

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

Estudo experimental da solubilidade do metano e do dióxido de carbono em glicóis a diferentes temperaturas e pressões e modelagem da solubilidade aplicando o potencial químico.

Autor: Alessandro Cazonatto Galvão

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Co-orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak d' Angelo

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo – Fevereiro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

G139e Galvão, Alessandro Cazonatto
Estudo experimental da solubilidade do metano e do dióxido de carbono em glicóis a diferentes temperaturas e pressões e modelagem da solubilidade aplicando o potencial químico / Alessandro Cazonatto Galvão. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Artur Zaghini Francesconi, José Vicente Hallak d'Angelo.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Solubilidade. 2. Metano. 3. Dióxido de carbono. 4. Líquido iônico. 5. Glicóis. I. Francesconi, Artur Zaghini. II. d'Angelo, José Vicente Hallak. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Experimental study of methane and carbon dioxide solubility in glycols at different temperatures and pressures and solubