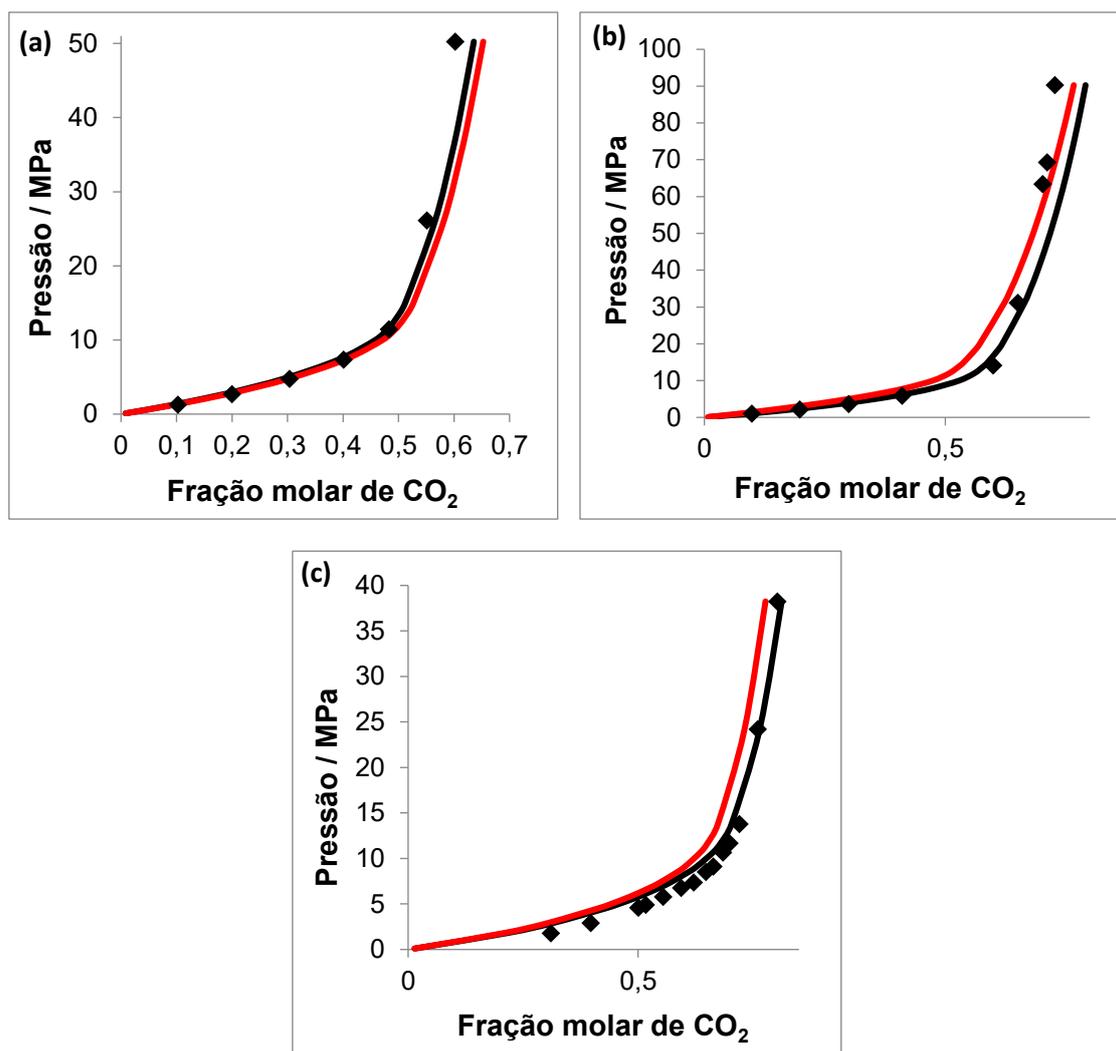
para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ . A distância entre os centroides para  $m$  e  $m\sigma^3$  é maior, enquanto a distância para  $m\epsilon/k$  é menor para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ . A Figura 17 também mostra que há intersecção entre as regiões de confiança. Assim como observado nos casos anteriores, a estratégia 2 leva a regiões de confiança mais amplas devido à alta incerteza dos parâmetros do modelo, apesar de utilizar um maior número de dados. Para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , os intervalos de temperatura são maiores do que aqueles utilizados nas outras famílias, enquanto que os intervalos de pressão são maiores que os da família  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ .

Analisando os três casos ( $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  e  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ ), conclui-se que o maior número de membros na família (e, conseqüentemente, a utilização de mais dados experimentais), pode levar a menores regiões de confiança. Comparando os resultados com  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$  e  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , observou-se menores distâncias entre os centroides das regiões de confiança para as estratégias 1 e 2 para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , que dispunha de dados experimentais em um intervalo mais amplo de temperatura. Essa análise indica que a disponibilidade de um banco de dados experimentais envolvendo intervalos mais amplos de temperatura permitiria um ajuste de parâmetros com menores intervalos de confiança.

Em todos os casos, os parâmetros do modelo são mais correlacionados utilizando a estratégia 1. As elipses de confiança não apresentam intersecções para  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ , apresentam pouca intersecção para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , e consideráveis intersecções para  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ .

### 3.2.2 Predição da Solubilidade de CO<sub>2</sub> utilizando a GC-sPC-SAFT

Os parâmetros ajustados com a GC-sPC-SAFT foram utilizados para calcular a solubilidade de CO<sub>2</sub> nos LIs das famílias  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  e  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$  utilizando o esquema associativo 2B. Nesta etapa, a solubilidade foi calculada sem a utilização de parâmetros binários de interação. A Figura 18 apresenta as curvas de solubilidade obtidas para os LIs mencionados.

Figura 18 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs utilizando a GC-sPC-SAFT

Símbolos: Dados experimentais. Curvas pretas: Estratégia 1 (Pressão atmosférica). Curvas

vermelhas: Estratégia 2 (Alta pressão). Gráficos: **(a)** [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>]. **(b)** [C<sub>6</sub>-mim][PF<sub>6</sub>]

**(c)** [C<sub>4</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.

Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise da Figura 18, observa-se que a estratégia 2 (que leva a regiões de confiança mais amplas) não apresenta melhores previsões para a solubilidade de CO<sub>2</sub>, exceto para a família [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] em pressões acima de 60 MPa. Em baixa pressão, as previsões são similares para ambas as estratégias. A família [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] possui regiões paramétricas sem intersecção, porém as curvas são similares para três famílias estudadas. Sendo assim, sugere-se que, para a previsão da solubilidade, a diferença entre os centroides parece ser mais importante que a intersecção entre as regiões de confiança. Ambas as estratégias são capazes de prever propriedades

termofísicas e solubilidade de CO<sub>2</sub> nos LIs estudados, porém a estratégia 1 mostrou-se mais promissora tanto na predição das propriedades termofísicas quanto no cálculo da solubilidade de CO<sub>2</sub>.

### 3.2.3 Análise da Diferenças dos Parâmetros de Entrada

Conforme apresentado na seção anterior, as diferenças entre os parâmetros de entrada das duas estratégias levam a consequências no cálculo da solubilidade e no desenho das regiões de confiança. Na estratégia 2 a Equação de Estado é utilizada para calcular somente a massa específica. A partir desta propriedade, calcula-se o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) e a compressibilidade isotérmica ( $k_T$ ), visando a comparação com os valores de  $\alpha$  e  $k_T$  calculados a partir de dados experimentais em toda faixa de pressão disponível. Já na estratégia 1, as mesmas informações podem ser calculadas apenas à pressão atmosférica. O cálculo da velocidade do som a partir da Equação de Estado (Eq. 15) utiliza a capacidade calorífica obtida experimentalmente, a massa específica,  $\alpha$  e  $k_T$  calculados pela equação de estado. Este cálculo retorna a informação da velocidade do som termodinâmica (velocidade do som no fluido quando não ocorrerem dispersões).

Apesar de a estratégia 2 proporcionar mais informações termodinâmicas, a estratégia 1 parece ter levado a melhores resultados nos casos investigados. As hipóteses para esta tendência avaliadas nesta seção, consistem na incompatibilidade parcial dos dados de entrada devido à inconsistência termodinâmica, incompatibilidade direta dos dados experimentais, ou o impacto de cada propriedade termofísica na função objetivo.

#### 3.2.3.1 Comparação entre as Massas Específicas de LIs a 0,1 MPa

As Tabelas 16 e 17 apresentam a diferença entre os dados de entrada a 0,1 MPa utilizados nas estratégias 1 e 2 para as famílias [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] e [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>], respectivamente. As Tabelas B2-B3, contidas no Apêndice B e não necessárias ao texto principal apresentam os respectivos valores de

densidade. No caso da família  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ , os mesmos dados foram utilizados em ambos os casos, não havendo diferença significativa entre as densidades.

Tabela 16 - Diferenças entre as massas específicas experimentais de LIs da família  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  a pressão de 0,1 MPa

Tipo	T (K)	$[C_4\text{-mim}][\text{BF}_4]$	$[C_6\text{-mim}][\text{BF}_4]$	$[C_6\text{-mim}][\text{BF}_4]$
Absoluto	293,15	0,0025	0,0042	0,0018
	303,15	0,0036	0,0035	-0,0008
	313,15	0,0037	0,0031	-0,0008
	323,15	0,0045	0,0040	-0,0007
%	293,15	0,2%	0,4%	0,2%
	303,15	0,3%	0,3%	-0,1%
	323,15	0,3%	0,3%	-0,1%
	323,15	0,4%	0,4%	-0,1%

Nota: As referências utilizadas para os dados experimentais estão contidas na Tabela 8

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 17 - Variações entre as massas específicas experimentais de LIs da família  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$  a pressão de 0,1 MPa

Tipo	T (K)	$[C_6\text{-mim}][\text{PF}_6]$
Absoluto	293,15	-0,0019
	303,15	-0,0010
	313,15	-0,0002
	323,15	0,0003
	333,15	0,0010
	343,15	0,0009
%	293,15	-0,1%
	303,15	-0,1%
	313,15	0,0%
	323,15	0,0%
	333,15	0,1%
	343,15	0,1%

Nota: As referências utilizadas para os dados experimentais estão contidas na Tabela 8

Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise das Tabelas 16 e 17, conclui-se que os dados experimentais de densidade nas mesmas condições de pressão (atmosférica) e temperatura obtidos por diferentes autores diferem entre si em uma faixa mais ampla daquela observada para a incerteza experimental. Pode-se atribuir esta divergência a alguns diversos fatores, tais como diferenças na pureza do LI utilizado (teor de umidade, por exemplo), técnicas de medição e complexidade de aparatos experimentais em elevada pressão. Os desvios são mais elevados para a família  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ , intermediários para a família  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ , e nulos para a família  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$  (visto que utilizou-se uma única fonte de

dados). Quanto à diferença entre os centroides das regiões de confiança, as diferenças em geral são elevadas para  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , intermediárias para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , e menores para  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ . O número de membros na família também parece ser um fator importante. A família  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$  possui três membros na família, enquanto as demais possuem dois membros. Este fato faz com que o modelo tenha que correlacionar as propriedades de um maior número de substâncias, o que pode ser o responsável pela menor região de confiança. Caso apenas dois membros da família tivessem sido utilizados, a região de confiança poderia ser maior, e apenas um subdomínio desta região de confiança leva à parâmetros capazes de correlacionar bem as propriedades destas três substâncias.

Para as famílias  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  e  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , a diferença entre os dados de massa específica em pressão atmosférica também pode ser a origem da diferença entre os centroides obtidos pelas duas estratégias.

### 3.2.3.2 Comparação entre os Coeficientes de Expansão Térmica e as Compressibilidades Isotérmicas de LIs a 0.1 Mpa

Nesta seção,  $\alpha$  e  $k_T$  em pressão atmosférica foram obtidos a partir de dados experimentais de massa específica, capacidade calorífica e velocidade do som em pressão atmosférica (dados de entrada da estratégia 1), ou a partir de dados de massa específica em alta pressão (dados de entrada da estratégia 2). A Tabela 18 apresenta a comparação entre os dados experimentais de  $\alpha$  em pressão atmosférica para as famílias  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$  e  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , respectivamente. A incerteza padrão para  $\alpha$  é de  $0,01 \cdot 10^{-4} K^{-1}$

Tabela 18 - Coeficiente de expansão térmica médio ( $K^{-1}$ ) a 0,1 MPa obtido a partir dos dados de entrada das estratégias 1 e 2

IL	Estratégia 1	Estratégia 2	Diferença
$[C_4\text{-mim}][BF_4]$	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$	3,8%
$[C_6\text{-mim}][BF_4]$	$6,39 \cdot 10^{-4}$	$6,05 \cdot 10^{-4}$	-5,3%
$[C_8\text{-mim}][BF_4]$	$6,64 \cdot 10^{-4}$	$6,16 \cdot 10^{-4}$	-7,2%
$[C_4\text{-mim}][NTf_2]$	$6,70 \cdot 10^{-4}$	$6,80 \cdot 10^{-4}$	1,5%
$[C_6\text{-mim}][NTf_2]$	$6,78 \cdot 10^{-4}$	$6,78 \cdot 10^{-4}$	0%
$[C_4\text{-mim}][PF_6]$	$6,22 \cdot 10^{-4}$	$6,85 \cdot 10^{-4}$	10,1%
$[C_6\text{-mim}][PF_6]$	$6,37 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	6,0%

Fonte: O Autor, 2023.

Exceto para  $[C_6\text{-mim}][NTf_2]$ , as diferenças em  $\alpha$  são todas acima de dez vezes a incerteza padrão. As maiores diferenças foram obtidas para a família  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , enquanto as menores diferenças foram observadas para a família  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ . Assim como ocorrido na análise dos dados de densidade, a diferença nos coeficientes de expansão térmica também pode estar contribuindo para a maior diferença entre os centroides das regiões de confiança para  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  assim como para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ .

A Tabela 19 apresenta a comparação entre as compressibilidades isotérmicas experimentais a pressão atmosférica ( $k_T$ ) para as famílias  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$  e  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , respectivamente. A incerteza padrão para  $k_T$  é de  $0.01 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ .

Tabela 19 - Compressibilidades isotérmicas ( $\text{MPa}^{-1}$ ) a 0.1 MPa obtidas a partir dos dados de entrada das estratégias 1 e 2

IL	Temperatura / K	Estratégia 1	Estratégia 2	Diferença
$[C_4\text{-mim}][BF_4]$	293,15	$3,82,10^{-4}$	$3,48,10^{-4}$	-8,9%
	303,15	$3,96,10^{-4}$	$3,57,10^{-4}$	-9,8%
	313,15	$4,11,10^{-4}$	$3,67,10^{-4}$	-10,7%
$[C_6\text{-mim}][BF_4]$	293,15	$4,31,10^{-4}$	$3,78,10^{-4}$	-12,3%
	303,15	$4,48,10^{-4}$	$3,90,10^{-4}$	-12,9%
	313,15	$4,65,10^{-4}$	$4,01,10^{-4}$	-13,8%
$[C_8\text{-mim}][BF_4]$	293,15	$4,69,10^{-4}$	$4,03,10^{-4}$	-14,1%
	303,15	$4,90,10^{-4}$	$4,16,10^{-4}$	-15,1%
	313,15	$5,10,10^{-4}$	$4,30,10^{-4}$	-15,7%
$[C_4\text{-mim}][NTf_2]$	293,15	$5,23,10^{-4}$	$5,18,10^{-4}$	-1,0%
	313,15	$5,65,10^{-4}$	$4,94,10^{-4}$	-12,6%
	333,15	$6,10,10^{-4}$	$5,66,10^{-4}$	-7,2%
$[C_6\text{-mim}][NTf_2]$	293,15	$5,52,10^{-4}$	$4,97,10^{-4}$	-10,0%
	313,15	$6,04,10^{-4}$	$5,13,10^{-4}$	-15,1%
	333,15	$6,60,10^{-4}$	$5,86,10^{-4}$	-11,2%
$[C_6\text{-mim}][PF_6]$	293,15	$4,40,10^{-4}$	$3,95,10^{-4}$	-10,2%
	303,15	$4,59,10^{-4}$	$4,04,10^{-4}$	-12,0%
	313,15	$4,78,10^{-4}$	$4,33,10^{-4}$	-9,4%

Fonte: O Autor, 2023.

Exceto para  $[C_4\text{-mim}][NTf_2]$ , todas as diferenças obtidas no cálculo de  $k_T$  pelas duas estratégias de parametrização são de cerca de doze vezes maior do que a incerteza experimental observada para esta propriedade derivada, e a diferença média para cada família é da mesma ordem de grandeza. Em todos os casos, os valores de  $k_T$  obtidos por meio da estratégia 2 são menores do que aqueles obtidos por meio da estratégia 1. Considerando que a estratégia 2 leva aos melhores resultados de referência para  $k_T$ , conclui-se que os valores

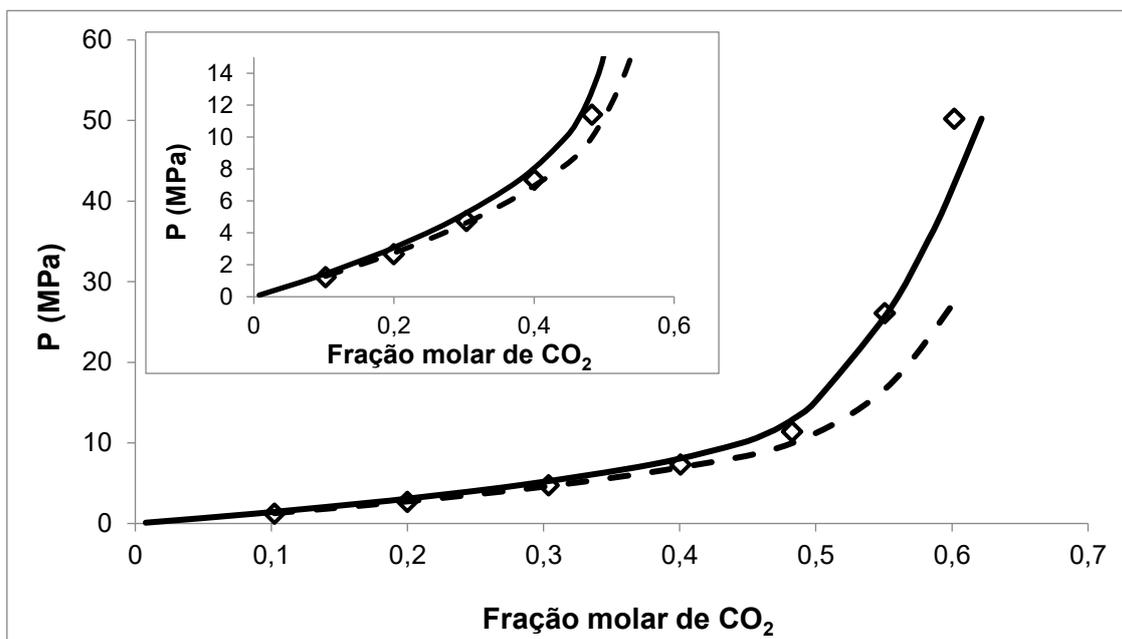
obtidos por meio da estratégia 1 são mais elevados. O principal termo para  $k_T$  obtido por meio da estratégia 1 é a compressibilidade isentrópica,  $k_S = 1/(u^2\rho)$ . Diante do exposto, a velocidade experimental do ultrassom deve ser menor que a velocidade do som termodinâmica, o que pode ocorrer devido à dispersão sonora. Entretanto, analisando as Figuras 14-16, não foram observados efeitos sistemáticos de  $k_T$  (mais elevado para a estratégia 1) nos parâmetros do modelo.

Uma vez que nenhuma diferença nos dados pôde explicar claramente a diferença entre os centroides das regiões de confiança, uma última hipótese a ser analisada é o fato de que a diferença entre nas funções objetivo pode explicar as diferenças nas regiões de confiança, porque a velocidade do som na função objetivo da estratégia 1 indiretamente impõe a informação de  $k_S$  (e então a informação de  $k_T$ ) na função objetivo. Porém, esta hipótese não foi estudada no presente trabalho, além de ser de difícil análise.

### **3.3 Avaliação da Utilização da GC-sPC-SAFT e da GC-PC-SAFT para a Predição da Solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em imidazólios**

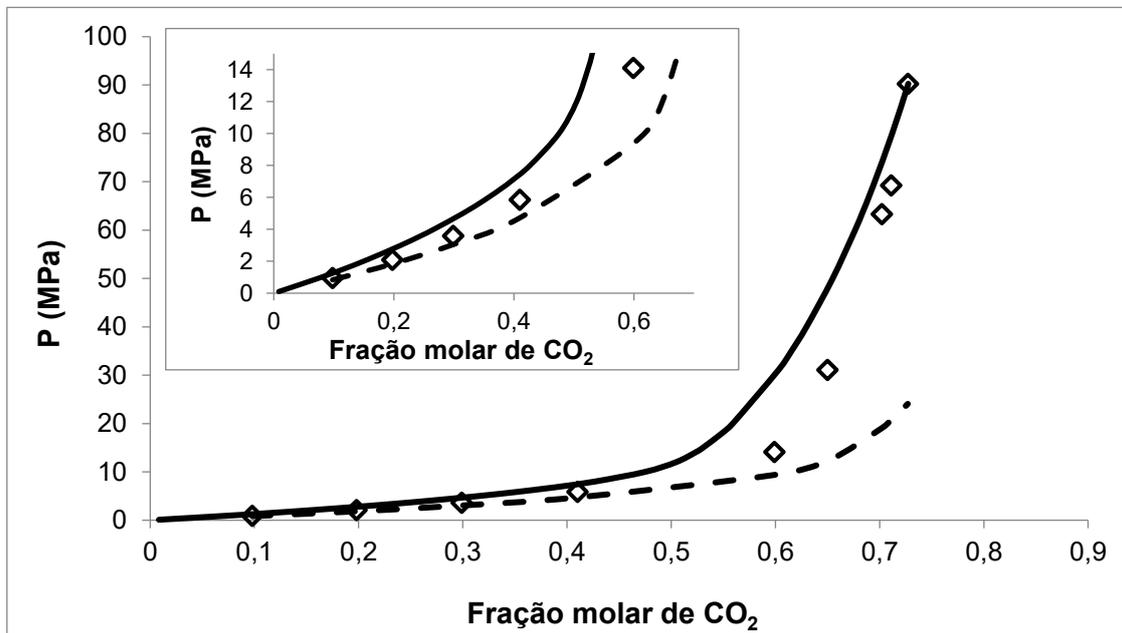
Nesta seção, serão discutidas duas contribuições relevantes do presente trabalho. A primeira delas consiste na comparação entre os desempenhos da GC-sPC-SAFT e sua versão completa (GC-PC-SAFT) na predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs da família do imidazólio, e comparando os valores experimentais com aqueles calculados pelos modelos em toda faixa de pressão para os LIs das famílias [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] e [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]. Em seguida, a comparação análoga é realizada para a solubilidade de CH<sub>4</sub> em imidazólio. Cabe destacar que o estudo da solubilidade de CH<sub>4</sub> nos LIs foi incluído nesta etapa de reorganização visando a análise da seletividade desses materiais em uma possível aplicação como agentes de separação mássica. Os resultados são apresentados a seguir.

Figura 19 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] em 333.15 K

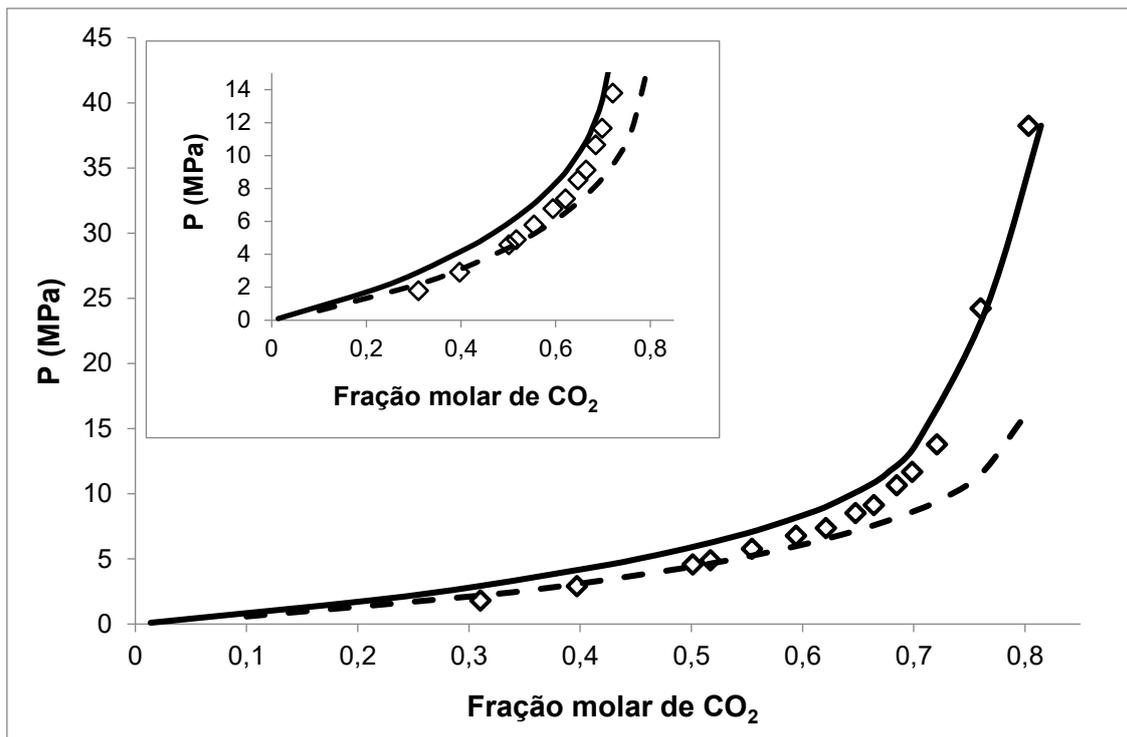


Símbolos: Dados experimentais. Curvas sólidas: GC-sPC-SAFT. Curvas tracejadas: GC-PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.  
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 20 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>6</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] em 333.15 K



Símbolos: Dados experimentais. Curvas sólidas: GC-sPC-SAFT. Curvas tracejadas: GC-PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.  
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 21 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] em 333.15 K

Símbolos: Dados experimentais. Curvas sólidas: GC-sPC-SAFT. Curvas tracejadas: GC-PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.  
Fonte: O Autor, 2023.

A partir das Figuras 19-21, conclui-se que, em pressões inferiores a 15 MPa, os melhores resultados foram obtidos por meio da utilização da GC-PC-SAFT; já em pressões superiores a 15 MPa, os melhores resultados foram obtidos utilizando a GC-sPC-SAFT. Apesar das diferenças entre o desempenho do modelo em diferentes faixas de pressão, a grande vantagem é que as duas equações podem ser utilizadas dependendo da faixa de pressão requerida pelo processo em questão.

O último passo da presente seção consiste na avaliação da predição da solubilidade de CH<sub>4</sub> em LIs da família do imidazólio. A Tabela 20 apresenta os parâmetros da PC-SAFT utilizados para o metano.

Tabela 20 - Parâmetros da PC-SAFT obtidos para CH<sub>4</sub>

$m$	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k$ (K)
1	3.7039	150.03

Fonte: Gross; Sadowski, 2001.

A Tabela 21 apresenta os valores experimentais de solubilidade disponíveis na literatura para o metano. Os LIs utilizados nesta etapa foram [C<sub>4</sub>-mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>4</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>6</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>], respectivamente.

Tabela 21 - Dados experimentais de solubilidade CH<sub>4</sub> em LIs da família do imidazólio

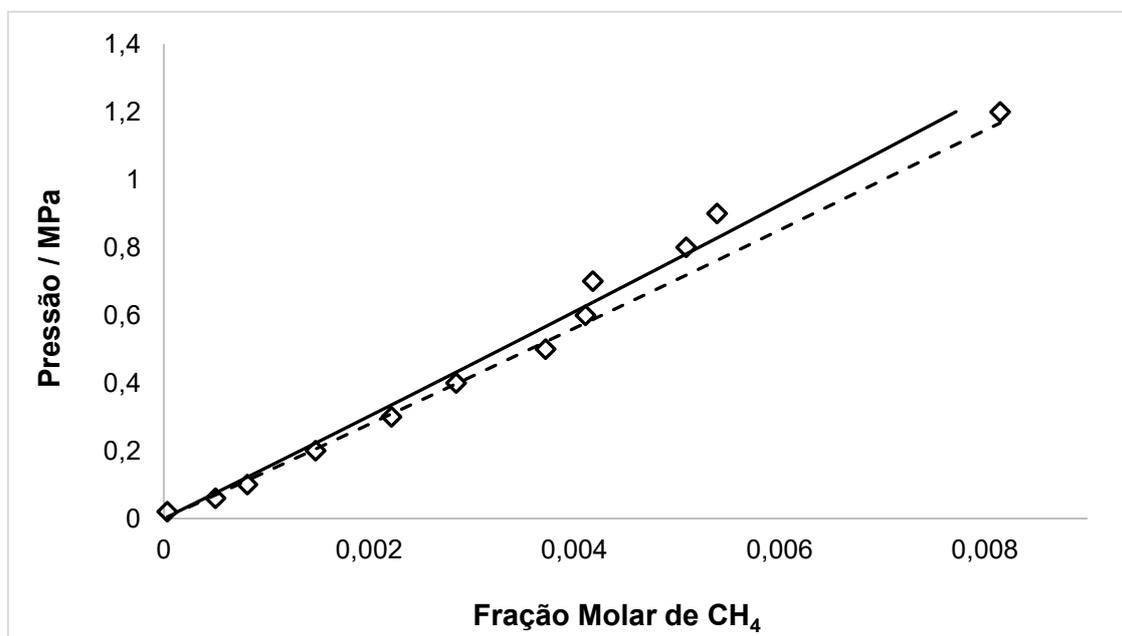
LI	Temperatura/K	Pressão/MPa	Incerteza/MPa	Autor
[C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	283,00 – 323,15	0,004 – 1,2990	0,05	[1]
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	313,15 – 453,15	1,501 – 16,027	0,03	[2]
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	293,30 – 413,25	0,886 – 9.300	0,01	[3]

[1] Anthony *et al.* (2002); [2] Raieissi; Peters (2010); [3] Kumelan *et al.* (2007).

Fonte: O Autor, 2023.

As Figuras 22-24 apresentam as curvas de solubilidade de CH<sub>4</sub> nos LIs da família do imidazólio calculadas pelas equações de estado GC-PC-SAFT e GC-sPC-SAFT a partir da estratégia 1 da Tabela 6 (densidade e velocidade do som em pressão atmosférica).

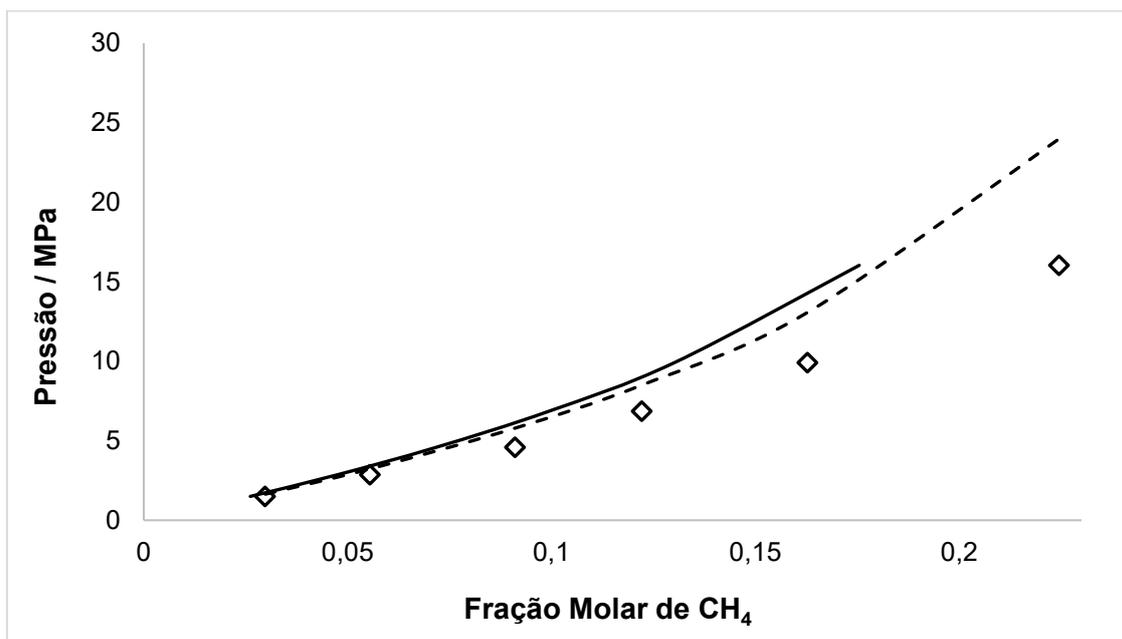
Figura 22 - Solubilidade de CH<sub>4</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] em 298.15 K



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 49. Curvas sólidas: GC-sPC-SAFT. Curvas tracejadas: GC-PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.

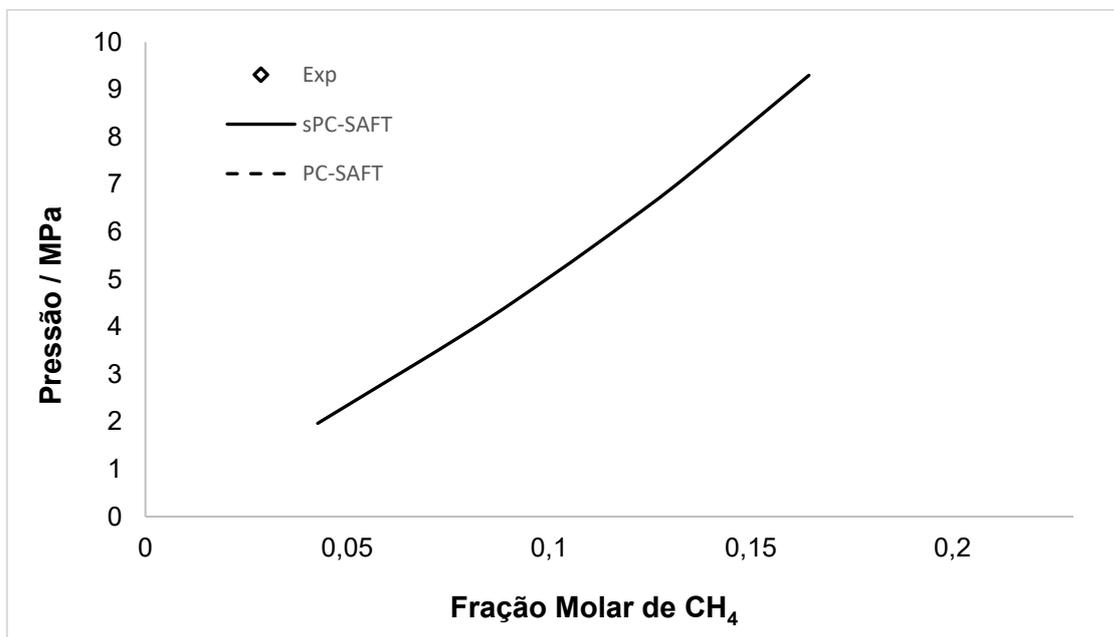
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 23 - Solubilidade de CH<sub>4</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] em 313.15 K



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 49. Curvas sólidas: GC-sPC-SAFT. Curvas tracejadas: GC-PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.  
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 24 - Solubilidade de CH<sub>4</sub> em [C<sub>6</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] em 373.25 K



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 49. Curvas sólidas: GC-sPC-SAFT. Curvas tracejadas: GC-PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.  
Fonte: O Autor, 2023.

A Tabela 22 apresenta os desvios médios quadráticos relativos na solubilidade de CH<sub>4</sub> em LIs obtidas através da utilização das duas equações de estado.

Tabela 22 - Desvios médios quadráticos entre dados experimentais e os valores calculados com a GC-PC-SAFT e a GC-sPC-SAFT

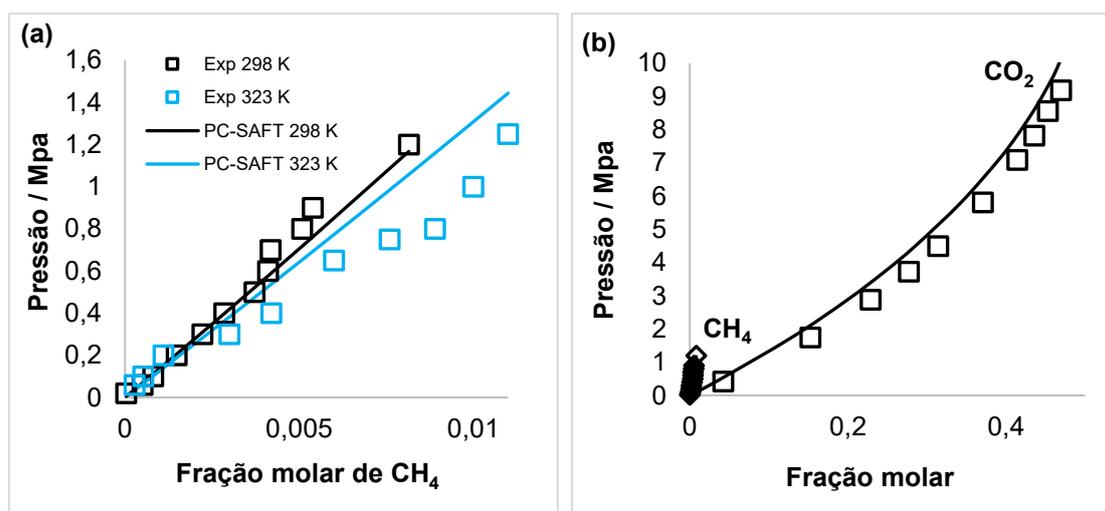
LI	DMQ (sPC-SAFT)	DMQ (PC-SAFT)	Temperatura/K
[C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	0,815	0,238	298,15
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	0,185	0,645	313,15
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	0,014	0,009	373,25

<sup>a</sup>Desvio em fração molar de CO<sub>2</sub>; <sup>b</sup>Desvio em pressão de equilíbrio.  
Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise das Figuras 22-24 e da Tabela 22, conclui-se que a GC-PC-SAFT foi capaz de prever a solubilidade de CH<sub>4</sub> com maior acurácia, e será utilizada nas análises posteriores.

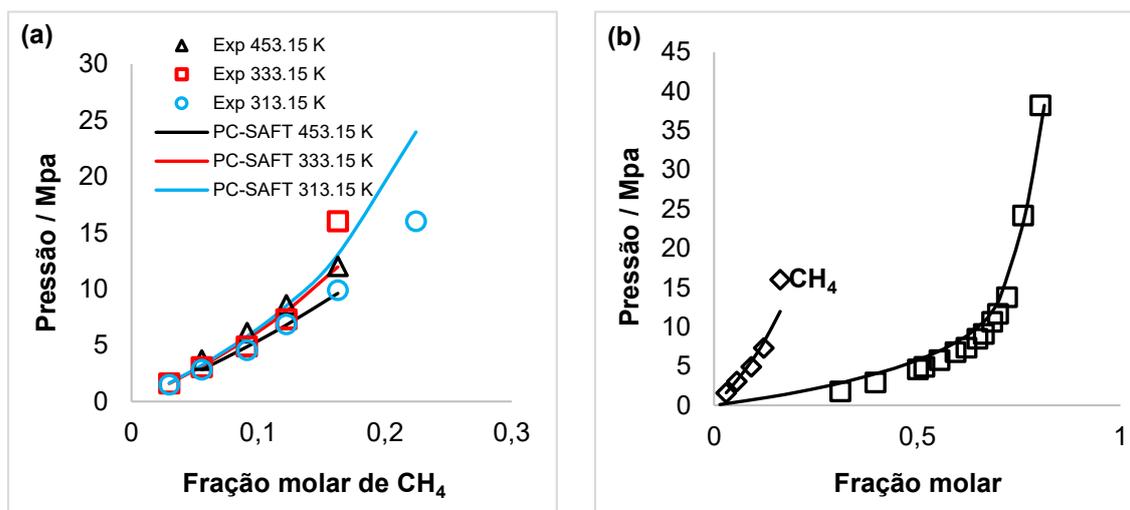
Em seguida, realizou-se a análise das curvas de solubilidade de metano em uma faixa mais ampla de temperatura, assim como a análise conjunta das curvas de solubilidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e o cálculo da seletividade ideal utilizando a PC-SAFT (Figuras 25-26).

Figura 25 - Solubilidades de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][PF<sub>6</sub>]



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 49. Curvas sólidas: GC-PC-SAFT. Gráficos: (a) CH<sub>4</sub> em diferentes temperaturas; (b) CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> a 298K e 323K, respectivamente. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 26 - Solubilidades de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]

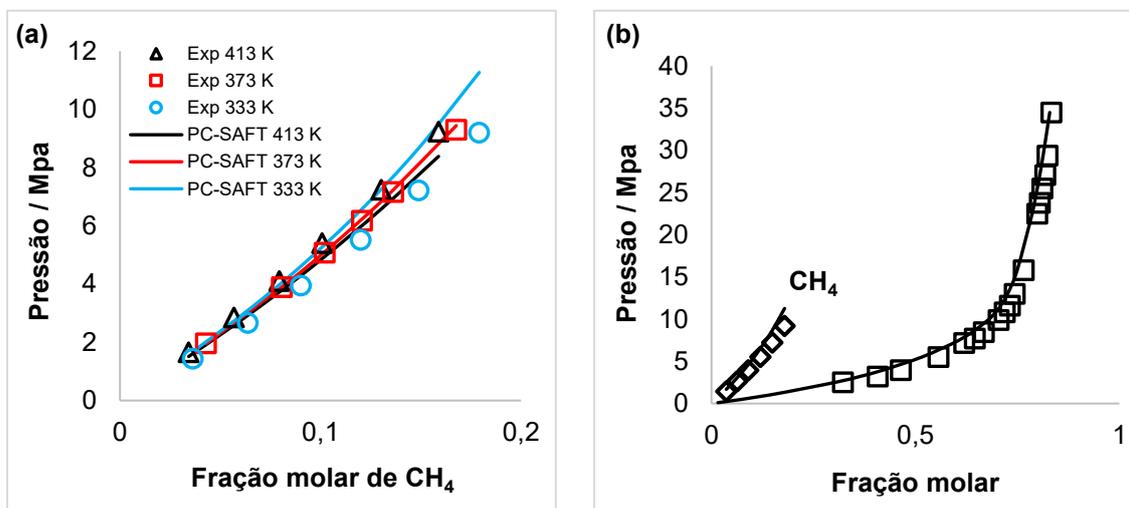
Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 49. Curvas sólidas: GC-PC-SAFT.

Gráficos:

(a) CH<sub>4</sub> em diferentes temperaturas; (b) CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> a 333K e 334K, respectivamente.

Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 27 - Solubilidades de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em [C<sub>6</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]

Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 49. Curvas sólidas: GC-PC-SAFT.

Gráficos: (a) CH<sub>4</sub> em diferentes temperaturas; (b) CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em 333K e 334K, respectivamente. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 23 - Desvio médio quadrático relativo em fração molar de CH<sub>4</sub> em diferentes temperaturas

LI	Temperatura/K								
	283.15	298.15	293.30	313.15	333.15	353.15 K	373.15	413.15	453.15
[C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	-	0,238	0,293	-	-	-	-	-	-
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	-	-	-	0,289	0,136	-	-	-	0,214
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	-	-	-	0,185	-	-	0,009	0,094	-

Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise das Figuras 25-27 e da Tabela 23, conclui-se que o modelo foi capaz de descrever a concavidade das curvas de solubilidade, assim como a ordem de grandeza da solubilidade de metano. Outro ponto observado é que o modelo descreve uma tendência oposta para a influência da temperatura na solubilidade de metano: a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura em uma determinada pressão, enquanto os dados experimentais demonstram o contrário.

A Tabela 23 mostra que os desvios obtidos para a solubilidade de CH<sub>4</sub> são consideráveis. Entretanto, espera-se que a seletividade não seja tão diferente da seletividade ideal, e que tais desvios não influenciem significativamente a seletividade. Sendo assim, conclui-se que o modelo desenvolvido pelo presente trabalho pode ser utilizado no contexto de remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas ricas em CH<sub>4</sub>.

### 3.4 Extensão da metodologia para líquidos iônicos apróticos contendo outros cátions e avaliação da utilização da GC-PC-SAFT

Outra contribuição do presente trabalho consiste no estudo de outras famílias de LIs apróticos, fixando o ânion [NTf<sub>2</sub>] e variando o cátion ligado a este. Foi implementada a abordagem que utiliza dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica, assim como a abordagem que utiliza dados de massa específica em pressão atmosférica e alta pressão. Os resultados para as famílias [C<sub>n</sub>-MPy][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>n</sub>-MPyr][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>n</sub>-Py][NTf<sub>2</sub>] são apresentados a seguir:

Tabela 24 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B para o LI base utilizando a estratégia 2 da Tabela 5 (dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica).

Família	$m$	$m\sigma^3 / \text{Å}^3$	$m\epsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k / \text{K}$	$F_{OBJ}$
[C <sub>n</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	9,458	342,0	2748	0,00018	24276	4172
[C <sub>n</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	12,50	326,3	3072	0,00057	45568	1958
[C <sub>n</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	12,80	299,3	3029	0,00153	25226	167185

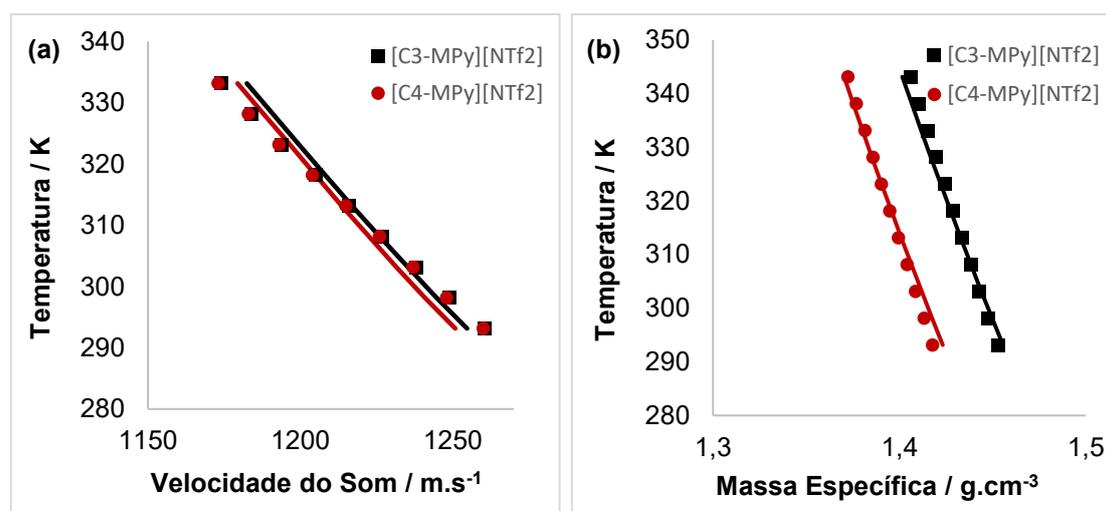
Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 25 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B utilizando a estratégia 2 da Tabela 5 (dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica)

LI	$M$ (g/mol)	$m$	$\sigma / \text{Å}$	$\epsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k / \text{K}$
[C <sub>3</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	416,36	10,87	3,394	283,5	0,00018	24276
[C <sub>4</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	11,26	3,417	282,9	0,00018	24276
[C <sub>3</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	408,38	13,91	3,087	244,9	0,00057	45568
[C <sub>4</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	422,41	14,29	3,119	245,4	0,00057	45568
[C <sub>2</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	388,31	13,83	2,958	235,8	0,00153	25226
[C <sub>4</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	416,36	14,60	3,031	237,4	0,00153	25226

Fonte: O Autor, 2023.

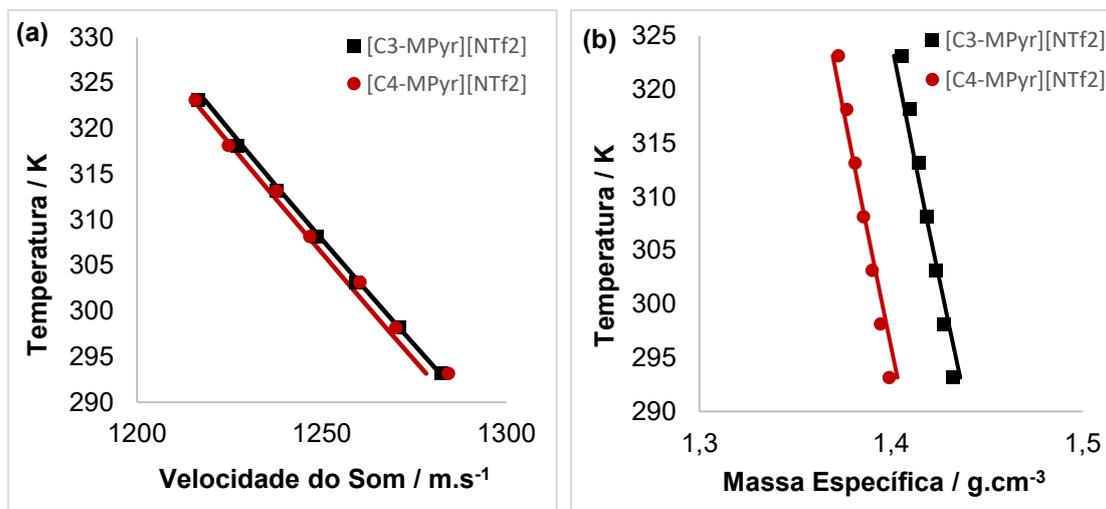
Figura 28 - Propriedades termofísicas de [C<sub>n</sub>-MPy][NTf<sub>2</sub>] em diferentes temperaturas e pressão atmosférica



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 7. Curvas sólidas: ajustes obtidos pelo presente trabalho. Gráficos: (a) Velocidade do som, (b) Massa específica.

Fonte: O Autor, 2023.

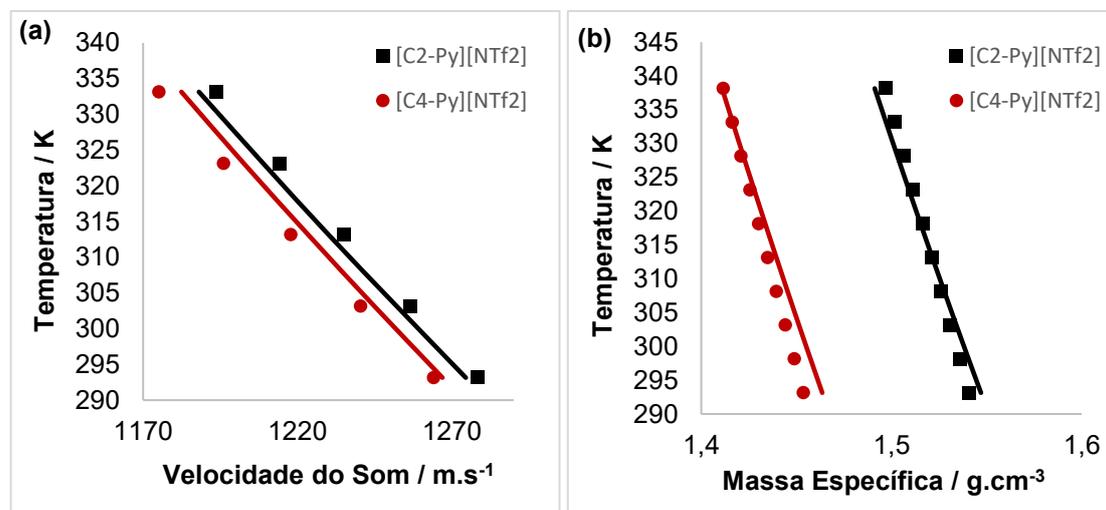
Figura 29 - Propriedades termofísicas de  $[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$  em diferentes temperaturas e pressão atmosférica



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 7. Curvas sólidas: ajustes obtidos pelo presente trabalho. Gráficos: (a) Velocidade do som, (b) Massa específica.

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 30 - Propriedades termofísicas de  $[C_n\text{-Py}][\text{NTf}_2]$  em diferentes temperaturas e pressão atmosférica



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 7. Curvas sólidas: ajustes obtidos pelo presente trabalho. Gráficos: (a) Velocidade do som, (b) Massa específica.

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 26 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B para o LI base utilizando a estratégia 2 da Tabela 6 (dados de massa específica em pressão atmosférica e alta pressão)

Família	$m$	$m\sigma^3 / \text{Å}^3$	$m\epsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k / \text{K}$	$F_{OBJ}$
[C <sub>n</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	6,476	355,4	2277	0,00008	20237	1853
[C <sub>n</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	6,750	357,3	2535	0,03883	38375	1334

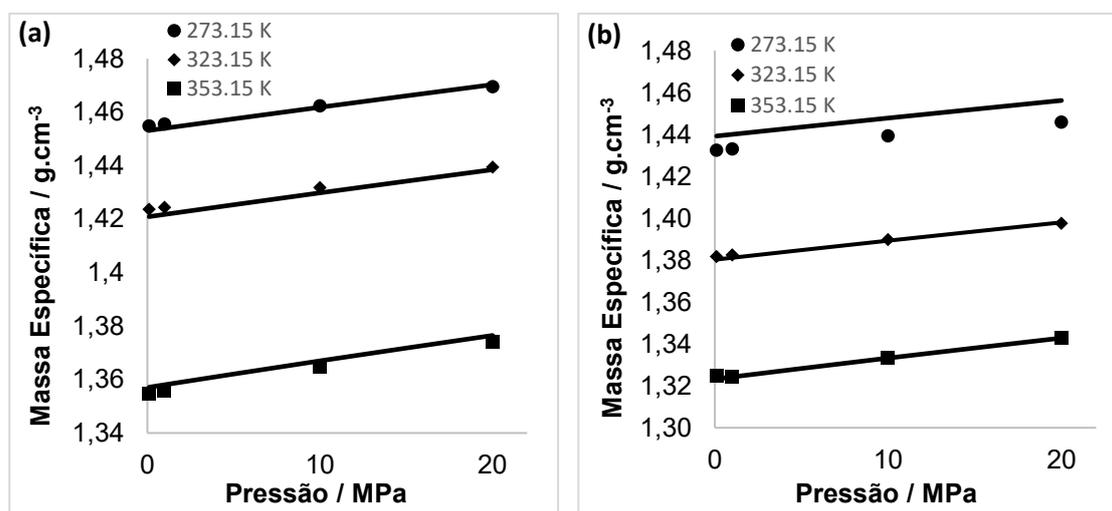
Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 27 - Parâmetros obtidos com a GC-sPC-SAFT com o esquema de associação 2B utilizando a estratégia 2 da Tabela 6 (dados de massa específica em pressão atmosférica e alta pressão)

LI	$M$ (g/mol)	$m$	$\sigma / \text{Å}$	$\epsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k / \text{K}$
[C <sub>3</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	416,36	7,889	3,816	331,0	0,00008	20237
[C <sub>4</sub> -MPy][NTf <sub>2</sub> ]	430,39	8,273	3,824	327,9	0,00008	20237
[C <sub>3</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	408,38	8,162	3,778	351,4	0,03883	38375
[C <sub>4</sub> -MPyr][NTf <sub>2</sub> ]	422,41	8,547	3,788	347,6	0,03883	38375

Fonte: O Autor, 2023.

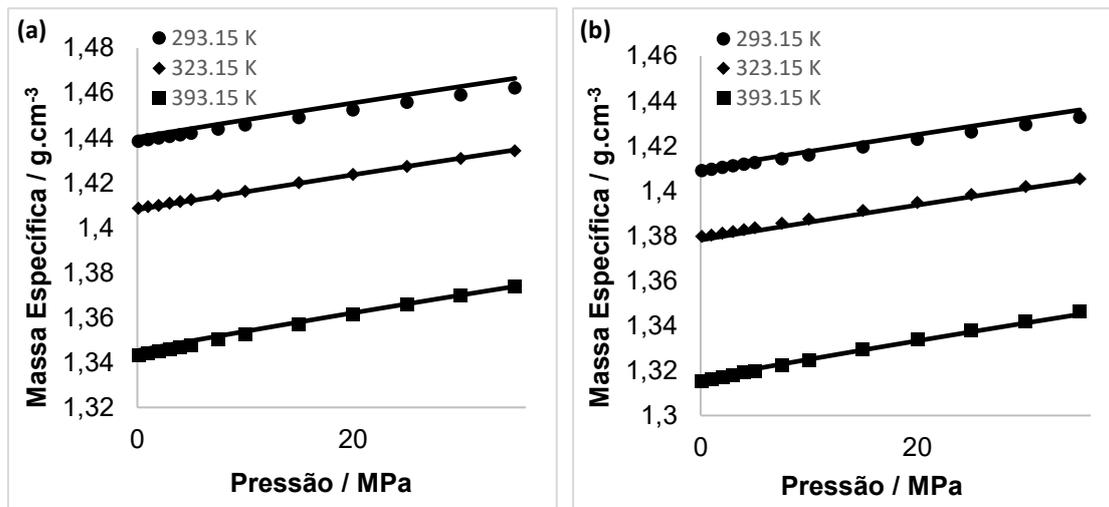
Figura 31 - Massa específica de [C<sub>n</sub>-MPy][NTf<sub>2</sub>] em diferentes temperaturas e pressões



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 8. Curvas sólidas: predições obtidas pelo presente trabalho. Gráficos: (a) [C<sub>3</sub>-MPy][NTf<sub>2</sub>], (b) [C<sub>4</sub>-MPy][NTf<sub>2</sub>].

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 32 - Massa específica de  $[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$  em diferentes temperaturas e pressões



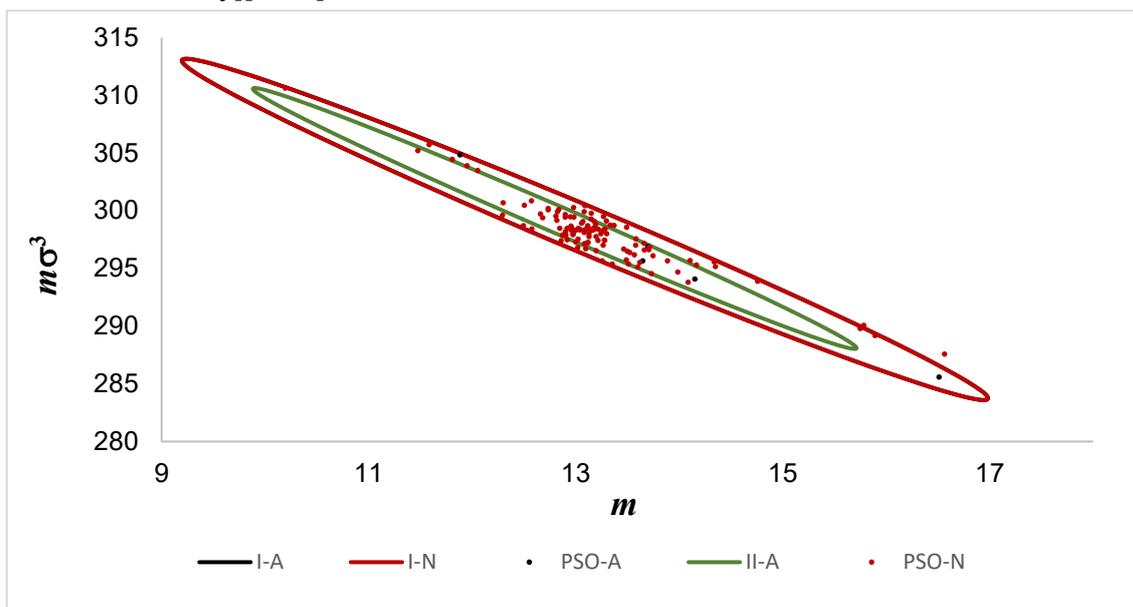
Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 8. Curvas sólidas: previsões obtidas pelo presente trabalho. Gráficos: (a)  $[C_3\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$ , (b)  $[C_4\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$ .

Fonte: O Autor, 2023.

Com base nas Tabelas 24-27 e nas Figuras 28-32, conclui-se que o modelo foi capaz de correlacionar qualitativamente bem as propriedades termofísicas, tanto em pressão atmosférica quanto em altas pressões para todas as famílias de LIs apróticos estudados.

O passo seguinte consiste na análise das regiões de confiança dos parâmetros do modelo. As regiões de confiança para a família  $[C_n\text{-Py}][\text{NTf}_2]$ , utilizando dados de massa específica, velocidade do som e  $C_p$  em pressão atmosférica, foram obtidas utilizando duas abordagens diferentes: derivadas analíticas e derivadas numéricas da energia de Helmholtz. Além disso, verificou-se também se a quantidade de dados experimentais informados ao modelo interfere na região de confiança, conforme esperado. Por fim, foram apresentados todos os pontos que produziram valores de função objetivo abaixo do limite superior definido pelo método Swarm. Os resultados são apresentados nas Figuras 33-35.

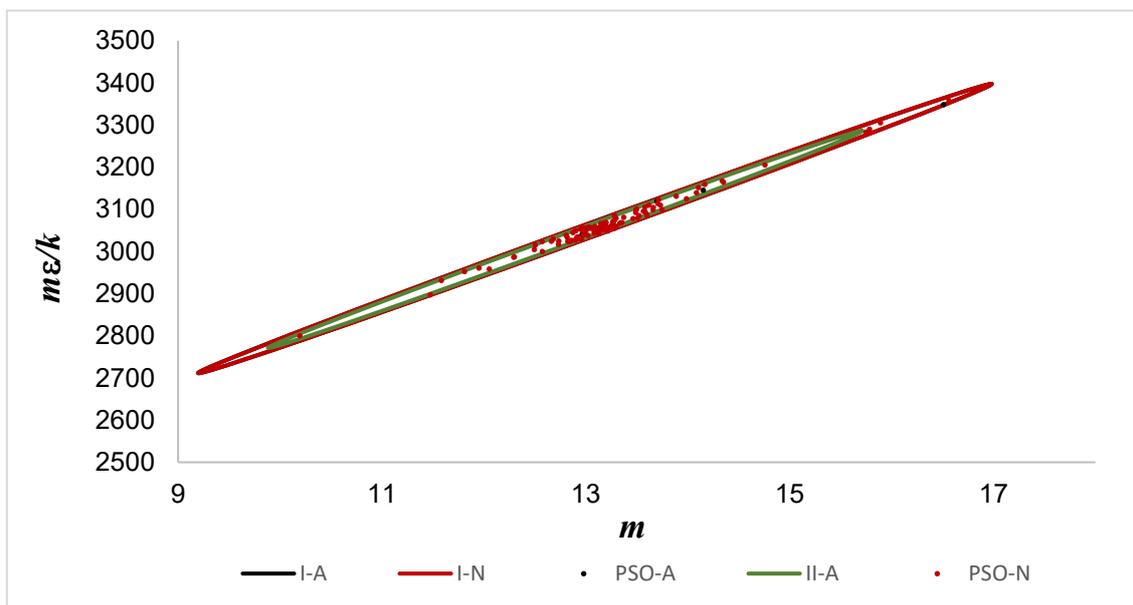
Figura 33 - Região de confiança paramétrica de  $m\sigma^3$  em função de  $m$  para [C<sub>n</sub>-Py][NTf<sub>2</sub>]



Nota: As legendas referentes às estratégias de ilustração da região de confiança dos parâmetros da PC-SAFT estão contidas na Tabela 10, na seção de metodologia.

Fonte: O Autor, 2023.

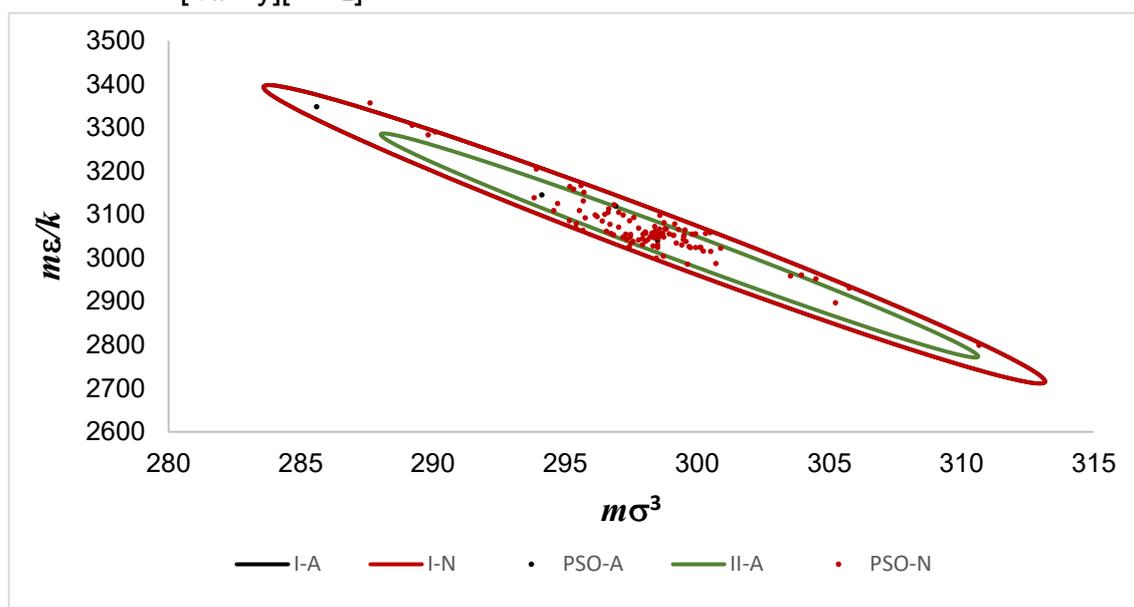
Figura 34 - Região de confiança paramétrica de  $m\varepsilon/k$  em função de  $m$  para [C<sub>n</sub>-Py][NTf<sub>2</sub>]



Nota: As legendas referentes às estratégias de ilustração da região de confiança dos parâmetros da PC-SAFT estão contidas na Tabela 10, na seção de metodologia.

Fonte: O Autor, 2023.

Figura 35 - Região de confiança paramétrica de  $m\varepsilon/k$  em função de  $m\sigma^3$  para  $[C_n\text{-Py}][\text{NTf}_2]$

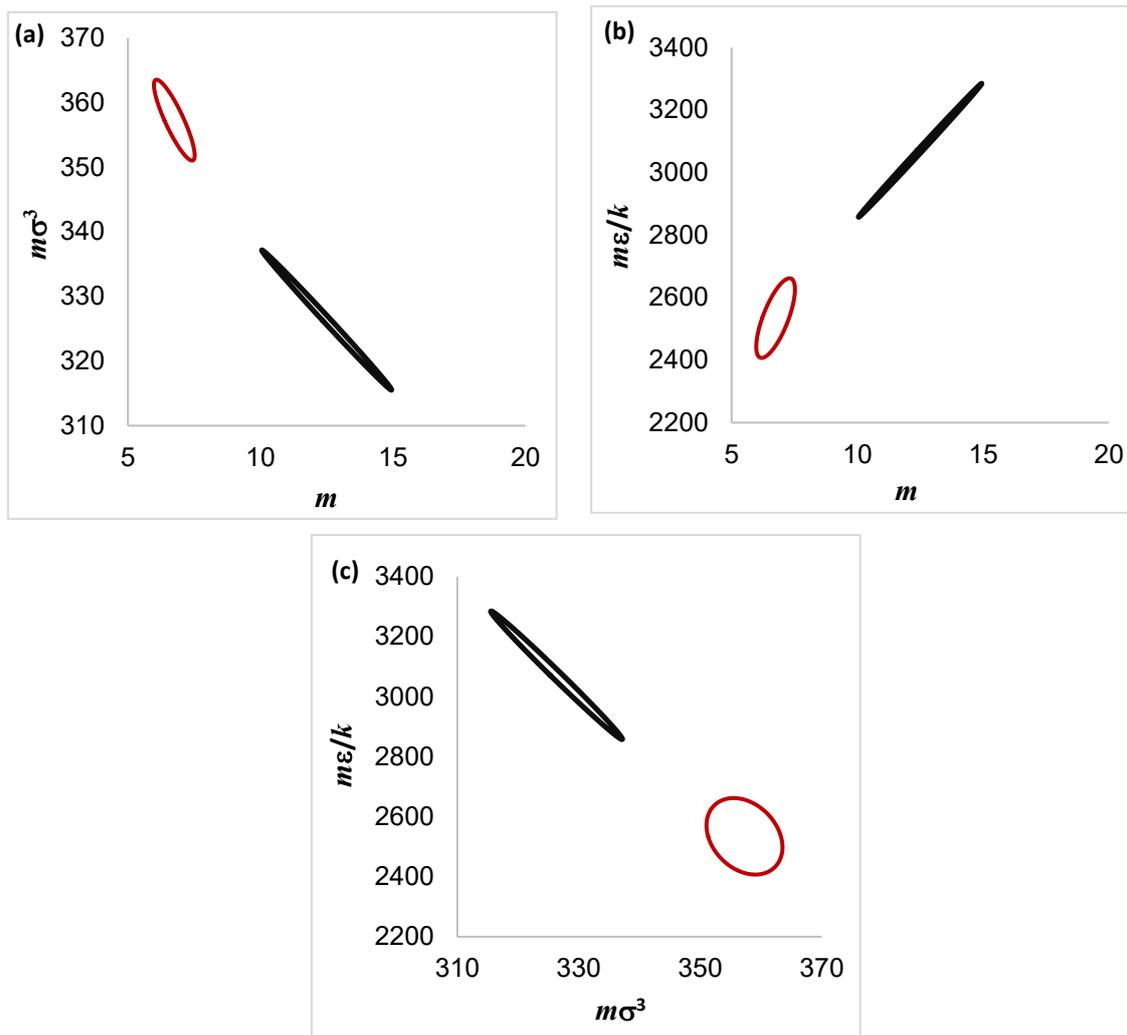


Nota: As legendas referentes às estratégias de ilustração da região de confiança dos parâmetros da PC-SAFT estão contidas na Tabela 10, na seção de metodologia.

Fonte: O Autor, 2023.

A partir da análise das Figuras 33-35, observa-se que utilizar derivadas analíticas ou numéricas para a energia de Helmholtz leva a soluções análogas, e que as regiões de confiança se sobrepõem. Por outro lado, quando se utiliza uma base de dados experimentais de propriedades termofísicas mais ampla, a região de confiança dos parâmetros ajustados tem seu tamanho reduzido, conforme esperado. Outra observação importante é que, ao povoar a região com partículas, grande parte destas está de fato contida no interior das elipses, assim, o desenho da região de confiança analítica é plenamente compatível com os pontos da região de confiança obtidos numericamente pela adaptação do método Swarm.

O passo seguinte consiste em analisar a região de confiança paramétrica para  $[C_n\text{-MPy}][\text{NTf}_2]$  e  $[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$ . Para estas famílias de LIs, serão utilizadas apenas as abordagens de derivadas analíticas para cálculo das propriedades termodinâmicas e cálculo analítico da região de confiança. Com objetivo de avaliar a equivalência das estratégias que utilizam apenas dados de massa específica em alta pressão com aquelas que utilizam dados de massa específica e velocidade do som em pressão atmosférica, as duas regiões são plotadas no mesmo gráfico. Os resultados para  $[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$  são apresentados na figura a seguir.

Figura 36 - Regiões de confiança para  $[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$ 

Curvas pretas: Estratégia 1. Curvas vermelhas: Estratégia 2. Gráficos: **(a)**  $m\sigma^3$  em função de  $m$ , **(b)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m$ . **(c)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m\sigma^3$ .  
 Fonte: O Autor, 2023.

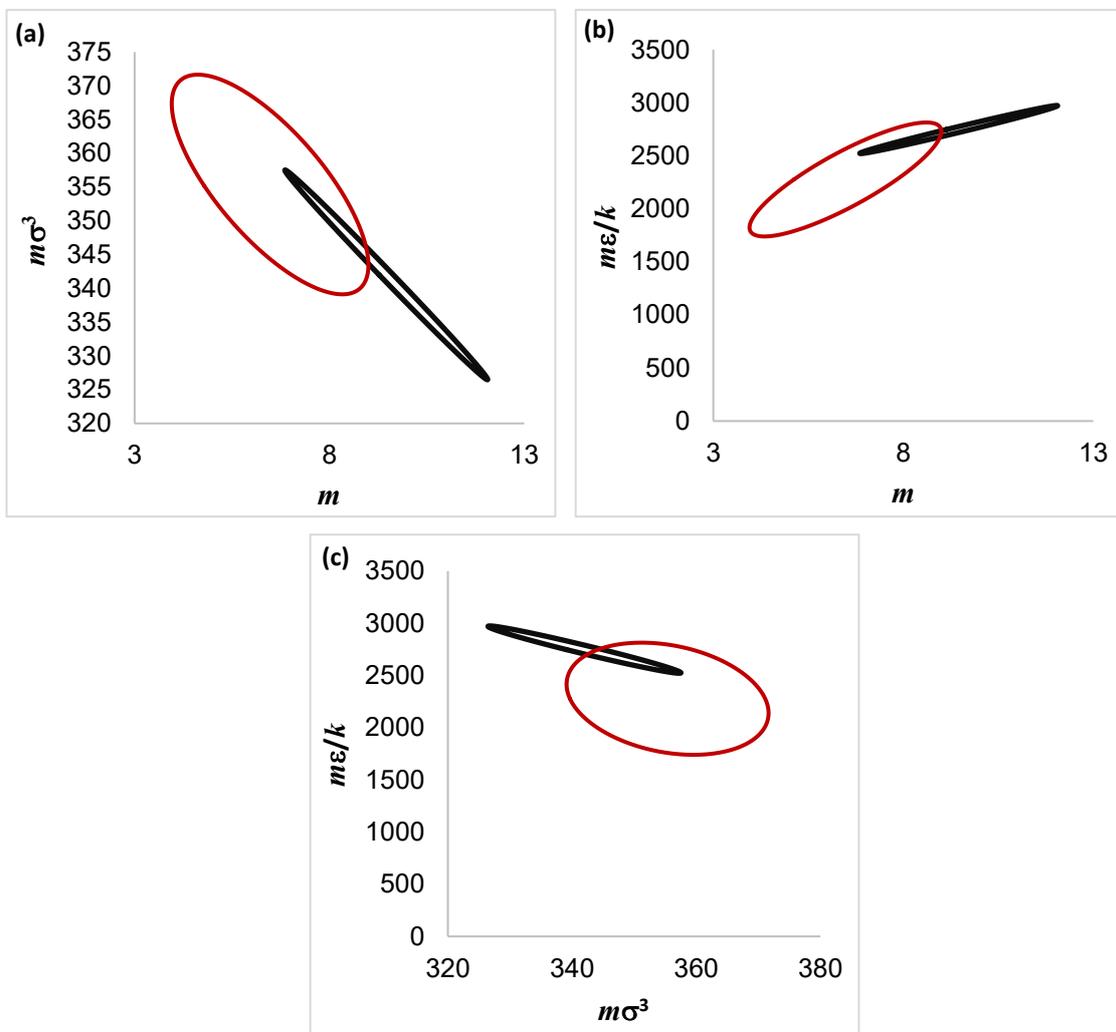
Com base na análise da Figura 36, pode-se observar que os intervalos paramétricos obtidos na abordagem em pressão atmosférica são compatíveis com os apresentados para as outras famílias de LIs com também 2 membros, apesar da faixa de temperatura nos dados de entrada ser a menor das três famílias. Utilizando a abordagem em alta pressão, os intervalos paramétricos são menores do que os obtidos com a abordagem atmosférica e menores do que os obtidos para as outras famílias com 2 membros. No caso da família  $[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$ , a faixa de temperatura nos dados de entrada é superior à das outras duas famílias, enquanto a faixa de pressão é intermediária.

Os maiores afastamentos entre os centroides foram encontrados para essa família. De forma análoga ao apresentado anteriormente, os dados

experimentais não devem ser plenamente compatíveis. Essa questão é inerente aos problemas experimentais já abordados e não será repetida nesse tópico. Os afastamentos, conjugados com as amplitudes da região de confiança, faz com que não haja pontos de intersecção nas regiões de confiança, o que mostra que as duas abordagens levam a conjuntos de parâmetros estatisticamente distintos.

Vale ressaltar que, mais uma vez, os parâmetros obtidos pela abordagem em alta pressão são menos correlacionados do que aqueles obtidos em pressão atmosférica. Por fim, as regiões de confiança foram desenhadas para  $[C_n\text{-MPy}][\text{NTf}_2]$ . Os resultados serão apresentados a seguir.

Figura 37 - Regiões de confiança para  $[C_n\text{-MPy}][\text{NTf}_2]$



Curvas pretas: Estratégia 1. Curvas vermelhas: Estratégia 2. Gráficos: **(a)**  $m\sigma^3$  em função de  $m$ , **(b)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m$ . **(c)**  $m\epsilon/k$  em função de  $m\sigma^3$ .

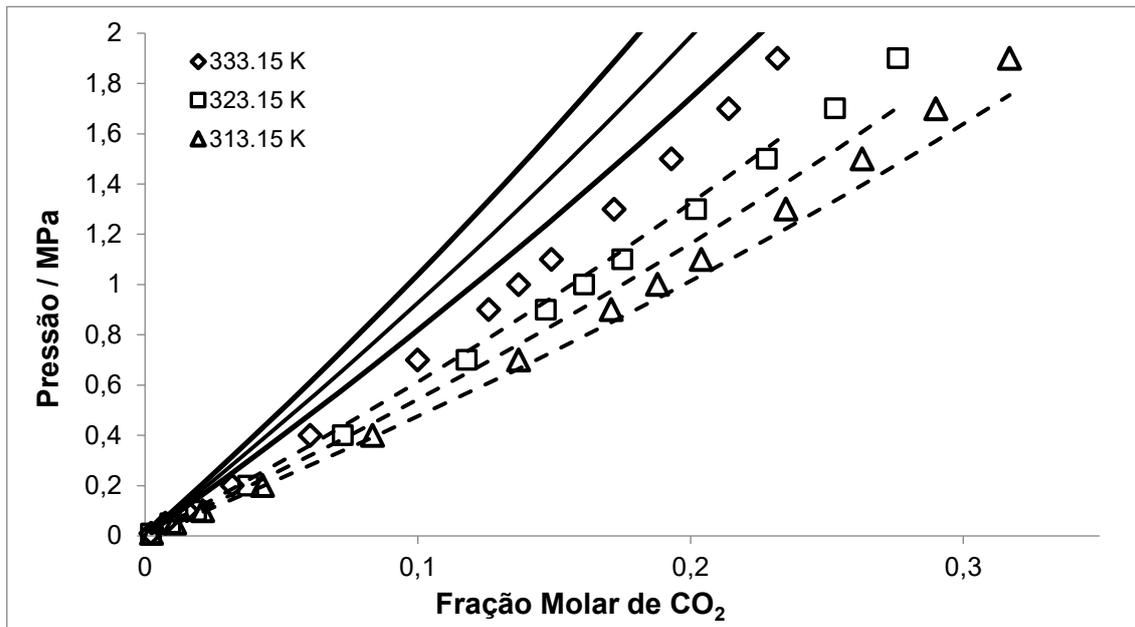
Fonte: O Autor, 2023.

Com base na análise da Figura 37, é possível observar que os intervalos paramétricos são próximos aos obtidos para a família  $[C_n\text{-MPyr}][\text{NTf}_2]$  com a abordagem atmosférica e maiores com a abordagem em alta pressão. Para a família  $[C_n\text{-MPyr}]$  a pressão nos dados de entrada é até 35 MPa, enquanto para  $[C_n\text{-MPy}]$  é até 20 MPa, com a mesma faixa de temperatura para ambas as famílias. Esse resultado, em conjunto com os apresentados na seção anterior, indica que maiores faixas de pressão favorecem menores regiões de confiança. Para a família  $[C_n\text{-MPy}]$ , os afastamentos dos centroides são inferiores aos encontrados para a família  $[C_n\text{-MPyr}]$ , indicando maior compatibilidade entre os dados experimentais para  $[C_n\text{-MPy}]$  do que para  $[C_n\text{-MPyr}]$ . Diferente dos casos anteriores, há pontos de intersecção nas três curvas, mostrando que, nestas regiões os conjuntos de parâmetros são equivalentes em ambas as abordagens. Mais uma vez a abordagem em alta pressão levou a parâmetros menos correlacionados, porém com regiões de confiança de maior área.

No cômputo geral, a abordagem em pressão atmosférica leva a menores regiões de confiança, apesar de utilizar um menor número de dados. Assim, os próximos resultados, de solubilidade de  $\text{CO}_2$  nos LIs, são obtidos com os parâmetros obtidos em pressão atmosférica. Foram utilizadas as versões completa e simplificada da PC-SAFT nessa etapa. Os resultados são apresentados nas Figuras 38-40. Na Tabela 28, são apresentados os desvios entre os dados experimentais e os valores calculados pela GC-PC-SAFT, conforme apresentado nas Figuras 38-40.

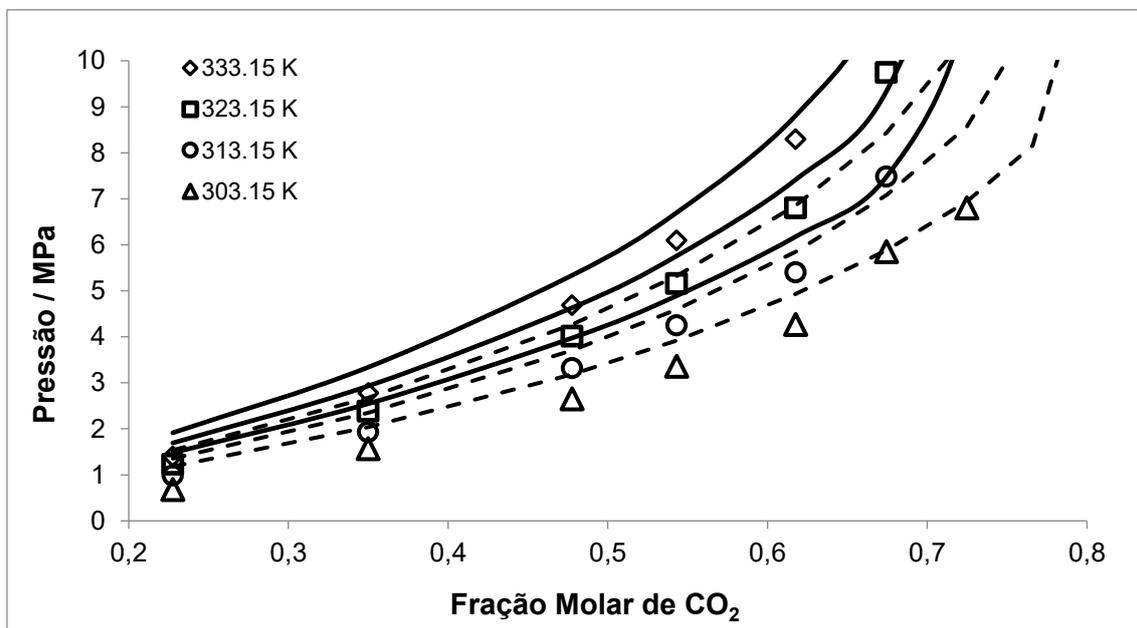
Com base na análise das figuras 38-40, e também pela Tabela 28, conclui-se que a utilização da PC-SAFT leva a melhores resultados para a predição da solubilidade de  $\text{CO}_2$  nos LIs estudados na presente seção. Cabe ressaltar que, para esses LIs, dados experimentais de solubilidade de  $\text{CO}_2$  estão disponíveis em pressões menores do que para outras famílias. Nesse caso, fica claro o melhor desempenho da PC-SAFT.

Figura 38 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>3</sub>-MPy][NTf<sub>2</sub>] em diferentes temperaturas

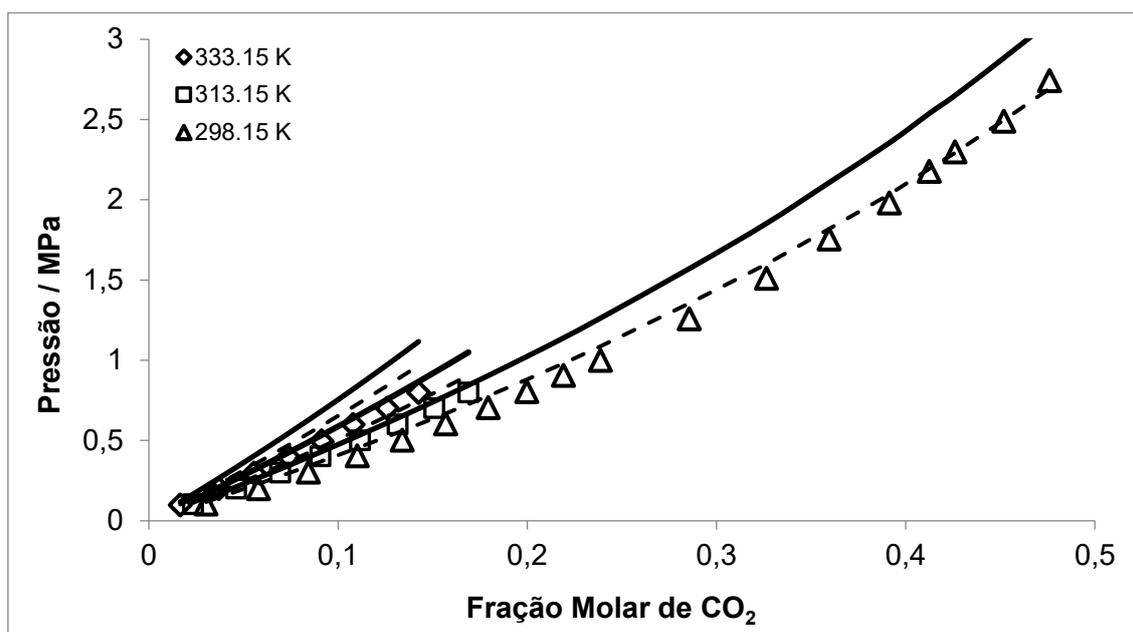


Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 9. Curvas sólidas: sPC-SAFT. Curvas tracejadas: PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.  
 Fonte: O Autor, 2023.

Figura 39 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-MPyr][NTf<sub>2</sub>] em diferentes temperaturas



Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 9. Curvas sólidas: sPC-SAFT. Curvas tracejadas: PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.  
 Fonte: O Autor, 2023.

Figura 40 - Solubilidade de CO<sub>2</sub> em [C<sub>4</sub>-Py][NTf<sub>2</sub>] em diferentes temperaturas

Símbolos: Dados experimentais contidos na Tabela 9. Curvas sólidas: sPC-SAFT. Curvas tracejadas: PC-SAFT. Foi utilizado parâmetro de interação binário ( $k_{ij}$ ) nulo.

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela 28 - Desvios médios quadráticos de pressão de equilíbrio de CO<sub>2</sub> entre os dados experimentais e os valores calculados com a GC-PC-SAFT

LI	P <sub>atm</sub>	Alta P
[C <sub>3</sub> -MPy][ NTf <sub>2</sub> ]	0,0736	0,1372
[C <sub>4</sub> -MPyr][ NTf <sub>2</sub> ]	0,1383	0,1110
[C <sub>4</sub> -Py][NTf <sub>2</sub> ]	0,1287	0,2813

Fonte: O Autor, 2023.

## CONCLUSÕES

Esta tese amplia as discussões realizadas no trabalho de Loreno (2017) por meio do acréscimo de uma estratégia de seleção das propriedades termofísicas, na qual os parâmetros do modelo foram estimados utilizando dados de massa específica de LIs em pressão atmosférica e em alta pressão, em diferentes temperaturas (estratégia 2) e comparando esta metodologia com aquela que utiliza apenas dados de massa específica em pressão atmosférica (estratégia 1). Foram estudadas as famílias  $[C_n\text{-mim}][BF_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  e  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ .

Também se utilizou o método PSO (*Particle Swarm Optimization*) para reduzir problemas de ótimos locais apresentado pelo uso método Simplex. Adicionalmente, realizou-se o estudo das regiões de confiança dos parâmetros do modelo abordando as diferenças nas amplitudes destas regiões tanto para pressão atmosférica quanto para alta pressão, assim como o efeito da quantidade de membros nas famílias de LIs estudadas, e a quantidade de dados experimentais no desenho da região de confiança.

As estratégias 1 e 2 levam a diferentes conjuntos de parâmetros. Foi investigado se estas diferenças são estatisticamente relevantes. Analisando os casos das três famílias supracitadas, não foi possível concluir se as diferenças são estatisticamente relevantes. Especula-se que o maior número de membros na família de LI pode diminuir o tamanho da região de confiança. Comparando os resultados para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$  e  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ , as menores distâncias entre os centroides das regiões de confiança para as estratégias 1 e 2 foram encontradas para  $[C_n\text{-mim}][NTf_2]$ , que possui o maior intervalo de temperatura nos parâmetros de entrada do modelo, indicando que um intervalo amplo de temperatura pode se uma forma de obter-se menores regiões de confiança. Em todos os casos, os parâmetros do modelo são mais correlacionados utilizando a estratégia 1. A utilização da massa específica em alta pressão (estratégia 2) elimina a limitação da velocidade do som, que depende da informação do  $C_p$  experimental, e que nem sempre está disponível na mesma faixa de temperatura e pressão dos dados experimentais de velocidade do som. Porém, a metodologia que utiliza apenas dados em pressão atmosférica (estratégia 1)

depende de dados menos custosos do que os necessários para medir massa específica em alta pressão, e sendo a alternativa mais viável e prática para a obtenção de dados de entrada para a parametrização de novos LIs.

Uma vez que os parâmetros do modelo não são estatisticamente equivalentes, analisou-se o efeito da diferença na predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> nos LIs estudados. Observou-se que a estratégia 2 (que leva a regiões de confiança mais amplas) não apresentou melhores predições para as curvas de solubilidade, exceto para [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] em pressões acima de 60 MPa. Em baixas pressões, as predições utilizando ambas as estratégias são praticamente similares. A família [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] apresentou mais regiões paramétricas sem intersecção, porém a predição das curvas de solubilidades foi a mais similar das três famílias. Sendo assim, para a análise das curvas de solubilidade, a diferença entre os centroides é mais importante que a intersecção das regiões de confiança. Ambas as estratégias se mostraram capazes de prever propriedades termofísicas e solubilidade de CO<sub>2</sub> nos LIs estudados. Entretanto, a estratégia 1 leva a ganhos tanto na previsão das propriedades termofísicas quanto no cálculo da solubilidade.

Também foi investigado se as diferenças entre os dados experimentais a 0.1 MPa podem explicar as diferenças entre os parâmetros obtidos para as duas estratégias. Porém, não se observou-se uma correlação clara entre as diferenças de densidade, coeficiente de expansão térmica ou compressibilidade isotérmica e a diferença entre os parâmetros do modelo. A função objetivo da estratégia 1 utiliza a velocidade do som em sua expressão, que indiretamente dá um peso maior para a compressibilidade isotérmica. Este efeito pode explicar as diferenças entre os conjuntos de parâmetros.

O desempenho do modelo na predição da solubilidade de CO<sub>2</sub> e metano foi avaliado utilizando a sPC-SAFT e a PC-SAFT. Em pressões inferiores a 15 MPa, os melhores resultados foram obtidos por meio da utilização da GC-PC-SAFT, enquanto que, em pressões superiores a 15 MPa, os melhores resultados foram obtidos utilizando a GC-sPC-SAFT. Apesar das diferenças entre o desempenho do modelo em diferentes faixas de pressão, a grande vantagem é que as duas equações podem ser utilizadas dependendo da faixa de pressão requerida pelo processo em questão. Para a predição da solubilidade de metano em imidazólios, o modelo foi capaz de descrever a

concurvidade das curvas de solubilidade, assim como a ordem de grandeza da solubilidade de metano. Os desvios obtidos para a solubilidade de CH<sub>4</sub> são consideráveis. Entretanto, espera-se que a seletividade não seja tão diferente da seletividade ideal, e que tais desvios não influenciem significativamente a seletividade. Sendo assim, conclui-se que o modelo desenvolvido pelo presente trabalho pode ser utilizado no contexto de remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas.

O estudo foi estendido para LIs cujo cátion difere do metilimidazólio. As propriedades termofísicas de LIs das famílias de metilpiridínio, metilpirrolidínio e piridínio, todas utilizando o ânion [NTf<sub>2</sub>], foram modeladas utilizando a sPC-SAFT e os métodos de contribuição de grupos. Os parâmetros do LI base foram obtidos, e o equilíbrio de fases foi modelado por meio da previsão da solubilidade de CO<sub>2</sub> em amplas faixas de temperatura e pressão utilizando a PC-SAFT em suas versões completa e simplificada. Para estes LIs, observa-se que o presente modelo é capaz de prever a massa específica dos LIs com certa acurácia. Entretanto, solubilidade de CO<sub>2</sub> não foi predita com acurácia elevada utilizando a sPC-SAFT. Já a PC-SAFT em sua versão completa proporcionou a previsão da solubilidade de CO<sub>2</sub> com desempenho superior em baixa pressão.

## REFERÊNCIAS

Abolala, M.; Peyvandi, K.; Varaminian, F. Modeling the viscosity of pure imidazolium-based ionic liquids using SAFT-VR-Mie EoS. *F. Phase Equilib.*, v. 394, p. 61-70, May 2015.

Aki, S. N.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 20355-20365, Dec. 2004.

ALBERTON, K. P. F. *Identificabilidade de parâmetros: Aspectos conceituais e desenvolvimento de novos procedimentos*. 2013. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Alcantara, M. L.; Carvalho, M. L.; Alvarez, V. H.; Ferreira, P. I. S.; Paredes, M. L. L.; Cardozo-Filho, L.; Silva, A. K.; Lião, L. M.; Pires, C. A. M.; Mattedi, S. High pressure vapor-liquid equilibria for binary carbon dioxide and protic ionic liquid based on ethanolamines + butanoic acid. *F. Phase Equilib.*, v. 460, p. 162-174, Mar. 2018.

Alcantara, M. L.; Santos, J. P.; Loreno, M.; Ferreira, P. I. S.; Paredes, M. L. L.; Cardozo-Filho, L.; Silva, A. K.; Lião, L. M.; Pires, C. A. M.; Mattedi, S. Low viscosity protic ionic liquid for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Thermophysical and high-pressure phase equilibria for diethylammonium butanoate. *F. Phase Equilib.*, v. 459, p. 30-43, Mar. 2018.

Alcantara, M. L.; De Almeida Oliveira, G.; Lião, L. M.; Borges, C. P.; Mattedi, Silvana. Amine/Carboxylic Acid Ionic Liquid Composite Membranes for CO<sub>2</sub> Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 60, p. 4405-4419, Mar. 2021.

Al-fnaish, H.; Lue, L. Modelling the solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in ionic liquids using PC-SAFT equation of state. *F. Phase Equilib.*, v. 450, p. 30-41, Oct. 2017.

Altamash, T.; Haimour, T. S.; Tarsad, M. A. T.; Ali, B. A. M. H.; Aparicio, S.; Atilhan, M. Carbon Dioxide Solubility in Phosphonium-, Ammonium-, Sulfonyl-, and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids and their Mixtures at Moderate Pressures up to 10 bar. *J. Chem. Eng. Data*, v. 62, p. 1310-1317, Mar. 2017.

Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: comparison to other ionic liquids. *Accounts of Chem. Res.*, v. 40, p. 1208–1216, Oct. 2017.

Andreu, J. S.; Vega, L. F. Capturing the solubility behavior of CO<sub>2</sub> in ionic liquids by a simple model. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 16028-16034, Oct. 2007.

Andreu, J. S.; Vega, L. F. Modeling the solubility behavior of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and Xe in [C<sub>n</sub>-mim][Tf<sub>2</sub>N] ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 15398-15406, Nov. 2008.

Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 7315-7320, Jun. 2002.

Azevedo, R. G.; Esperança, J. M. S. S.; Szydłowski, J.; Visak, Z. P.; Pires, P. F.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf<sub>2</sub>] and [hmim][NTf<sub>2</sub>]. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 37, p. 888-899, Sep. 2005.

Babamohammadi, S.; Shamiri, A.; Nejad Ghaffar Borhani, T.; Shafeeyan, M. S.; Aroua, M. K.; Yusoff, R. Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of glycerol and monoethanolamine. *J. Mol. Liq.*, v. 249, p. 40–52, Jan. 2018.

Babamohammadi, S.; Shamiri, A.; Aroua Mohamed, K. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption in ionic liquid-based solvents. *Rev. Chem. Eng.*, v. 31, p. 383, Jul. 2015.

Bakhtazma, F.; Alavi, F. Second-Order Thermodynamic Derivative Properties of Ionic Liquids from ePC-SAFT: The Effect of Partial Ionic Dissociation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 58, p. 22408-22417, Dec. 2019.

Balat, M.; Balat, H. Biogas as a renewable energy source: a review. *Energy Sources*, v. 31, p. 1280-1293, May 2009.

Bara, J. E.; Carlisle, T. K.; Gabriel, C. J.; Camper, D.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Guide to CO<sub>2</sub> Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 48, p. 2739–2751, Feb. 2009.

Behzadi, B.; Patel, B. H.; Galindo, A.; Ghotbu, C. Modeling electrolyte solutions with the SAFT-VR equation using Yukawa potentials and the mean-spherical approximation. *F. Phase Equilib.*, v. 236, p. 241-255, Sep. 2005.

Benito, J.; Garcia-Mardones, M.; Pérez-Gregorio, V.; Gascón, I.; Lafuente, C. Physicochemical study of n-Ethylpyrinium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid. *J. Solution Chem.* V. 43, p. 696-710, Apr. 2014.

Bhargava, B. L.; Balasubramanian, S. Insights into the Structure and Dynamics of a Room-Temperature Ionic Liquid: Ab Initio Molecular Dynamics Simulation Studies of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>]) and the [bmim][PF<sub>6</sub>]-CO<sub>2</sub> Mixture. *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 4477-4487, Apr. 2007.

Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 2437-2444, Mar. 2001.

Blas, F. J.; Vega, L. F. Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory. *Mol. Phys.*, v. 92, p. 135-150, Sep. 1997.

Blath, J.; Deubler, N.; Hirth, T.; Schiestel, T. Chemisorption of carbon dioxide in imidazolium based ionic liquids with carboxylic anions. *Chem. Eng. J.*, v. 181, p. 152-158, Feb. 2012.

Borhani N. T.; Wang, M. Role of solvents in CO<sub>2</sub> capture processes: the review of selection and design methods. *Renew Sustain. Energy Rev.*, v. 114, p. 109299, Oct. 2019.

Borhani, T. N.; Nabavi, S. A.; Hanak, D. P.; Manovic, V. Thermodynamic models applied to CO<sub>2</sub> absorption modelling. *Rev. Chem. Eng.*, v. 1, p. 1-27, Mar. 2020.

Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. Statistics for Experimenters. *John Wiley and Sons, Inc.*, 1978.

Breure, B.; Bottini, S. B.; Witkamp, G. J.; Peters, C. J. Thermodynamic modeling of the phase behavior of binary systems of ionic liquids and carbon dioxide with the group contribution equation of state. *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 14265-14270, Nov. 2007.

Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, p. 5300-5308, Mar. 2004.

Cameretti, L. F.; Sadowski, G.; Mollerup, J. M. Modeling of aqueous electrolyte solutions with Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 3355-3362, Mar. 2005.

Carlisle, T. K.; Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Interpretation of CO<sub>2</sub> Solubility and Selectivity in Nitrile-Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids Using a Group Contribution Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 7005–7012, Aug. 2008.

Carvalho, P. J.; Alvarez, V. H.; Machado, J. J. B.; Paulyb, J.; Daridon, J. L.; Marrucho, I. M.; Aznar, M.; Coutinho, J. A. P. High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. *J. Supercritical Fluids*, v. 48, p. 99–107, Mar. 2009.

Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P. The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids: a contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> selectivities. *Energy Environ. Sci.*, v. 4, p. 4614-4619, Aug. 2011.

Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT: Equation of state solution model for associating fluids. *F. Phase Equilib.*, v. 52, p. 31-38, Dec. 1989.

Chen, C. C.; Simoni, L. D.; Brennecke, J. F.; Stadherr. Correlation and Prediction of Phase Behavior of Organic Compounds in Ionic Liquids Using the Nonrandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 7081–7087, Aug. 2008.

Chen, Y.; Mutelet, F.; Jaubert, J. N. Modelling the solubility of carbon dioxide in imidazolium-based ionic liquids with the PC-SAFT equation of state. *J. Phys. Chem. B*, v. 116, p. 14375-14388, Nov. 2012.

Costantini, M.; Toussaint, V. A.; Shariati, A.; Peters, C. J.; Kikic, I. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part IV. Binary System Carbon Dioxide + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 52–55, Nov. 2004.

Dai, C.; Chen, B. Gas Solubility in Ionic Liquids. *Chem. Rev.*, v. 114, p. 1289–1326, Nov. 2013.

Dai, Z.; Noble, R. D.; Gin, D.; Zhang, X.; Deng, L. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation. *J. Membr. Sci.*, v. 497, p. 1-20, Jan. 2016.

Dakkach, M.; Gacino, F. M.; Mylona, S. K.; Comuñas, M. J. P.; Assael, M. J.; Fernández, J. High pressure densities of two nanostructured liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion from (278 to 398) K and up to 120 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 118, p. 67-76, Mar. 2018.

Diamantonis, N. I.; Boulougouris, G. C.; Mansoor, E.; Tsangaris, D. M.; Economou, I. G. Evaluation of Cubic, SAFT, and PC-SAFT Equations of State for the Vapor–Liquid Equilibrium Modeling of CO<sub>2</sub> Mixtures with Other Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 3933-3942, Feb. 2013.

Domanska, U.; Paduszynski, K. Phase Equilibria Study in Binary Systems (Tetra-n-butylphosphonium Tosylate Ionic Liquid + 1-Alcohol, or Benzene, or n-Alkylbenzene). *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 11054–11059, Aug. 2008.

Draper, N. R.; Smith, H. *Applied Regression Analysis*. Chichester: John Wiley & Sons, 1981.

Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. Pressure-Density-Temperature (p-ρ-T) surface of [C<sub>6</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 867-870, Feb. 2008.

Fabre, E.; Murshed, S.M S. A review of the thermophysical properties and potential of ionic liquid for thermal applications. *J. Mater. Chem. A.*, v.9, p. 15861-15879, Jun. 2021.

Ferreira, M. L.; Araujo, J. M. M.; Pereira, A. B.; Vega, L. F. Insights into the influence of the molecular structures of fluorinated ionic liquids on their thermophysical properties. A soft-SAFT based approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 21, p. 6362-6380, Feb. 2019.

Finotello, A.; Bara, J. E.; Narayan, S.; Camper, D.; Noble, R. D. Ideal Gas Solubilities and Solubility Selectivities in a Binary Mixture of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 2335–2339, Feb. 2008.

Finotello, A.; Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Interpretation of CO<sub>2</sub> Solubility and Selectivity in Nitrile-Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids Using a Group Contribution Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 7005–7012, Aug. 2008.

Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R. The potential role of hydrogen bonding in aprotic and protic ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 8790-8794, Jul. 2009.

Garcia-Miaja, G.; Troncoso, J.; Romani, L. Excess molar properties for binary systems of alkyimidazolium-based ionic liquids + nitromethane. Experimental results and ERAS-model calculations. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 41, p. 334-341, Mar. 2009.

Gardas, R. L.; Costa, H. F.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, and Piperidinium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 805-811, Feb. 2008.

Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 80-88, Nov. 2006.

Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *J. Chem. Phys.*, v. 106, p. 4168-4186, Mar. 1997.

González, B.; González, E. J. Physical properties of the pure 1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid and its binary mixtures with alcohols. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 68, p. 109-116, Jan. 2014.

Grabinska-Sota, E.; Kalka, E. An assessment of the toxicity of pyridinium chlorides and their biodegradation intermediates. *Environment International.*, v. 28, p. 687-690, Mar. 2003.

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

Gutkowski, K. I.; Shariati, A.; Peters, C. J. High-pressure phase behavior of the binary ionic liquid system 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + carbon dioxide. *J. Supercritical. Fluids*, v. 39, p. 187–191, Dec. 2006.

Haider, J.; Saeed, S.; Qyyum, M. A.; Kazmi, B.; Ahmad, R.; Muhammad, A.; Lee, M. Simultaneous capture of acid gases from natural gas adopting ionic liquids: Challenges, recent developments, and prospects. *Renew. and Sust. Energy Rev.*, v. 123, p. 109771, May 2020.

Hamidova, R.; Kul, I.; Safavov, J.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E. Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 32, p. 303-316, Mar. 2015.

Hosseini, S. M.; Mulero, A.; Alavianmehr, M. M. Predictive methods and semi-classical Equations of State for pure ionic liquids: a review. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 130, p. 47-94, Jan. 2019.

Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, Nov. 1990.

Huang, Y. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, p. 6668-6681, Mar. 2012.

Hvidevold, H. K.; Alendal, G.; Johannessen, T.; Mannseth, T. Assessing model parameter uncertainties for rising velocity of CO<sub>2</sub> droplets through experimental design. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, v. 11, p. 283-289, Nov. 2012.

Jackson, A.G.L.A.D.A.G.-V.G. The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range. *Mol. Phys.*, v. 93, v. 241-252, 1998.

Jacquemin, J.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Gomes, M. F. C.; Husson, P.; Majer, V.; Pádua, A. A. H.; Hardacre, C. Prediction of Ionic Liquid Properties. II. Volumetric Properties as a Function of Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 2133-2143, Aug. 2008.

Jaschik, M.; Piech, D.; Warmuzinski, K.; Jaschik, J. Prediction of gas solubility in ionic liquids using the COSMO-SAC model. *Chem Process Eng.*, v. 38, p. 19–30, Mar. 2017.

Jeffry, L.; Ong, M. Y.; Nomambhay, S.; Mofijur, M.; Mubashir, M.; Show, P. L. Greenhouse gases utilization: A review. *Fuel*, v. 301, p. 1-12, Oct. 2021.

Ji, X.; Held, C.; Sadowski, G. Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT. *F. Phase Equilib.*, v. 335, p. 64-73, Dec. 2012.

Kamps, A. P. S.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *J. Chem. Eng. Data*, v.48, p. 746–749, Apr. 2003.

Kanakubo, M.; Harris, K. R. Density of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide over an Extended Pressure Range up to 250 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 60, p. 1408–1418, Apr. 2015.

Kandil, M.; Marsh, K. Measurement of the Viscosity, Density, and Electrical Conductivity of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluorosulfonyl)imide at Temperatures between (288 and 433) K and Pressures below 50 MPa. *J. Chem. Eng. Data.*, v. 52, p. 2382-2387, Nov. 2007.

Karadas, F.; Atilhan, M.; Aparicio, S. Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO<sub>2</sub> Capture and Natural Gas Sweetening. *Energy Fuels*, v. 24, p. 5817–5828, Nov. 2010.

Karakatsani, E. K.; Economou, I. G., Perturbed Chain-statistical associating fluid theory extended to dipolar and quadrupolar molecular fluids. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 9252-9261, Apr. 2006.

Karakatsani, E. K., Kontogeorgis, G. M.; Economou, I. G. Evaluation of the Truncated Perturbed Chain-Polar Statistical Associating Fluid Theory for complex mixture fluid phase equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 6063-6074, Jul. 2006.

Kazarian, S. G.; Briscoe, B. J.; Welton, T. Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO<sub>2</sub> dissolved in two ionic liquids at high pressures. *Chem. Commun.*, v. 1, p. 2047–2048, Oct. 2000.

Kennedy, J.; Eberhart, R. Particle Swarm Optimization. *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks IV (1995)*, 1942-1948.

Kilaru, P. K.; Condemarin, R. A.; Scovazzo, P. Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Part 1. Using Surface Tension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 900–909, Dec. 2007.

Kroon, M. C.; Karakatsani, E. K.; Ioannis G. Economou, I. G.; Witkamp, G. J.; Peters, C. J. Modeling of the Carbon Dioxide Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the tPC-PSAFT Equation of State. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 9262-9269, Apr. 2006.

Kroon, M. C.; Shariati, A.; Costantini, M.; van Spronsen, J.; Witkamp, G. J.; Sheldon, R. A.; Peters, C. J. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part V. The Binary System Carbon Dioxide + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 173–176, Nov. 2004.

Kumar, A. Estimates of Internal Pressure and Molar Refraction of Imidazolium Based Ionic Liquids as a Function of Temperature. *J. Solution Chem.*, v. 37, p. 203-214, Dec. 2007.

Kumelan, J.; Kamps, A. P. S.; Tuma, D.; Maurer, G. Solubility of the Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 8236-8240, Oct. 2007.

Lafitte, T.; Apostolakou, A.; Avendaño, C.; Galindo, A.; Adjiman, C. S.; Müller, E. A.; Jackson, G. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *J. Chem. Phys.*, 139 (2010), 154504.

Lafitte, T.; Bessieres, D.; Piñeiro, M. M.; Daridon, J. L. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 124 – 139, Jan. 2006.

Lee, B. C.; Nam, S. G. High-pressure solubility of carbon dioxide in pyrrolidinium-based ionic liquids: [bmpyr][DCA] and [bmpyr][Tf<sub>2</sub>N]. *Korean J. Chem. Eng.*, v.32, p. 521–533, Feb. 2015.

Lei, Z.; Dai, C.; Chen, B. Gas solubility in ionic liquids. *Chem. Rev.*, v. 114, p. 1289–1326, Nov. 2013.

Lei, Z.; Dai, C.; Wang, W.; Chen, B. UNIFAC model for ionic liquid-CO<sub>2</sub> systems. *AIChE J.*, v. 60, p. 716–729, Nov. 2013.

Leung, D. Y. C.; Caramanna, G.; Maroto-Valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. and Sust. Energ. Rev.*, v. 39, p. 426-443, Nov. 2014.

Llovel, F.; Valente, E.; Vilaseca, O.; Vega, L. F. Modeling Complex Associating Mixtures with  $[C_n\text{-mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  Ionic Liquids: Predictions from the Soft-SAFT Equation. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 4387-4398, Mar. 2011.

Lo Celso, F.; Yoshida, Y.; Lombardo, R.; Jafta, C.; Gontrani, L.; Triolo, A.; Russina, O. Mesoscopic structural organization in fluorinated room temperature ionic liquids. *Comptes Rendus Chimie*, v. 21, p. 757-770, Aug. 2018.

LORENO, M. *Predição da solubilidade de gases em líquidos iônicos utilizando equações SAFT*. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Loreno, M. L.; Reis, R. A.; Mattedi, S.; Paredes, M. L. L. Predicting the solubility of carbon dioxide or methane in imidazolium-based ionic liquids with GC-sPC-SAFT equation of state. *F. Phase Equilib.*, v. 479, p. 85-98, Jan. 2019.

MacFarlane, D. R.; Tachikawa, N.; Forsyth, M.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C.; Elliott, G. D.; Davis, J. H.; Watanabe, M.; Simon, P.; Angell, C. A. Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, p. 232–250, Jun. 2014.

Manan, N. A.; Hardacre, C.; Jacquemin, J.; Rooney D. W.; Youngs, T. G. A. Evaluation of gas solubility prediction in ionic liquids using COSMOthermX. *J Chem. Eng. Data*, v. 54, p. 2005–2022, Apr. 2009.

Mattedi, S.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Alvarez, V. H.; Iglesias, M. High pressure  $\text{CO}_2$  solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquid. *J. Supercritical Fluids*, v. 56, p. 224-230, Apr. 2011.

Mesbah, M.; Pouresmaeil, S.; Galledari, S. A.; Momeni, M.; Shahsavari, S.; Soroush, E. Ionic Liquids for Carbon Dioxide Capture. *Sust. Agr. Rev.*, v. 38, p. 1-271, Mar. 2019.

Mota-Martinez, M. T.; Brandl, P.; Hallet, J. P.; Mac Dowell, N. Challenges and opportunities for the utilization of ionic liquids as solvents for  $\text{CO}_2$  capture. *Mol. Syst. Des. Eng.*, v. 3, p. 560, Feb. 2018.

Nelder, J. A.; Mead, R. A simplex method for function minimization. *The Comp. J.*, v. 7, p. 308-313, Jan. 1965.

Nematollahi, M. H.; Carvalho, P. J. Green Solvents for  $\text{CO}_2$  Capture. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 18, p. 25-30, Aug. 2019.

Nguyenhuynha, D.; Passarello, J. P.; Tobaly, P.; De Hemptinne, J. C. Application of GC-SAFT EOS to polar systems using a segment approach. *F. Phase Equilib.*, v. 264, p. 62–75, Mar. 2008.

Oliveira, M. B.; Llovel, F.; Coutinho, J. A. P.; Vega, L. F. New Procedure for Enhancing the Transferability of Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Molecular Parameters: The Role of Derivative Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 55, p. 10011-10024, Aug. 2016.

Oliveira, F.S.; Freire, M.G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical Properties of Pyridinium NTf<sub>2</sub>-Based Ionic Liquids: Pure and Water-Saturated Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 4514-4520, Jun. 2010.

Oliveira, M.B.; Llovel, F.; Coutinho, J. A. P.; Vega, L. F. Modeling the [NTf<sub>2</sub>] Pyridinium Ionic Liquids Family and Their Mixtures with the Soft Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *J. Phys. Chem. B*, v. 116, p. 9089-9100, Jun. 2012.

Paduszy, K.; Domanska, U. Solubility of Aliphatic Hydrocarbons in Piperidinium Ionic Liquids: Measurements and Modeling in Terms of Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory and Nonrandom Hydrogen-Bonding Theory. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 12537-12548, Sep. 2011.

Palomar, J.; Gonzalez-Miquel, M.; Polo, A.; Rodriguez, F. Understanding the physical absorption of CO<sub>2</sub> in ionic liquids using the COSMO-RS method. *Ind Eng Chem Res.*, v. 50, p. 3452–3463, Feb. 2011.

Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, n. 1, p. 59-64, Feb. 1976.

Pereiro, A. B.; Legido, J. L.; Rodríguez, A. Physical properties of ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hexafluorophosphate as anion and temperature dependence. *J. Chem. Therm.*, v. 39, p. 1168-1175, Aug. 2007.

Ramalingam, A.; Banerjee, T. Prediction and Validation of Carbon Dioxide Gas Solubility in Ionic Liquids at T=298K and Atmospheric Pressure using Quantum Chemical Approach. *Chem. Prod. Proc. Modeling*, v. 6, Art. 20, Jul. 2011.

Ramdin, M.; de Loos, T. W.; Vlugt, T. J. H. State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 8149–8177, Jun. 2012.

Redlich, O.; Kwong, J. N. S. On the thermodynamics of solutions: V. An equation of state: Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, v. 44, n. 1, p. 233-244, Feb. 1949.

Ribeiro, R. T. C. S.; Alberton, A. L.; Paredes, M. L. L.; Kontogeorgis, G. M.; Liang, X. Extensive Study of the Capabilities and Limitations of the CPA and sPC-SAFT Equations of State in Modeling a Wide Range of Acetic Acid Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 57, p. 5690-5704, Apr. 2018.

Rocha, M. A. A.; Neves, C. M. S. S.; Freire, M. G.; Russina, O.; Triolo, A.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F. Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization. *J. Phys. Chem. B*, v. 117, p. 10889-10897, Aug. 2013.

Rozmus, J.; Hemptinne, J-C; Galindo, A.; Dufalb, S.; Mougin, P. Modelling of strong electrolytes with ePPC-SAFT up to high temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, p. 9979-9994, Aug. 2013.

Geppert-Rybczynska, M.; Lehmann, J. K.; Heintz, A.; Physicochemical properties of two 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ionic liquids and of binary mixtures of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide with methanol or acetonitrile. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 71, p. 171-181, Apr. 2014.

Safarov, J.; Hamidova, R.; Zepik, S.; Schmidt, H.; Kul, I.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E. Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures. *J. Mol. Liq.*, v. 187, p. 137-156, Nov. 2013.

Sanmamed, Y. A.; Gonzalez-Salgado, D.; Troncoso, J.; Romani, L.; Baylaucq, A.; Boned, C. Experimental methodology for precise determination of density of RTILs as a function of temperature and pressure using vibrating tube densimeters. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 42, p. 553-563, Apr. 2010.

Schilderman, A. M.; Raeissi, S.; Peters, C. J. Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *F. Phase. Equilib.*, v. 260, p. 19-22, Oct. 2007.

Schwaab, M.; Pinto, J. C. Optimum reparameterization of power function models. *Chem. Eng. Sci.*, v. 63, p. 4631-4635, Sep. 2008.

Schwaab, M.; Biscaia Jr., E. C.; Monteiro, J. L.; Pinto, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem. Eng. Sci.*, c. 63 p. 1542-1552, Mar. 2008.

Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *Clean Solv.*, v. 819, p. 34-39, May 2002.

Seoane, R. G.; Corderi, S.; Gómez, E.; Calvar, N.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Domínguez, A. Temperature Dependence and structural influence on the thermophysical properties of eleven commercial ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 2492-2504, Jan. 2012.

Shariati, A.; Peters, C. J. High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: measurements and modeling of the binary system fluorocarbon+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Supercritical Fluids*, v. 25, p. 109-117, Apr. 2004.

Shen, G.; Held, C.; Lu, X.; Ji, X. Modeling thermodynamic derivative properties of ionic liquids with ePC-SAFT. *F. Phase Equilib.* 405 (2015), 73-82.

Sheppard, A. J.; Eisenklam, P. Dispersion in isothermal flow of an ideal gas through porous masses of solid particles. *Chem. Eng. Sci.*, v. 38, p. 169-174, 1983.

Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 4453-4464, May 2005.

Shimoyama Y.; Ito A. Predictions of cation and anion effects on solubilities, selectivities and permeabilities for CO<sub>2</sub> in ionic liquid using COSMO based activity coefficient model. *F. Phase Equilib.*, v. 297, p. 178-182, Oct. 2010;

Shin, E. K.; Lee, B. C.; Lim, J. S. High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. of Supercritical Fluids*, v. 45, p. 282-292, Jul. 2008.

Silva, L. P.; Crespo, E. A.; Martins, M. A. A.; Barbosa, P. C.; Gardas, R. L.; Vega, L. F.; Coutinho, J. A. P.; Carvalho, P. J. Encapsulated Protic Ionic Liquids

as Sustainable Materials for CO<sub>2</sub> Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 61, p. 4046-4057, Mar. 2022.

Simoni, L. D.; Lin, Y.; Brennecke, J. F.; Stadherr, M. A. Modeling Liquid-Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 256-272, Dec. 2007.

Simoni, L. D.; Brennecke, J. F.; Stadherr, M. A. Asymmetric Framework for Predicting Liquid-Liquid Equilibrium of Ionic Liquid-Mixed-Solvent Systems. 1. Theory, Phase Stability Analysis, and Parameter Estimation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 7246-7256, Jul. 2009.

Skowronek, J.; Dzida, M.; Zorebski, E.; Chorazewki, M.; Jezak, S.; Zarska, M.; Zorebski, M.; Goodrich, P.; Jacquemin, J. High Pressure Speed of Sound and Related Thermodynamic Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imides (from 1-Propyl- to 1-Hexyl-). *J. Chem. Eng. Data*, v. 61, p. 3794-3805, Oct. 2016.

Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, Jun. 1972.

Tamouza, S.; Passarello, J-P.; Tobaly, P.; Hemptinne, J-C. Group contribution method with SAFT EOS applied to vapor liquid equilibria of various hydrocarbon series. *F. Phase Equilib.*, v. 222-223, p. 67-76, Aug. 2004.

Tihic, A.; Kontogeorgis, G. M.; von Solms, V.; Michelsen, M. L., A predictive group-contribution simplified PC-SAFT equation of state: application to polymer systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 5092-5101, Dec. 2007.

Torralba-Calleja, E.; Skinner, J.; Gutierrez-Tauste, D. CO<sub>2</sub> Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods. *J. of Chem.*, v. 2013, p. 1-16, Jun. 2013.

Valderrama, J. O.; Robles, P. A. Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 1338-1344, Jan. 2007.

Vega, L. F.; Pàmies, J. C.; Llovel, F.; Herdes, C.; Duque, D.; Marcos, R. M. A molecular-based equation of state for process engineering. *Comp. Aided Chem. Eng.* v. 20, p. 505-510, Jun. 2005.

Vega, L. F.; Vilaseca, O.; Llovel, F.; Andreu, J. S., Modeling ionic liquids and solubility of gases in them: recent advances and perspectives. *F. Phase Equilib.*, v. 294, p. 15-30, Jul. 2010.

Villiers, A.J.; Schwarz, C. E.; Burger, A. J.; Kontogeorgis, G. M. Evaluation of the PC-SAFT, SAFT and CPA equations of state in predicting derivative properties of selected non-polar and hydrogen-bonding compounds. *F. Phase Equilib.*, v. 338, p. 1-15, Jan. 2013.

Villiers, A. J.; Schwarz, C. E.; Burger, A. New association scheme for 1-alcohols in alcohol/water mixtures with sPC-SAFT: the 2C association scheme. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 9711-8725, Jun. 2011.

von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Computational and physical performance of a modified PC-SAFT equation of state for highly asymmetric and associating mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1098-1105, Feb. 2003.

Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, v. 35, p. 19-34, Apr. 1984.

Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces: II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.*, v. 35, p. 35-47, Apr. 1984.

Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces: III. Multiple attraction sites. *J. Stat. Phys.*, v. 42, p. 459-476, Feb. 1986.

Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces: IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.*, v. 42, p. 477-492, Feb. 1986.

Widegreen, J.; Magee, J. W. Density, Viscosity, Speed of Sound, and Electrolytic Conductivity for the Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Its Mixtures with Water. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 2331-2338, Sep. 2007.

Wu, K. J.; Chen, Q. L.; He, C. H. Speed of sound of ionic liquids: database, estimation, and its application for thermal conductivity prediction. *AIChE J.*, v. 60, p. 1120-1131, Jan. 2004.

Xu, X. C.; Peng, C. J.; Liu, H. L.; Hu, Y. Modeling pVT Properties and Phase Equilibria for Systems Containing Ionic Liquids Using a New Lattice-Fluid Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 11189–11201, Oct. 2009.

Yebra, F.; Zemánková, K.; Troncoso, J. Speed of sound in ionic liquids with a common ion as a function of pressure and temperature. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 116, p. 235-240, Jan. 2018.

Yim, J. H.; Song, H. N.; Yoo, K. P.; Lim, J.S. Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in Ionic Liquids: [BMP][Tf<sub>2</sub>N] and [BMP][MeSO<sub>4</sub>] by Measuring Bubble-Point Pressure. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 1197–1203, Mar. 2011.

Ykozeki, A.; Shiflett, M. B.; Junk, C. P.; Grieco, L. M.; Foo, T.; Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 16654–16663, Dec. 2008.

Yokozeki, A.; Shiflett, M. B. Gas solubilities in ionic liquids using a generic van der Waals equation of state. *J. Supercritical Fluid.*, v. 55, p. 846–851, Dec. 2019.

Yunus, N. M.; Mutalib, M. I. A.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Murugesan, T. Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 42, p. 491–495, Apr. 2010.

Yunus, N. M.; Mutalib, M. I. A.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Murugesan, T. Solubility of CO<sub>2</sub> in pyridinium based ionic liquids. *Chem. Eng. Journal*, v. 189-190, p. 94–100, May 2012.

Yunus, N. M.; Abdul Mutalib, M.; Murugesan, T. Modeling of solubility of CO<sub>2</sub> in 1-butylpyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid using UNIFAC. Presented at AIP Conference Proceedings, 2012, 229–233.

Zhang, X.; Dong, H.; Zhao, Z.; Zhang, S.; Huang, Y. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, p. 6668-6681, Jan. 2012.

Zorebski, E.; Zorebski, M.; Dzida, M.; Goodrich, P.; Jacquemin, J. Isoobaric and Isochoric Heat Capacities of Imidazolium-Based and Pyrrolidinium-Based Ionic

Liquids as a Function of Temperature: Modeling of Isobaric Heat Capacity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 56, p. 2592-2606, Feb. 2017.

Zoubeik, M.; Mohamedali, M.; Henni, A. Experimental solubility and thermodynamic modeling of 2 in four new imidazolium and pyridinium-based ionic liquids. *F. Phase Equilib.*, v. 419, p. 67-74, Jul. 2016.

## **APÊNDICE A** - Predicting the solubility of carbon dioxide or methane in imidazolium-based ionic liquids with GC-sPC-SAFT Equation of State

Marlon Loreno<sup>a</sup>, Rodrigo A. Reis<sup>a</sup>, Silvana Mattedi<sup>b</sup>, Márcio L. L. Paredes<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Chemical Engineering Graduate Program, State University of Rio de Janeiro,  
Brazil

<sup>b</sup>Chemical Engineering Graduate Program, Federal University of Bahia, Brazil

### **Abstract**

In this work, GC-sPC-SAFT (Group Contribution Simplified Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory), and GC-PPC-SAFT (including the polar term related to dipole and quadrupole interactions) equations of state (EoS) were applied in order to correlate thermophysical properties of ionic liquids (ILs), and to predict CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> solubilities in ILs. Previous works from literature proposed an equation in which the parameters for the pure components were estimated from density data, obtaining a correlation of the IL's molecular parameters as a linear function of the molecular weight, and the associative parameters were "transferred" from 1-alkanols. This work proposes four strategies to parameterize ILs from [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] families with GC-sPC-SAFT, including the usage of group contribution (GC) methods for ILs, speed of sound in the pure IL parameterization, and reevaluating the association parameters. The model parameters were obtained fitting simultaneously density and speed of sound experimental data at several temperatures, decreasing deviations between experimental and calculated values for these properties with 2B, 3B and 4C schemes. The obtained ILs' parameters were used to predict the solubility of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in them. The results obtained in this work with the proposed strategy are able to predict the solubility of gases with high accuracy in a purely predictive way, avoiding the usage of binary interaction parameters, and being compatible with GC methods, and show that both use of speed of sound data and estimation of the association parameters are the key for successful predictions, mainly the use of speed of sound data in the IL parameterization.

**Keywords:** Ionic Liquids; Group Contribution; Thermodynamics; Absorption.

## 1. Introduction

Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) capturing from gas streams is an important step for natural gas (NG) purification processes because CO<sub>2</sub> causes several problems, such as pipe corrosion and reduction of gas burning power. Biogas traditionally shows high amounts of CO<sub>2</sub>. Natural gas derived from oil exploration fields usually has low CO<sub>2</sub> contents. However, streams derived from pre-salt layers have shown high amounts of CO<sub>2</sub>. In these cases, technologies based on absorption with amines are unfavorable because of energy consumption and equipment size [1].

In this context, processes that involve solubility of gases in ILs, such as membrane and absorption technologies are considered as important alternatives [2], and polymers and Ionic Liquids (ILs) are considered potential materials to perform the intended separation [3].

Thermodynamic studies of gas sorption have driven many researches for equations of state (EOS) that allow Vapor-Liquid Equilibria (VLE) calculations for complex systems. Over the last years, several models were found, such as the SAFT (statistical associating fluid theory) family of equations, which has a solid statistical and mechanical basis.

Since the formulation of the first SAFT, several modifications were done considering molecules as connected hard sphere segments, with dispersive interactions between these spheres, and association effects [4].

PC-SAFT [5] includes the formation of hard sphere chains, dispersive interactions between these chains, and association effects. The simplified version of PC-SAFT (sPC-SAFT) [6] differs from PC-SAFT only for mixture hard sphere and hard chain contributions. They consider that all segments existing in a mixture have the same average diameter. Polar PC-SAFT [7] includes the effects of dipole and quadrupole interactions in the model while Truncated PC-SAFT [8] considers the IL as dipolar and quadrupole interactions for CO<sub>2</sub> and the association scheme between IL and CO<sub>2</sub>.

In addition, sPC-SAFT can be combined with group contribution (GC) methods, becoming predictive tools and providing the model application to polymers and IL tailor made for several required processes [9-10].

Huang and Radosz [11] defined several association schemes used by SAFT in order to represent properties of molecules with strong deviations from ideality as a consequence of being strongly associated. For this reason, they considered that these molecules have associating sites, each site interacting with other molecules' sites. The associating contribution is calculated as a function of fraction of non-associated sites, and the expressions depend on number and kind of sites existing in the molecules. The main association schemes are: 1A, 2B, 3B and 4C. The difference between these schemes is the number of electron acceptor and donator sites [11]. 2B scheme for example consists in an electron donator site and an electron acceptor site, while 3B scheme has two electron donator sites and one electron acceptor. 4C scheme has two donator and two acceptor electron sites. Another difference between A, B and C schemes is the interaction of sites from the same type (acceptor or donator), which is not allowed in all cases [11]. ILs can also associate to each other being represented with different schemes. The schemes 1A, 2B and 3B were applied for different IL families [12-13].

Literature shows a large variety of works calculating the solubility of CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> in ILs. For imidazolium based ILs, tPC-SAFT [14], Soft-SAFT [12-13], and PC-SAFT [15] were applied. The CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> solubility was obtained for different IL families with PC-SAFT, and the model parameters were estimated for 12 families of ILs. All of these works fitted the parameters using only IL's density experimental data at several temperatures. Besides that, these IL family's parameters were obtained as a linear function of IL molecular weight. They also considered ILs as associating and non-associating fluids, but with poor results when disregarding association [15]. In these works, CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> solubility was well correlated with high accuracy by adjusting a binary interaction parameter that was necessary to fit these data. Other PC-SAFT versions are available in literature, and seem to be important alternatives to predict CO<sub>2</sub> solubility with high accuracy, as the e-PC-SAFT [16], but the main literature is being able to correlate well IL density and CO<sub>2</sub> solubility considering IL as pair-like molecules, and discussing the association parameters [17-18].

Our research group has included speed of sound data in the parametrization of pure components [19-20], with promising results in the prediction of phase equilibria, which are explored in the present study by including speed of sound

in the pure IL parameterization. Recently, Ribeiro et al [21] studied acetic acid systems with different association schemes using sPC-SAFT, and included speed of sound and other properties in the parameter estimation procedure for sPC-SAFT. They showed that the deviations in speed of sound are higher when this property is not included in the parameter estimation, with lowering of deviations in other properties. We have chosen to include speed of sound data in the present work because this property can be experimentally determined with high accuracy over a large range of temperature and pressure, and it can be related with other thermodynamic properties such as density, heat capacity, second virial coefficients, thermal conductivity, and isentropic and isothermal compressibilities, which are essential for the accurate design and optimization of several industrial processes [22], and it imposes a considerable challenge for the EOS correlation.

This work also proposes a new approach to make GC-sPC-SAFT compatible with the modeling of ILs properties. The derivations of second order properties from Helmholtz Residual Free Energy were described by Lafitte et al. [23].

In the present study we have tested the proposed parametrization scheme studying the absorption of gases in ILs, based on the obtention of solubility curves, using sPC-SAFT EOS and GC methods in order to predict the solubility of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in ILs. The IL's families studied in this work were 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>], and 1-alkyl-3-methylimidazolium bistrifluoromethylsulfonylimide [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>]. We considered only the case that ILs are defined as associating fluids, and studied 2B and 4C association schemes. The parameters  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon/k$ ,  $\epsilon^{HB}/k$  e  $K^{HB}$  of the "IL core" were estimated from density and sound speed for several temperatures.

## 2. Thermodynamic Modeling

This work uses the Simplified Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (sPC-SAFT) for the thermodynamic modeling. We evaluate the influence of polar contribution [7], and use a CG method [10]. sPC-SAFT considers the sum of contributions for Helmholtz Residual Energy.

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} + a^{polar} \quad (1)$$

where  $a^{hc}$ ,  $a^{disp}$ ,  $a^{assoc}$  and  $a^{polar}$  are the contributions of hard chain, dispersive interactions, association between different molecules and multipolar interactions, respectively.

sPC-SAFT requires three non-associative parameters: number of segments ( $m$ ), segment diameter ( $\sigma$ ), and segment energy ( $\varepsilon/k$ ). These parameters can be obtained from GC methods [10]. For ILs, they are usually [15] represented as a linear function of the molecular weight ( $M_w$ ), due to the expression:

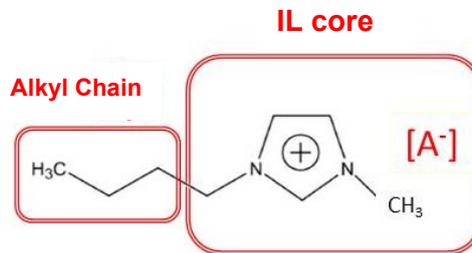
$$m = aM_w + b; m\sigma^3 = cM_w + d; m\varepsilon/k_B = eM_w + f \quad (2)$$

where  $a$  to  $f$  are six adjustable parameters for an IL family. IL associative parameters are traditionally “transferred” from 1-alkanols [12,15,24]. This last assumption is usually made to avoid increasing the number of adjusted parameters, despite the differences in associative behavior between ILs and alkanols.

In the present work, we propose to avoid the previous assumptions, especially the one about the associative parameters of ILs, by applying GC-sPC-SAFT to families of ionic liquids and choosing to estimate the association parameters. Instead of estimating the six coefficients in eq. (2), five parameters of the “IL core” ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$ ,  $K^{HB}$ ,  $\varepsilon^{HB}/k_B$ ) are estimated for IL families, where  $K^{HB}$  is the association volume and  $\varepsilon^{HB}/k_B$  is the association energy. Contributions of the groups CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> of the alkyl chain to  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$ , are from Tihic et al. [10], instead of using eq. (2). This method reduces the number of estimated parameters from six to five, and abolishes the hypothesis that the association in ILs should be equivalent to that in 1-alkanols. In this method, the IL molecule consists in a “core”, composed by a general anion and an imidazolium cation to which CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups are added in the alkyl chain bounded to the imidazolium ring. According to the most common association scheme (2B), the IL core has two associating sites: a donator (cation) and an acceptor (anion) site, respectively.

The CH<sub>2</sub> group connected to the ring was added to the IL core because its

partial charge can be different from the other CH<sub>2</sub> groups. Figure 1 shows the design of a general IL family. Other cations may be used in the place of imidazolium.



**Figure 1.** Representation of the IL core for a general family.

The parameters are calculated by the sum of the contributions of each group present in the molecule as shown with the equations:

$$m_{molecule} = \sum_i (n_i m_i)_{FOG} + \sum_i (n_j m_j)_{SOG} \quad (3)$$

$$(m\sigma^3)_{molecule} = \sum_i (n_i m_i \sigma_i^3)_{FOG} + \sum_i (n_j m_j \sigma_j^3)_{SOG} \quad (4)$$

$$\left(m \frac{\varepsilon}{k}\right)_{molecule} = \sum_i \left(n_i m_i \frac{\varepsilon_i}{k}\right)_{FOG} + \sum_i \left(n_j m_j \frac{\varepsilon_j}{k}\right)_{SOG} \quad (5)$$

where  $n$  is the occurrence number of each group,  $FOG$  and  $SOG$  represent first and second order groups, respectively. Due to the fact that the difference between ILs of the same family is the alkyl chain bounded to the imidazolium ring, these compounds do not present significant structural differences. For this reason, second order groups are not considered in this work.

Simplex method [25] is applied to minimize the objective function, defined as the root-mean-square relative deviations in density and sound speed, as follows:

$$OF = \sqrt{\frac{10^4 (OF_1)^2 + 10^4 (OF_2)^2}{2}} = \sqrt{\frac{10^4}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_i^{calc} - \rho_i^{exp}}{\rho_i^{exp}} \right)^2 + \frac{10^4}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{u_i^{calc} - u_i^{exp}}{u_i^{exp}} \right)^2} \quad (6)$$

The parameters for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> without considering polar interactions were taken from Gross and Sadowski [5], while for polar interactions in CO<sub>2</sub>, we used those parameters from Kroon et al. [14].

sPC-SAFT also needs a binary interaction parameter to adjust experimental data for CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> solubility in aprotic ILs. Literature shows that this parameter is usually fitted minimizing deviations in solubility. In this work, we consider this parameter equal to zero, in order to evaluate the predictive capacity of the model. The deviations in composition are presented as root-mean-square-deviations, as follows.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{x^{calc} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right)^2} \quad (7)$$

Carbon dioxide and methane solubility results obtained in this work were compared with those results obtained by literature models [15,40] and experimental data by using root-mean-square deviation between calculated and experimental data, described by eq. (7).

### 3. Strategies for modeling pure ILs

In the present work, four strategies were considered to model density and speed of sound of pure ILs and to predict carbon dioxide or methane solubility at several temperatures. These strategies are represented in Table 1. In this section, all strategies consider ILs as associating molecules and use the 2B association scheme. Strategies 1 and 2 consider the theory developed in this work to estimate association parameters, while those parameters from 1-alkanols [12,13,15] are used in strategies 3 and 4 for comparison. GC method using the contributions of the groups CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> from Tihic et al. [10] to  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon/k$  of the alkyl chain, instead of using eq. (2), were considered to obtain sPC-SAFT non-associative parameters in strategies 1 to 3, while strategy 4 considers ILs as a linear function of the molar mass [15]. Strategy 1 uses only density in the pure IL parameterization, while strategies 2 to 4 use both density and speed of sound.

Table 1. Strategies used in this work for modeling pure ILs

Strategy	Method		Properties		Association Parameters	
	Lit.	GC (This work)	Density	Speed of Sound	1-alkanols	This work
1		v	v			v
2		v	v	v		v
3		v	v	v	v	
4	v		v	v	v	

The sPC-SAFT parameters for  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$  and  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$  with the strategies proposed in this work were estimated and used to calculate density and speed of sound of these ILs at several temperatures. We have estimated the parameters of the IL core in strategies 1 to 3 and the six adjustable parameters to obtain  $m$ ,  $\sigma$  and  $\varepsilon/k$  for strategy 4 from density and speed of sound experimental data (Table 2). The complete adjusted parameters for all strategies are given in Tables S1 – S6, as Supplementary Material.

Table 2. Experimental data at 1 bar used for fitting pure IL sPC-SAFT parameters

IL	Density		Speed of Sound		CO <sub>2</sub> Solubility		CH <sub>4</sub> Solubility	
	Temp <sup>a</sup>	Ref <sup>b</sup>	Temp <sup>a</sup>	Ref <sup>b</sup>	Temp <sup>a</sup>	Ref <sup>b</sup>	Temp <sup>a</sup>	Ref <sup>b</sup>
$[C_4\text{-mim}][\text{BF}_4]$	293.15 – 363.15	[26]	293.15 – 318.15	[27]	313.15 – 363.15	[29]	-	-
$[C_6\text{-mim}][\text{BF}_4]$	293.15 – 363.15	[26]	293.15 – 318.15	[27]	313.15 – 363.15	[30]	-	-
$[C_8\text{-mim}][\text{BF}_4]$	293.15 – 318.15	[26]	293.15 – 318.15	[27]	313.15 – 363.15	[31]	-	-
$[C_4\text{-mim}][\text{PF}_6]$	278.15 – 343.15	[26]	293.15 – 318.15	[28]	313.15 – 373.15	[32]	283.15 – 323.15	[37]
$[C_6\text{-mim}][\text{PF}_6]$	278.15 – 343.15	[26]	293.15 – 318.15	[28]	313.15 – 363.15	[32]	-	-
$[C_4\text{-mim}][\text{NTf}_2]$	288.15 – 363.15	[33]	303.15 – 323.15	[34]	314.05 – 344.55	[36]	293.30 – 413.25	[38]
$[C_6\text{-mim}][\text{NTf}_2]$	288.15 – 363.15	[33]	303.15 – 323.15	[35]	314.05 – 344.55	[36]	313.15 – 453.15	[39]

<sup>a</sup> temperature range / K. <sup>b</sup> reference.

## 4. Results and Discussion

### 4.1 Evaluation of the proposed modeling strategies

The evaluation of the best modeling strategy consists in two steps: density and speed of sound modeling of pure ILs, and CO<sub>2</sub> solubility prediction. Literature

shows that the most common case is obtained when we consider the pure ILs as associating molecules with the association scheme 2B [12,13] and model CO<sub>2</sub> without quadrupole interactions [7-8], and this case will be considered in the present work in order to choose the best strategy.

Table 3 shows the root-mean-square relative deviation in density and speed of sound before and after the parameter estimation with all strategies, being the deviation in both properties described by eq. 6.

Table 3 Root-mean-square relative deviation (%) in density ( $OF_1$ ), speed of sound ( $OF_2$ ) and combined ( $OF$ ), respectively, for IL families with the association scheme 2B and different strategies, presented as:  $OF_1/OF_2/OF$  Best results are in bold.

Family	Lit. <sup>a</sup>	S1**	S2	S3	S4
[C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	0.438/17.631/ 12.471	<b>0.254</b>	0.427/0.148/ 0.320	0.397/0.165 /0.379	0.397/0.165/ <b>0.304</b>
[C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	0.401/17.057/ 12.064	<b>0.095</b>	0.401/0.404/ 0.365	0.488/0.444/ 0.418	0.478/0.125/ <b>0.282</b>
[C <sub>n</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	0.330/11.339/ 8.021	<b>0.017*</b>	0.370/0.197/ <b>0.297</b>	0.447/0.250/ 0.362	0.407/0.223/ 0.328

<sup>a</sup> CHEN, MUTELET e JAUBERT [15].

\* 3B association scheme was used to model [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] with strategy 1.

\*\* Strategy 1 uses only density data

Table 4 shows the root-mean square deviations in CO<sub>2</sub> solubility with the proposed strategies for the IL families studied in this work, being the deviation described by eq. 7. For strategy 1, we considered only 1 temperature (323.15 K). The deviations in Strategies 2 – 4 were obtained considering the mean of deviations in four temperatures for the ILs of each family.

Table 4. Root-mean square deviations in CO<sub>2</sub> mole fraction comparing the modeling strategies proposed in this work with the association scheme 2B

Family	Strategy 1	Strategy 2	Strategy 3	Strategy 4
[C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	0.383	<b>0.052</b>	0.075	0.087
[C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	0.445	0.084	<b>0.081</b>	0.091
[C <sub>n</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]*	-	<b>0.091</b>	0.089	0.096

\*[C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] was modeled with the association scheme 3B

Figure 2 shows the prediction of CO<sub>2</sub> solubility using the parameters obtained with these strategies for [C<sub>6</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] at 323.15 K. The comparison for [C<sub>6</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>6</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] are presented in figures S1 – S2, as Supplementary Material.

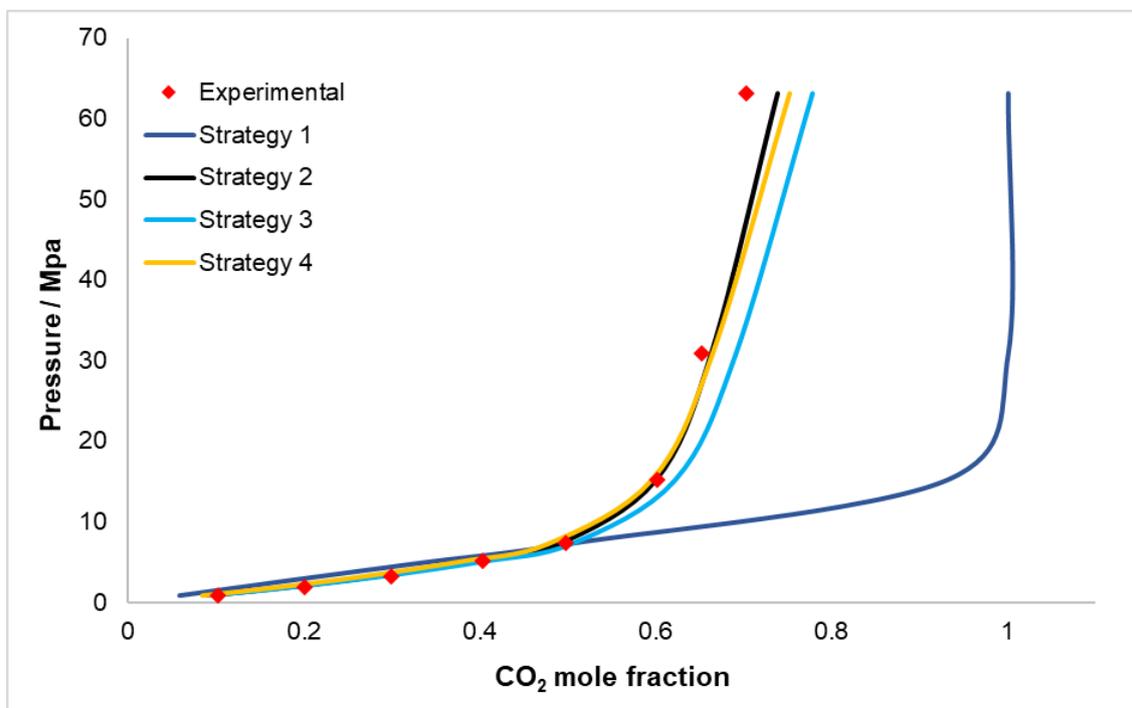


Figure 2. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>6</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] predicted with sPC-SAFT and the parameters adjusted in this work using the association scheme 2B at 323.15 K. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero. Experimental data from [29]

Analyzing Table 3 and Table 4, one can see that the best predictive strategies for CO<sub>2</sub> solubility were 2 and 3, with very similar performance of Strategies 2 and 3 for [PF<sub>6</sub>] and [NTf<sub>2</sub>] families, and superior performance of Strategy 2 for [BF<sub>4</sub>] family. For density and speed of sound deviations, Strategy 2 was superior to Strategy 3 for all families. These results show that the inclusion of speed of sound in the parametrization of these ILs is very effective for prediction of CO<sub>2</sub> solubility. When high accuracy in both correlations of thermophysical properties of ILs and prediction of solubility are demanded, the IL association parameters should be estimated, and not transferred from 1-alkanols parameters.

Comparing the results for Strategies 2 and 4 in Table 3, it can be seen that Strategy 4 led to the lowest deviations for [BF<sub>4</sub>] and [PF<sub>6</sub>] families while Strategy

2 was the best for [NTf<sub>2</sub>] family. However, the results with Strategy 2 for [BF<sub>4</sub>] and [PF<sub>6</sub>] families are also good, even using one parameter less than Strategy 4. Also, Strategy 2 is based in the group contribution concept, while Strategy 4 is not.

The usual strategy of using only density to parametrize ILs led to poor results for prediction of both CO<sub>2</sub> solubility and IL speed of sound.

Therefore, we can conclude that strategy 2 is considered best to model pure ILs and predict CO<sub>2</sub> solubility, and both GC-sPC-SAFT parameters and CO<sub>2</sub> solubility will be detailed with this strategy.

The results obtained confirm the assumptions established in literature [22] about the importance of speed of sound, which is an important thermophysical property, and may be included in the pure IL parameterization. In addition, the present strategy reduces one adjustable parameter and has considerable gains with the inclusion of GC methods, becoming a flexible and predictive tool.

## 4.2 GC-SPC-SAFT Parameterization

The GC-sPC-SAFT parameters for [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] were estimated and used to calculate density and speed of sound of these ILs at several temperatures. We estimated the parameters of the IL core from density and speed of sound experimental data for the temperature range described in Table 2. The association scheme 2B was used to model the ILs. Table 5 shows the parameters fitted for the IL core, while Table 6 uses the parameters obtained in Table 5 and GC methods [10] to calculate the parameters of the ILs in the family.

Table 5. GC-sPC-SAFT parameters fitted for the IL core in strategy 2 with the association scheme 2B

IL Family	$m$	$m\sigma^3 / \text{\AA}^3$	$m\epsilon/k / \text{K}$	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k / \text{K}$	OF
[C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	8.92	161.35	2263.83	0.00036	20130	0.320
[C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	8.72	195.38	2368.58	0.00822	17157	0.365
[C <sub>n</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	12.38	332.43	2986.78	0.00036	20130	0.297

Table 6. GC-sPC-SAFT parameters obtained for the ILs in strategy 2 with the association scheme 2B

IL	$M$ (g/mol)	$m$	$\sigma$ / Å	$\epsilon/k$ / K	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k$ / K
[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	226.03	10.73	2.93	251.73	0.00036	20130
[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	254.07	11.50	3.02	252.70	0.00036	20130
[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	282.13	12.26	3.10	253.55	0.00036	20130
[C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	284.18	10.51	3.06	266.69	0.00822	17157
[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	312.24	11.29	3.15	266.66	0.00822	17157
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	419.37	13.79	3.11	240.79	0.00160	16997
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	447.36	14.56	3.17	242.14	0.00160	16997

Table 7 shows the root-mean-square relative deviation before and after the parameter estimation, being the deviation in both properties described by eq. 6. The deviation in density is equal to  $OF_1$ , and the speed of sound deviation is given by  $OF_2$ .

Table 7. Root-mean-square relative deviation before and after the parameter estimation for ILs in strategy 2 with the association scheme 2B

Family	Density			Speed of Sound		
	Lit. <sup>a</sup>	This work	Red. (%)	Lit. <sup>a</sup>	This work	Red. (%)
[C <sub>n</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	0.438	0.427	2.5	17.631	0.148	99.16
[C <sub>n</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	0.401	0.401	-	17.057	0.404	97.60
[C <sub>n</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	0.33	0.370	-	11.339	0.197	98.30

<sup>a</sup> CHEN, MUTELET e JAUBERT [15].

We also compared the results of pure IL parameterization for [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] with those parameters obtained by Marhamati et al. [40], which were not inserted in Table 7 because these parameters are available only for [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>]. The deviations in density and speed of sound are 0.494 and 10.196, respectively.

Figures 3-5 shows the temperature-density and temperature-speed of sound diagrams for [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>], respectively, at several temperatures. By the analysis of Figures 3-5 and Table 7, we can observe that the parameterization proposed in this work maintained a fair correlation of density while showing high decrease in the speed of sound deviations, which were not used in the original literature parametrization. We can also notice that even using less adjustable parameters in comparison to the

literature [15], we could observe significant gains in the thermophysical properties correlation studied in this work. It's also important to point that the associative parameters obtained by this method are too different from those of 1-alkanols ( $K^{AB} = 0,00225$  and  $\varepsilon^{AB}/k_B = 3450$  K). Considering the IL as a molecular compound makes the association extremely important for representing the effect of interaction by fixed charges. Consequently, the higher value for the association energy can represent the effective association in ILs which can be higher than in 1-alkanols.

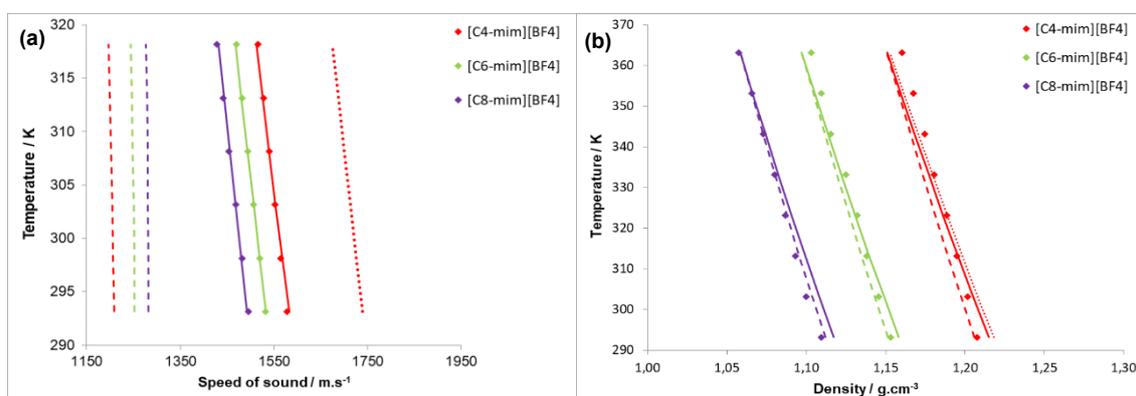


Figure 3. Temperature-thermophysical properties diagrams for  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ : (a) density; (b) speed of sound; Symbols: Experimental data from [26-27]. Dashed, dotted and solid curves: sPC-SAFT results obtained using parameters of CHEN, MUTELET e JAUBERT [15], Marhamati et al. [40] and from this work, respectively.

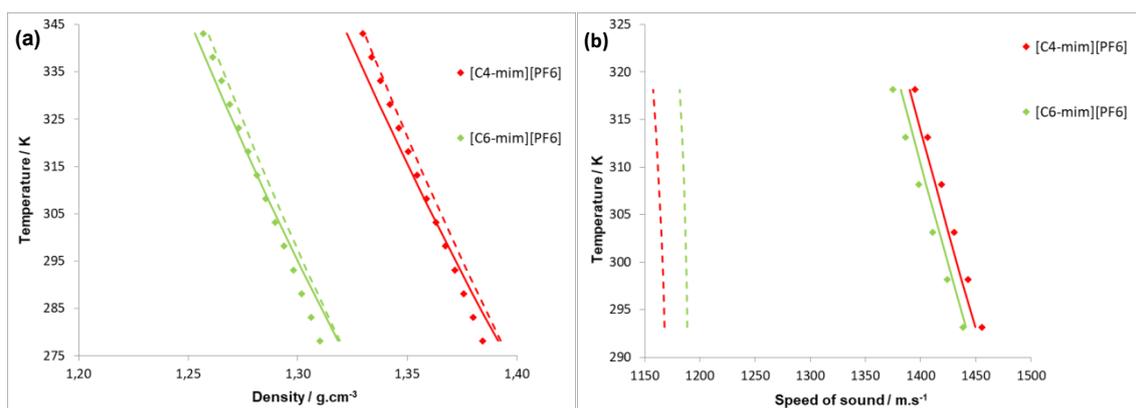


Figure 4. Temperature-thermophysical properties diagrams for  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$ : (a) density; (b) speed of sound; Symbols: Experimental data from [26-28]. Dashed and solid curves: sPC-SAFT results obtained using parameters of CHEN, MUTELET e JAUBERT [15], and from this work, respectively.

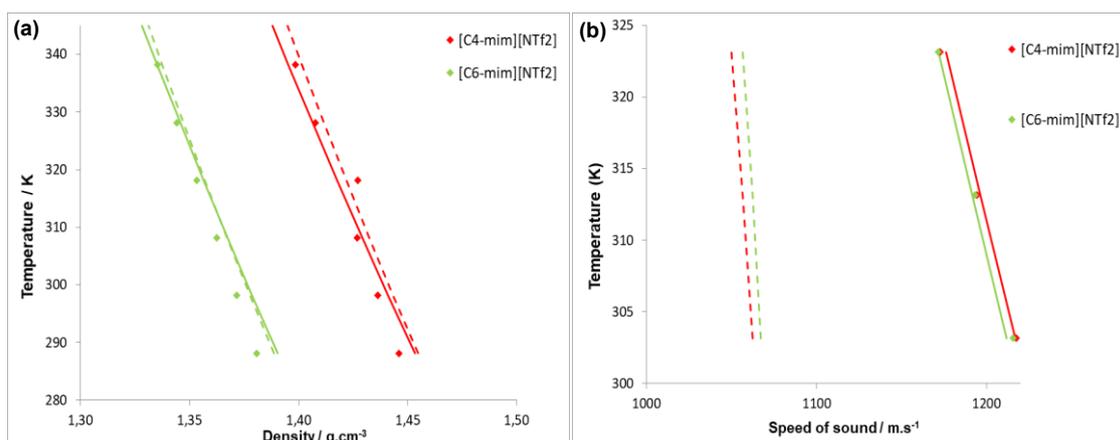


Figure 5. Temperature-thermophysical properties diagrams for  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ : (a) density; (b) speed of sound; Symbols: Experimental data from [33-35]. Dashed and solid curves: sPC-SAFT results obtained using parameters of CHEN, MUTELET e JAUBERT [15], and from this work, respectively.

### 4.3 Influence of the association scheme in the pure IL parameterization and $\text{CO}_2$ solubility

Another goal of this work is to evaluate the influence of the association scheme in the IL parameterization. For this reason, density and speed of sound of ILs were also calculated using 3B and 4C association schemes, as well as  $\text{CO}_2$  solubility. These schemes were chosen due to their importance and relevance, according to literature [11]. Table 8 shows a comparison between the deviations obtained in the pure IL parameterization with 2B, 3B and 4C schemes for  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ . The results obtained for  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$  and  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$ , as well as their parameterization with the schemes 3B and 4C are presented in Tables S7–S8, as Supplementary Material.

Table 8. Comparison between the root-mean-square relative deviations in density and speed of sound with association schemes 2B, 3B and 4C for  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$  ILs parameterization

Scheme	Density		Speed of sound		Objective function	
	Lit. <sup>a</sup>	This work	Lit. <sup>a</sup>	This work	Lit. <sup>a</sup>	This work
2B	0.438	0.427	17.631	0.148	12.471	0.320
3B	2.887	0.540	20.523	0.167	14.655	0.399
4C	2.413	0.327	15.252	0.148	10.918	0.254

<sup>a</sup> CHEN, MUTELET e JAUBERT [15].

Table 8 shows that all schemes in our proposal reduce the deviations in comparison with the original formulation. In global terms, both 2B, 3B and 4C schemes allowed a high decrease in density and speed of sound deviations (and consequently in the objective function). These schemes will be used in solubility calculations in order to conclude which is the best one for the desired application.

The performance of the models applied to obtain the CO<sub>2</sub> solubility curves will also be evaluated in a group of ILs from [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] family. The CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] was calculated with sPC-SAFT and with the parameterization of Marhamati et al. [40], CHEN, MUTELET e JAUBERT [15] and from this work. We do not consider quadrupole interactions for CO<sub>2</sub> in this section. The literature parameters were only applied with adjustable interaction parameters ( $k_{ij}$ ) equal to zero to establish the predictive comparison. Figure 6 shows the comparison between these predictive models for [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] at 323.15 K with different association schemes in order to determine the most appropriated one. Results for [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] are given in Figures s3 – s4, as Supplementary Material.

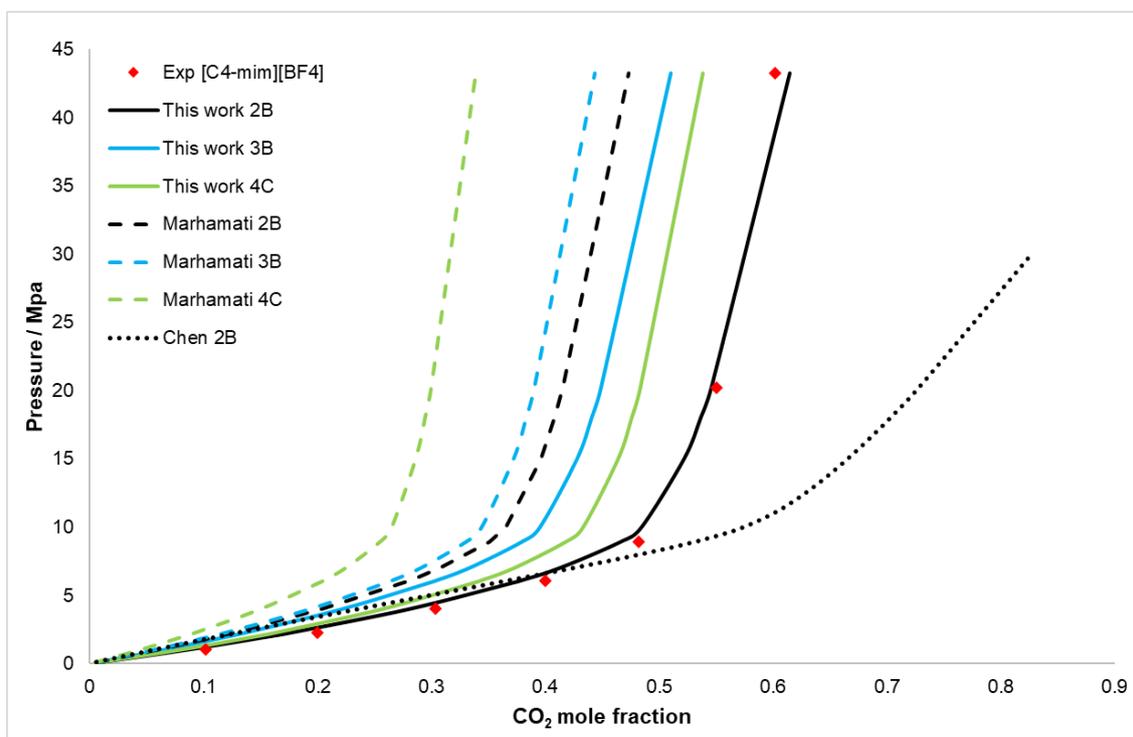


Figure 6. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] predicted with sPC-SAFT, and IL parametrization from Marhamati et al. [40] (Marhamati), CHEN, MUTELET e JAUBERT [15] (Chen) and from this work (This work) using association

schemes 2B, 3B and 4C at 323.15 K. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero. Experimental data from [29].

Table 9 shows the root-mean-square deviations in CO<sub>2</sub> mole fraction for this work and from literature [15,40] using the proposed association schemes. The comparison shows that the parameterization used in this work has the best results for [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] solubility with sPC-SAFT for all association schemes, as shown in Figure 6.

Table 9. Root-mean-square deviations in CO<sub>2</sub> mole fraction for [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] comparing this work with literature for sPC-SAFT at 323.15 K

This work			Marhamati et al. [40]			Chen, Mutelet and Jaubert [15]
2B	3B	4C	2B	3B	4C	2B
<b>0.081</b>	0.256	0.154	0.310	0.348	0.496	0.359

As we can see, for scheme 2B and CO<sub>2</sub> without polar contribution, at higher pressure the highest CO<sub>2</sub> solubilities were predicted with CHEN, MUTELET e JAUBERT [15] parameterization, while the lowest solubilities were predicted with Marhamati et al. [40] parameterization. Comparing these results with those in Figure 3-a, the highest speed of sound values predicted were achieved with Marhamati et al. [40] parameterization, and the lowest ones were obtained with CHEN, MUTELET e JAUBERT [15] parameterization, what relates speed of sound prediction with CO<sub>2</sub> solubility prediction (for these parameterizations that correlate well IL density for this system). Similar results, presented as Supplementary Material, were obtained for other families. These results were obtained disregarding the usage of an adjustable binary interaction parameter, being purely predictive.

#### 4.4 Influence of the polar contribution in carbon dioxide solubility

Literature presents two possibilities to model carbon dioxide. Gross and Sadowski [5] modeled CO<sub>2</sub> without considering polar interactions, while Karakatsani and Economou [7] considered quadrupole interactions in the modeling. Table 10 shows the PC-SAFT parameters modeled by literature for CO<sub>2</sub> considering both cases. Although CO<sub>2</sub> is not a polar molecule, the polar

term considers quadrupole interactions, and this contribution could be important to describe its solubility with good accuracy. We will consider both cases and evaluate the effect of polar contribution for CO<sub>2</sub> solubility.

Table 10. PC-SAFT parameters for CO<sub>2</sub> used in this work

Type	Quadrupole Moment / D <sup>2</sup>	Ref.
Polar	-	[5]
No Polar	4.3	[12]

Figure 7 shows the solubility curves obtained for CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] at 323.15 K with the association scheme 2B, and Table 11 shows the root-mean square average deviations in CO<sub>2</sub> mole fraction for this IL for both CO<sub>2</sub> modeling strategies. The results obtained for [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] are presented in Figures S5 – S6, as Supplementary Material.

Table 11. Root-mean-square deviations in CO<sub>2</sub> mole fraction comparing this work' strategies for sPC-SAFT and polar sPC-SAFT at 323.15 K

RMSD		Δ	
non-polar	polar	abs.	rel.
0.081	0.481	0.400	83%

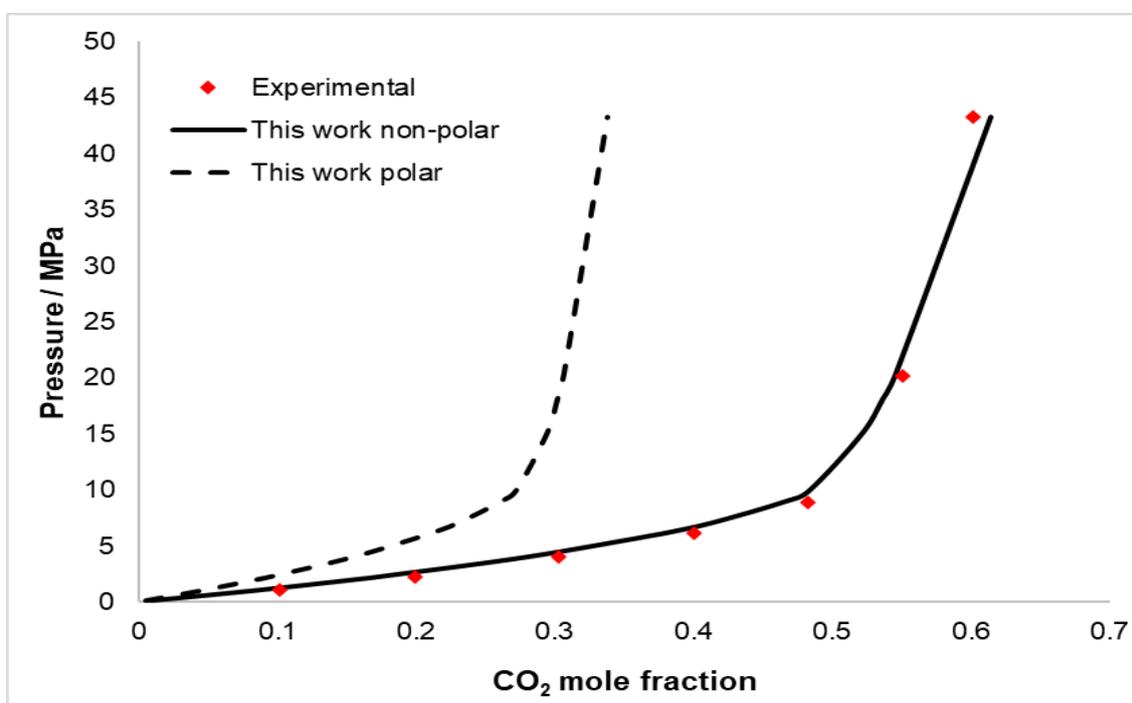


Figure 7. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] predicted with sPC-SAFT, and IL parametrization from this work (This work) using the association scheme 2B at 323.15 K. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero. Experimental data from [29].

By the analysis of Figure 7 and Table 11, we can observe that the best prediction was achieved modeling CO<sub>2</sub> without polar contribution. The polar contribution lowers the CO<sub>2</sub> solubility, and these solubilities are still lower with other association schemes. We obtained

#### 4.5 Prediction of CO<sub>2</sub> solubilities in the IL families using Strategy 2, scheme 2B, no polar contribution for CO<sub>2</sub>

We have evaluated the capacity to predict CO<sub>2</sub> solubility in the ILs of [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] family with the parameterization of this work for GC-sPC-SAFT at several temperatures (Figures 8-10), and also compared the obtained values with literature data (Table 2).

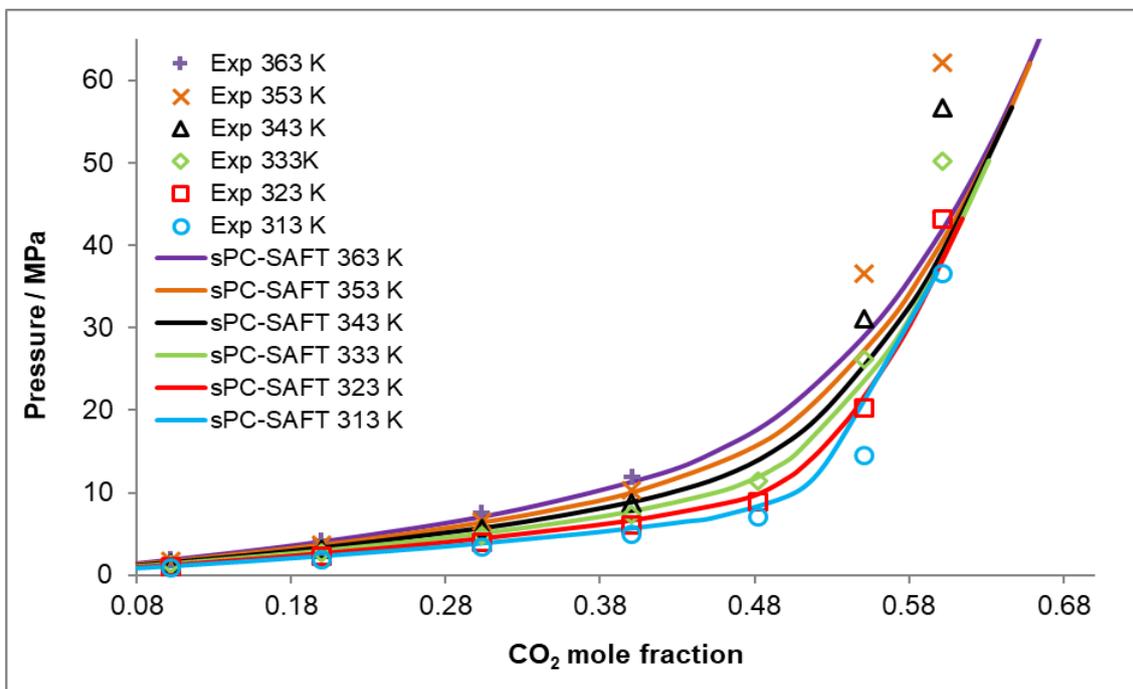


Figure 8. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at several temperatures. Experimental data from [29]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

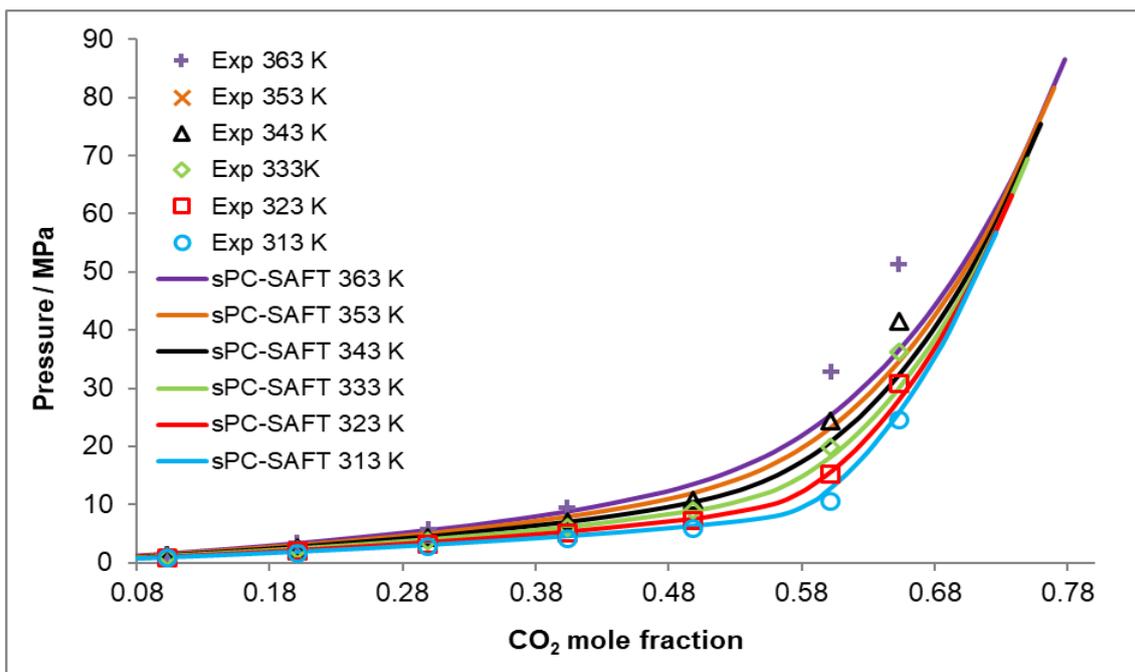


Figure 9. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>6</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at several temperatures. Experimental data from [30]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

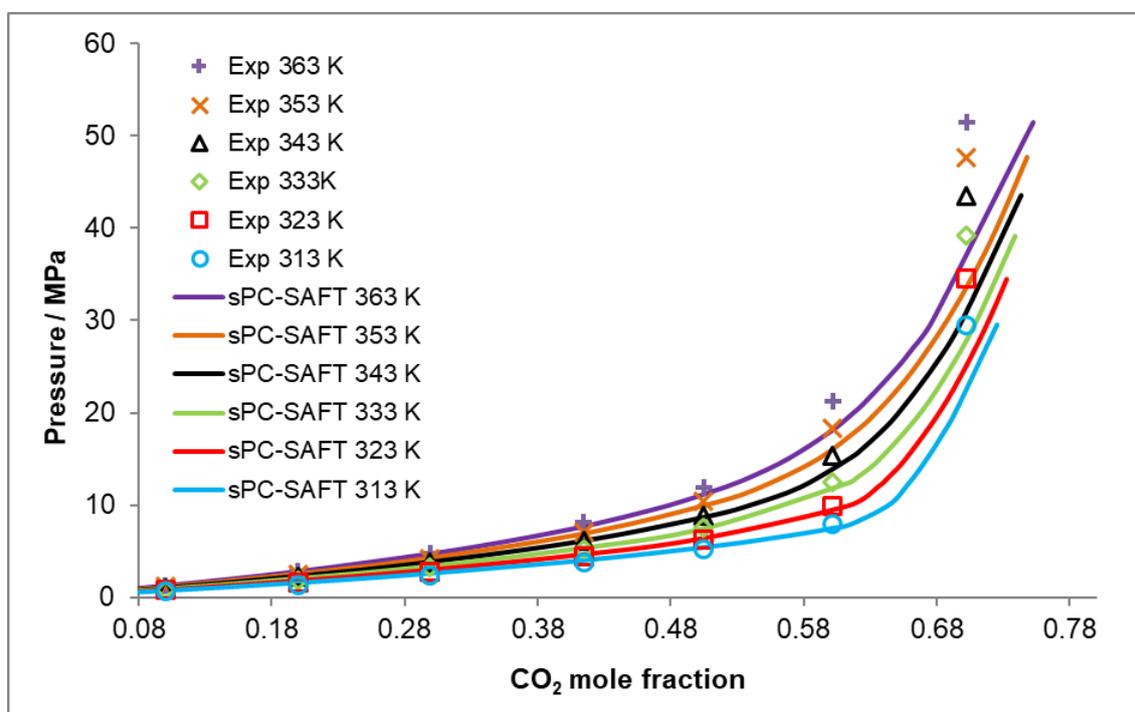


Figure 10. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>8</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at several temperatures. Experimental data from [31]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

We can also evaluate the influence of the alkyl chain in the CO<sub>2</sub> solubility. Figure 11 shows that solubility increases with the increase of the alkyl chain bounded to the imidazolium ring.

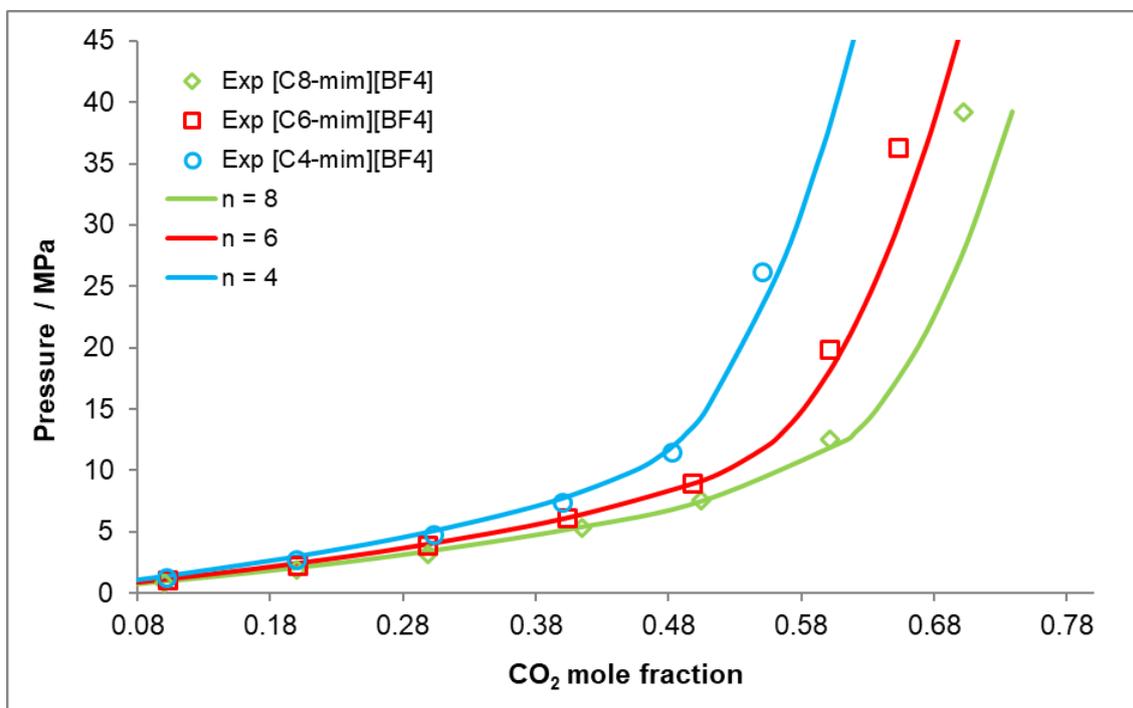


Figure 11. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at 333.15 K. Experimental data [29-31]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

The same study was applied for [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] to further evaluate the performance of the proposed method, as presented in the following tables and figures.

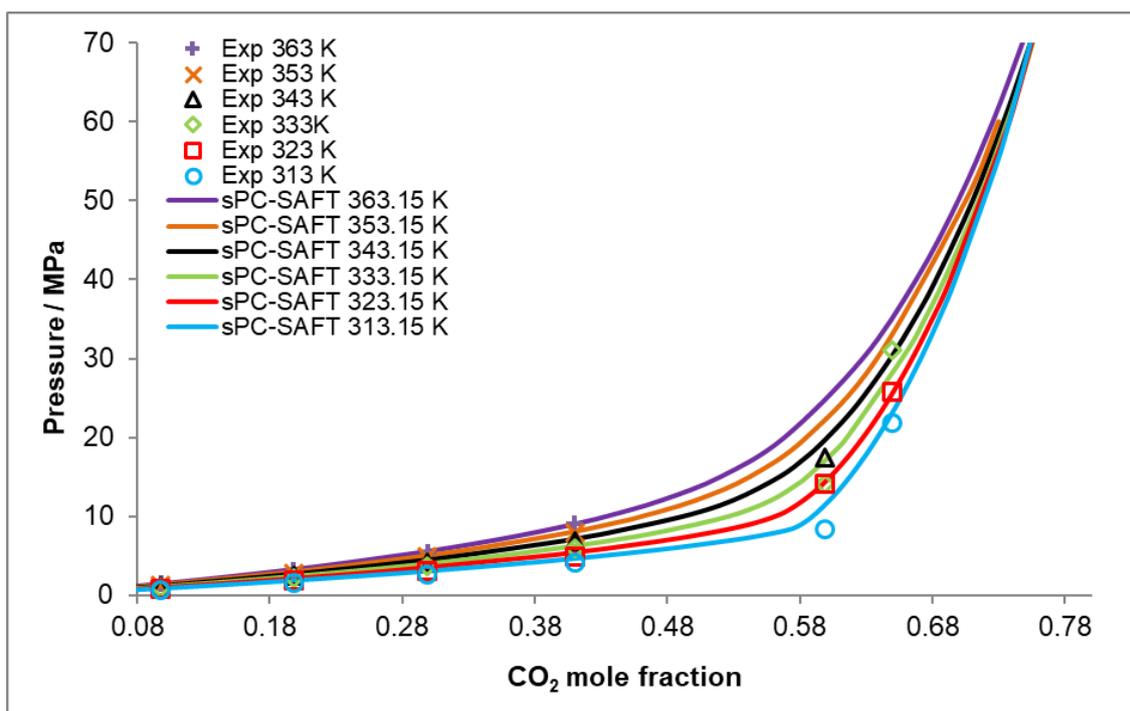


Figure 12. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>4</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at several temperatures. Experimental data from [32]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

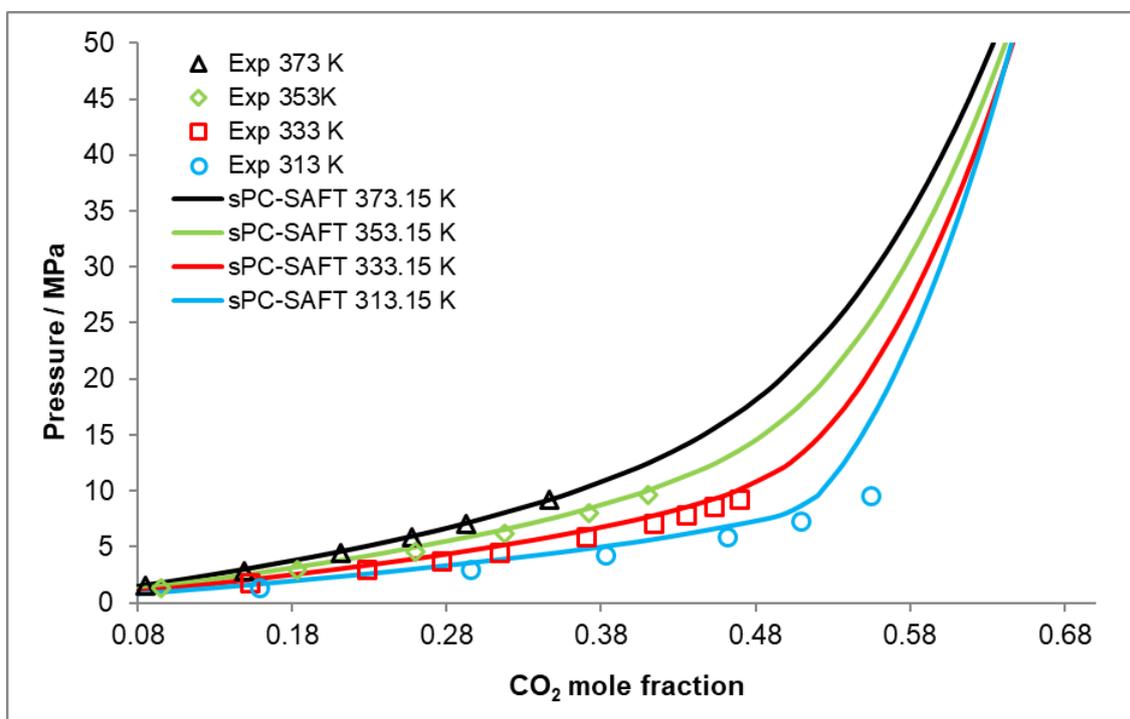


Figure 13. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>6</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at several temperatures. Experimental data from [32]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

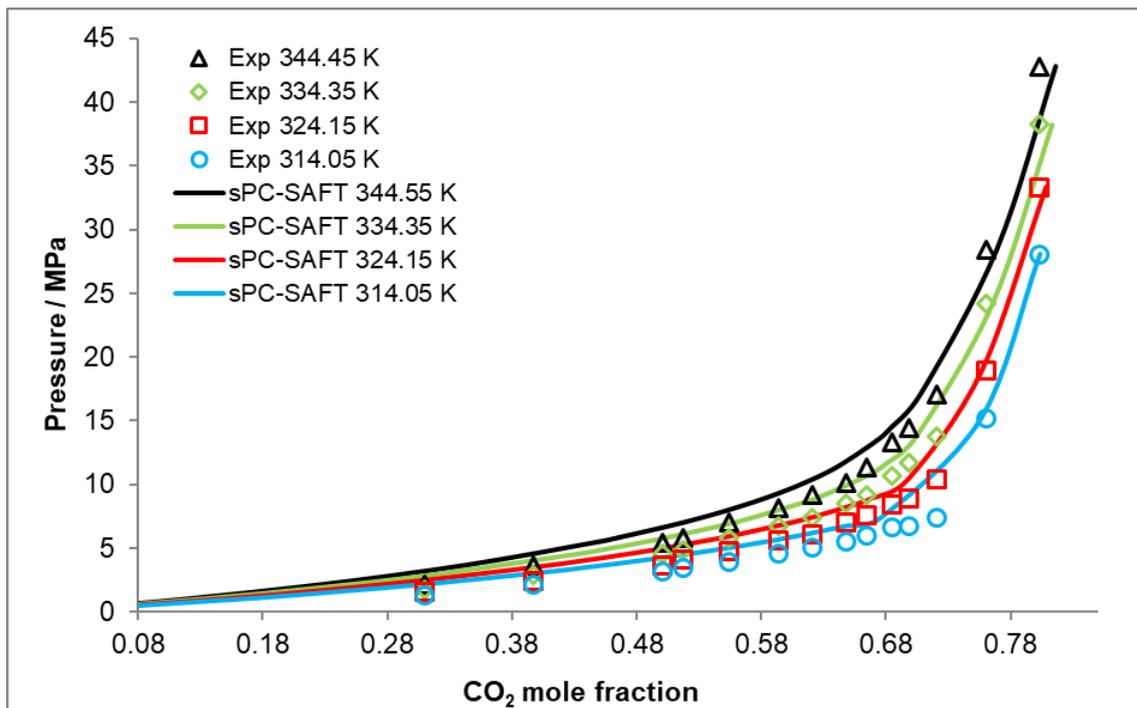


Figure 14. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>4</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at several temperatures. Experimental data from [36]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

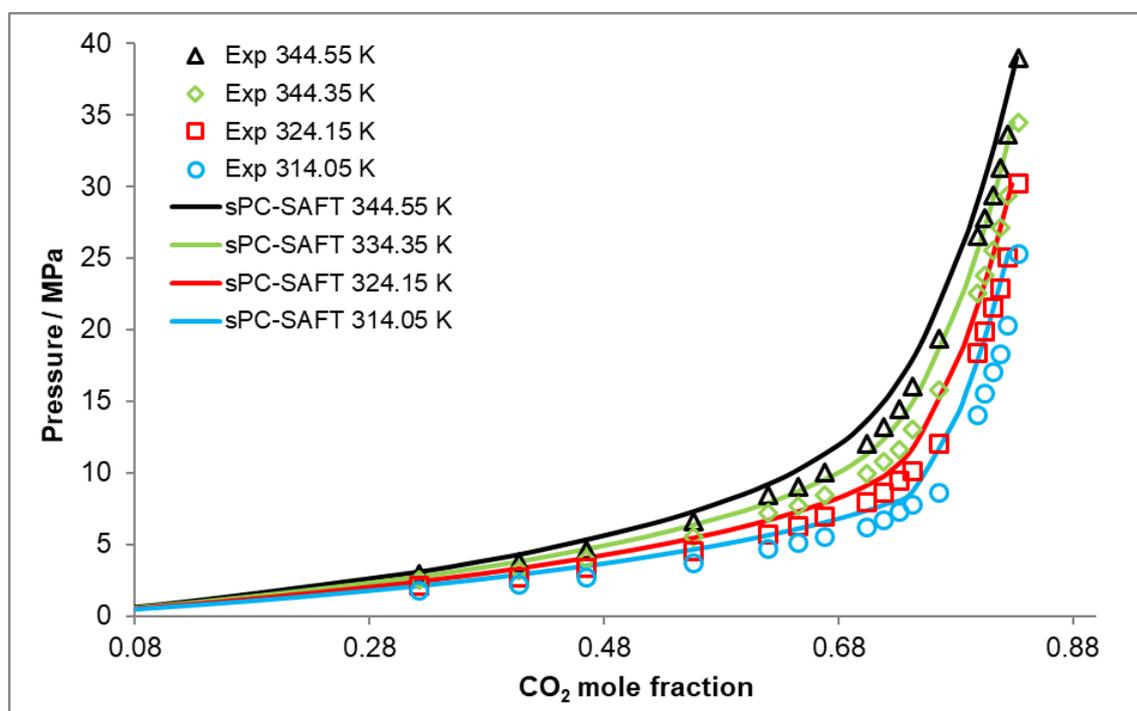


Figure 15. CO<sub>2</sub> solubility in [C<sub>6</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] predicted with sPC-SAFT using association scheme 2B at several temperatures. Experimental data from [36]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

The model was able to predict the CO<sub>2</sub> solubility with high accuracy. We can also point that the model became compatible with GC methods and capable to predict the properties of these engineering materials. Another fact is that the tendency presented in the curves is compatible with literature results: CO<sub>2</sub> solubility decreases with the increase of temperature. On the other hand, the solubility increases smoothly with the increase of pressure until a determinate point. After this point, pressure increases are not able to increase significantly CO<sub>2</sub> solubility. In global terms the present work uses density and speed of sound experimental data at 1 bar to model sPC-SAFT and is capable to predict solubility at high pressures without binary interaction parameters.

In a similar study, Ji et al. [16] obtained the ePC-SAFT parameters for [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] by fitting them to density data of pure ILs at high pressures with high accuracy. Their model could also be used to extrapolate the density of pure ILs at several temperatures and pressures up to 3000 bar. The obtained model was able to predict CO<sub>2</sub> solubility without binary interaction parameters. They concluded that the usage of high pressure data in the pure IL parameterization drives to better results comparing with those strategies which use only atmospheric pressure data.

The usage of density and speed of sound experimental data in the pure IL parameterization imposes indirectly the isentropic compressibility as input in the parametrization, which is related to the isothermal compressibility and to thermal expansion coefficient and heat capacity at constant pressure ( $C_p$ ). The use of speed of sound data along with density in the parameterization needs the information of  $C_p$  because the EoS calculation of isentropic compressibility occurs through its relation with isothermal compressibility. Then, atmospheric pressure density, speed of sound and heat capacity can be used to estimate isothermal compressibility and then high pressure data. We can conclude that the results obtained by Ji et al. [16] are compatible with our results, because:

- 1) the thermodynamic information used in the parameterizations are similar;
- 2) the electrolyte term or the association term might be used for the purposes of both works.

The main difference between both approaches is that in our work only data at low pressure is enough to bring the required information, not being necessary the measurement at high pressures. High pressure data are scarce and needs

more sophisticated equipment to the measure. Besides, we have shown that the association term can be used adequately for the tasks of this work, being the usage of association or electrolyte terms a matter of choice.

Table 12 shows the root-mean-square relative deviations in CO<sub>2</sub> solubility in aprotic ILs calculated by Eq 6. The experimental uncertainty is 0.001 for both [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] [29-31] and [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] [32] families, and 0.012 for [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] [36].

Table 12. Root-mean-square deviations in CO<sub>2</sub> mole fractions in [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] ILs

IL	Temperature / K					
	313.15	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15
[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	0.108	0.057	0.049	-	0.056	-
[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	0.077	0.045	0.042	-	0.058	-
[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	0.089	0.053	0.041	-	0.036	-
[C <sub>4</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	0.172	0.107	-	0.084	-	0.057
[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	0.096	0.736	-	0.071	-	0.032
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]*	0.147	0.133	0.118	-	0.097	-
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]*	0.085	0.065	0.048	-	0.039	-

\* for [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>], we have used the temperatures of 314.05 K, 324.15 K, 334.35 K and 344.55 K, respectively.

With all figures and tables presented in this section, we can prove the efficiency of this method to describe thermophysical properties of aprotic ILs at several temperatures, as well as the purely predictive calculations of CO<sub>2</sub> solubility in these liquids.

#### 4.6 Prediction of CH<sub>4</sub> solubilities in the IL families using Strategy 2 and scheme 2B

In this work, we also evaluated the prediction of CH<sub>4</sub> solubility in ILs. The parameters for CH<sub>4</sub> were obtained by Gross and Sadowski [5], and are presented in Table 13.

Table 13. PC-SAFT parameters for CH<sub>4</sub> used in this work [5].

<i>m</i>	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)
1	3.7039	150.03

Solubility data are available in literature for  $[C_4\text{-mim}][PF_6]$  [37],  $[C_4\text{-mim}][NTf_2]$  [38], and  $[C_6\text{-mim}][NTf_2]$  [39]. Figures 16-18 show the solubility curves obtained for  $CH_4$  solubility in these ILs with the association scheme 2B.

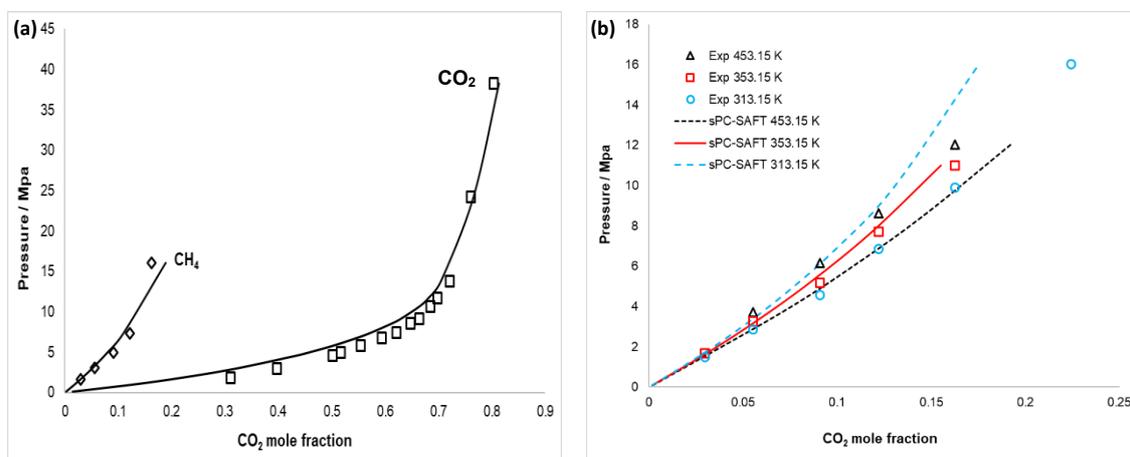


Figure 16. Solubility of gases in  $[C_4\text{-mim}][NTf_2]$  predicted with CG-sPC-SAFT using the association scheme 2B: (a)  $CH_4$  and  $CO_2$  at 333 K; (b)  $CH_4$  at several temperatures; Experimental data from [36,38]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

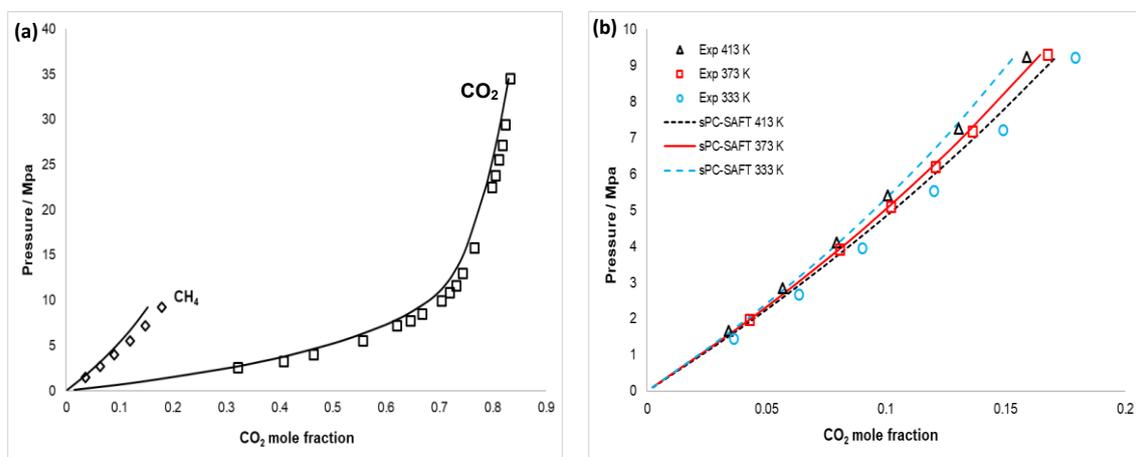


Figure 17. Solubility of gases in  $[C_6\text{-mim}][NTf_2]$  predicted with CG-sPC-SAFT using the association scheme 2B: (a)  $CH_4$  and  $CO_2$  at 333 K; (b)  $CH_4$  at several temperatures; Experimental data from [36,39]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

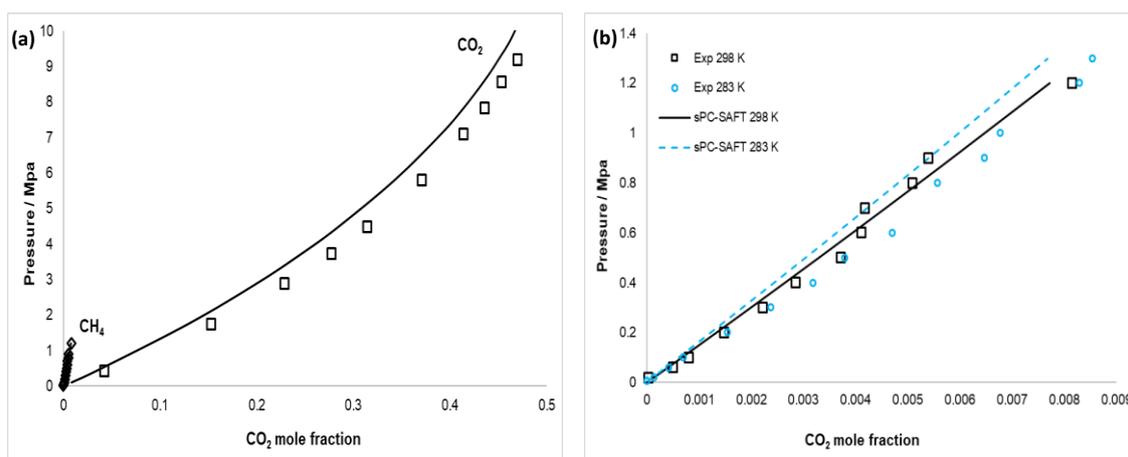


Figure 18. Solubility of gases in [C<sub>4</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] predicted with CG-sPC-SAFT using the association scheme 2B: (a) CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at 298 K and 333 K, respectively; (b) CH<sub>4</sub> at several temperatures; Experimental data from [32,37]. The binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) is equal to zero.

Table 14 shows the root-mean-square relative deviations in CH<sub>4</sub> solubility in ILs of [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] family at several temperatures.

Table 14. Root-mean-square deviations in CH<sub>4</sub> mole fractions in [C<sub>n</sub>-mim][NTf<sub>2</sub>] ILs at several temperatures.

IL	Temperature / K								
	283.15	298.15	293.30	313.15	333.15	353.15 K	373.15	413.15	453.15
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	-	-	-	0.185	0.110	0.040	-	-	0.220
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	-	-	0.317	-	0.144	-	0.014	0.087	-
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	0.957	0.951	-	-	-	-	-	-	-

Analyzing Figures 16-18, we can observe that the model was able to describe the concavity of solubility curves and the solubility magnitude order. Another point to be considered is that the model described an opposite tendency for temperature influence in gas solubility: the solubility increases with the increase of temperature at a same pressure, and experimental data show the opposite.

Table 14 shows that the root-mean square deviations in CH<sub>4</sub> mole fraction are considerable. However, we hope that the selectivity is not so different from ideal selectivity, and these deviations won't influence significantly in the selectivity. Then, we can conclude that the model developed in this work can be applied in the context of CO<sub>2</sub> removal from natural gas streams.

## Conclusions

In this work, thermophysical properties of aprotic ILs were modelled with sPC-SAFT EoS and Group Contribution methods. The parameters of the “IL core” were fitted to density and speed of sound experimental data for  $[C_n\text{-mim}][\text{BF}_4]$ ,  $[C_n\text{-mim}][\text{PF}_6]$  and  $[C_n\text{-mim}][\text{NTf}_2]$  families with four strategies and considering the ILs as associating molecules with different association schemes. Phase equilibria were modelled by the prediction of pressure- $\text{CO}_2$  mole fraction isotherms at several temperatures.

The proposed strategies of parameterization improved the fitting between the densities calculated with GC-sPC-SAFT in comparison with literature. It could also correlate speed of sound data at several temperatures with high accuracy. This method also became compatible with GC methods, and flexible to predict the properties for IL designable for several required processes due to its high prediction power. The present modelling showed satisfactory results for  $\text{CO}_2$  solubility upon to high pressures without the usage of a binary interaction parameter, showing high prediction power at several temperatures and pressures. In the future, we can improve the present work and use experimental data at high pressure in the pure IL parameterization, as shown in some works in literature, but the present work is capable to use experimental data at atmospheric pressure and calculate solubility data at high pressures with good accuracy, which is an important result.

The inclusion of polar contribution to model  $\text{CO}_2$  caused a decrease in the performance of calculated solubility. Among the predictive calculations, those which showed the best predictions were without polar  $\text{CO}_2$  contribution. This work used two thermophysical properties to parameterize the IL family, and the association parameters had values higher than those used in literature for 1-alkanols, what should being compatible with the effective association in ILs, due to the fact that the strong ionic interaction in ILs might be better represent by the strong association parameters reported in this work than by the 1-alkanols association parameters.

The model was able to describe the concavity of  $\text{CH}_4$  solubility curve and the solubility magnitude order. Although our model has obtained considerable root-mean square deviations for  $\text{CH}_4$  solubility, and we hope that the selectivity is

not so different from ideal selectivity, the model developed in this work can be applied in the context of CO<sub>2</sub> removal from natural gas streams due to the fact that the selectivity is not so different from ideal selectivity, and these deviations won't influence significantly in the selectivity.

## Acknowledgments

Márcio Paredes and Silvana Mattedi thank CNPq/Brazil for the research productivity fellowship (grants 306142/2017-1 and 306640/2016-3).

## References

- [1]. Leung, D. Y. C.; Caramanna, G.; Maroto-Valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. and Sust. Energ. Rev.*, 39 (2014), 426-443.
- [2]. Baker, R. W. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2004.
- [3]. Vega, L. F.; Vilaseca, O.; Llovel, F.; Andreu, J. S., Modeling ionic liquids and solubility of gases in them: recent advances and perspectives. *Fluid Phase Equilib.*, 294 (2010), 15-30.
- [4]. Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. SAFT: Equation of state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilib.*, 52 (1989), 31-38.
- [5]. Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), 1244-1260.
- [6]. von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. Computational and physical performance of a modified PC-SAFT equation of state for highly asymmetric and associating mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003), 1098-1105.
- [7]. Karakatsani, E. K.; Economou, I. G., Perturbed Chain-statistical associating fluid theory extended to dipolar and quadrupolar molecular fluids. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 9252-9261.
- [8]. Karakatsani, E. K., Kontogeorgis, G. M.; Economou, I. G. Evaluation of the Truncated Perturbed Chain-Polar Statistical Associating Fluid Theory for complex mixture fluid phase equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 6063-6074.
- [9]. Tamouza, S.; Passarello, J-P.; Tobaly, P.; Hemptinne, J-C. Group contribution method with SAFT EOS applied to vapor liquid equilibria of various hydrocarbon series. *Fluid Phase Equilib.*, 222-223 (2004), 67-76.
- [10]. Tihic, A.; Kontogeorgis, G. M.; von Solms, V.; Michelsen, M. L., A predictive group-contribution simplified PC-SAFT equation of state: application to polymer systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 5092-5101.
- [11]. Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of state for small, large, polydisperse,

- and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990), 2284-2294.
- [12]. Andreu, J. S.; Vega, L. F. Capturing the solubility behavior of CO<sub>2</sub> in ionic liquids by a simple model. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 16028-16034.
- [13]. Andreu, J. S.; Vega, L. F. Modeling the solubility behavior of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and Xe in [C<sub>n</sub>-mim][Tf<sub>2</sub>N] ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008), 15398-15406.
- [14]. Kroon, M. C.; Karakatsani, E. K.; Ioannis G. Economou, I. G.; Witkamp, G. J.; Peters, C. J. Modeling of the Carbon Dioxide Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the tPC-PSAFT Equation of State. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 9262-9269.
- [15]. Chen, Y.; Mutelet, F.; Jaubert, J. N. Modeling the solubility of carbon dioxide in imidazolium-based ionic liquids with the PC-SAFT equation of state. *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012), 14375-14388.
- [16]. Ji, X.; Held, C.; Sadowski, G. Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT. *Fluid Phase Equilib.*, 335 (2012), 64-73.
- [17]. Passos, H.; Khan, I.; Mutelet, F.; Oliveira, M. B.; Carvalho, P. J.; Santos, L. M. N. B. F.; Held, C.; Sadowski, G.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Vapor-Liquid Equilibria of Water + Alkylimidazolium-Based Ionic Liquids: Measurements and Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014), 3737-3748.
- [18]. Nann, A.; Mündges, J.; Held, C.; Verevkin, S. P.; Sadowski, G. Molecular Interactions in 1-Butanol + IL Solutions by Measuring and Modeling Activity Coefficients. *J. Phys. Chem. B*, 117 (2013), 3173-3185.
- [19]. Nascimento, F. P.; Mehl, A.; Ribas, D. C.; Paredes, M. L. L.; Costa, A. L. H.; Pessoa, F. L. P. Experimental high pressure speed of sound and density of (tetralin+n-decane) and (tetralin+n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling. *J. Chem. Thermodyn.*, 81 (2015), 77-88.
- [20]. Nascimento, F. P.; Paredes, M. L. L.; Mehl, A.; Lucena, R. S.; Costa, A. L. H.; Pessoa, F. L. P. High pressure speed of sound and density of (decalin+n-decane), (decalin+n-hexadecane) and (n-decane+n-hexadecane) systems and thermodynamic modeling with PHCT equation of state. *J. Chem. Thermodyn.*, 95 (2016), 124-135.
- [21]. Ribeiro, R. T. C. S.; Alberton, A. L.; Paredes, M. L. L.; Kontogeorgis, G. M.; Liang, X. Extensive Study of the Capabilities and Limitations of the CPA and sPC-SAFT Equations of State in Modeling a Wide Range of Acetic Acid Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018), 5690-5704.
- [22]. Wu, K., -J.; Chen, Q. -L.; He, C. -H. Speed of Sound of Ionic Liquids: Database, Estimation, and its Application for Thermal Conductivity Prediction. *AIChE J.*, 60 (2004), 1120-1131.
- [23]. Laffite, T.; Bessieres, D.; Piñeiro, M. M.; Daridon, J. -L. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *J. Chem. Phys.*, 124 (2006), 24509-24516.
- [24]. Llovel, F.; Valente, E.; Vilaseca, O.; Vega, L. F. Modeling complex associating mixtures with [C<sub>n</sub>-mim][Tf<sub>2</sub>N] ionic liquids: predictions from the soft-SAFT equation. *J. Phys. Chem.*, 115 (2011), 4387-4398.
- [25]. Nelder, J. A.; Mead, R. A simplex method for function minimization. *The Comp. J.*, 7 (1965), 308-313.
- [26]. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *Clean Solv.*, 819 (2002), 34-49.

- [27]. Kumar, A. Estimates of internal pressure and molar refraction of imidazolium based ionic liquids as a function of temperature. *J. Solution Chem.*, 37 (2008), 203-214.
- [28]. Pereiro, A. B.; Legido, J. L.; Rodríguez, A. Physical properties of ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hexafluorophosphate as anion and temperature dependence. *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007), 1168-1175.
- [29]. Kroon, M. C.; Shariati, A.; Constantini, M.; Van Spronsen, J.; Witkamp, G.-J.; Sheldon, R. A.; Peters, C. J. High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: Part V. The binary system carbon dioxide + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data*, 50 (2005), 173-176.
- [30]. Constantini, M.; Toussaint, V. A.; Shariati, A.; Peters, C. J.; Kikic, I. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part IV. Binary System Carbon Dioxide + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data*, 50 (2005), 52-55.
- [31]. Gutkowski, K. I. Shariati, A.; Peters, P. High-pressure phase behavior of the binary ionic liquid system 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + carbon dioxide. *J. Sup. Fluids*, 39 (2006), 187-191.
- [32]. Kamps, A. P.-S.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003), 746-749.
- [33]. Tomé, L. I. N.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P.; Gardas, R. L. Measurements and Correlation of High-Pressure Densities of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008), 1914-1921.
- [34]. Azevedo, R. G.; Esperança, J. M. S. S.; Szydłowski, J.; Visak, Z. P.; Pires, P. F.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf<sub>2</sub>] and [hmim][NTf<sub>2</sub>]. *J. Chem. Thermodynamics*, 37 (2005), 888-899.
- [35]. Widergren, J. A.; Magee, J. W. Density, Viscosity, Speed of Sound, and Electrolytic Conductivity for the Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Its Mixtures with Water. *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007), 2331-2338.
- [36]. Shin, E. -K; Lee, B. -C; Lim, J. S. High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Supercrit. Fluids*, 45 (2008), 282-292.
- [37]. Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 7315-7320.
- [38]. Raeissi, S.; Peters, C. J. High pressure phase behaviour of methane in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Fluid Phase Equilib.*, 294 (2010), 67-71.
- [39]. Kumelan, J.; Kamps, A. P. S.; Tuma, D.; Maurer, G. Solubility of the Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007), 8236-8240.
- [40]. Marhamati, S.; Izadpanah, A. A.; Azari, A.; Rezaei, M. Modeling solubility behavior of CO<sub>2</sub> in [C<sub>2</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] and [C<sub>4</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] ionic liquids by sPC-SAFT equation of state. *J. Oil Gas and Petr. Tech.*, 2 (2014), 43-56.

**APÊNDICE B – Comparação entre as estratégias de pressão atmosférica e alta pressão (Resultados Complementares)**

Tabela B1 – Parâmetros Obtidos com a GC-sPC-SAFT em diferentes LIs utilizando a estratégia 2, e massa específica em diferentes pressões

LI	$M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$m$	$\sigma$ / Å	$\epsilon/k / K$	$K^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k / K$
[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	226.03	12.80	2.76	244.35	0.00029	22862
[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	254.07	13.57	2.86	245.59	0.00029	22862
[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	282.13	14.34	2.95	246.70	0.00029	22862
[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	312.24	9.90	3.28	266.53	0.04577	56931
[C <sub>8</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	340.29	10.67	3.35	266.51	0.04577	56931
[C <sub>4</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	419.37	9.71	3.57	303.21	0.06980	33925
[C <sub>6</sub> -mim][NTf <sub>2</sub> ]	447.36	10.48	3.60	300.50	0.06980	33925

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela B2 – Massa específica experimental de [C<sub>n</sub>-mim][BF<sub>4</sub>] a 0.1 MPa

T (K)	[C <sub>4</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]		[C <sub>6</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]		[C <sub>8</sub> -mim][BF <sub>4</sub> ]	
	Estratégia 1	Estratégia 2	Estratégia 1	Estratégia 2	Estratégia 1	Estratégia 2
293.15	1.2077	1.2053	1.1531	1.1489	1.1095	1.1077
303.15	1.2017	1.1981	1.1455	1.1420	1.1001	1.1009
313.15	1.1947	1.1910	1.1382	1.1351	1.0933	1.0941
323.15	1.1885	1.1840	1.1323	1.1283	1.0868	1.0875

Fonte: O Autor, 2023.

Tabela B3 – Massa específica experimental de [C<sub>n</sub>-mim][PF<sub>6</sub>] a 0.1 MPa

T (K)	[C <sub>6</sub> -mim][PF <sub>6</sub> ]	
	Estratégia 1	Estratégia 2
293.15	1.2979	1.2998
303.15	1.2896	1.2906
313.15	1.2813	1.2815
323.15	1.2730	1.2727
333.15	1.2652	1.2642
343.15	1.2570	1.2561

Fonte: O Autor, 2023.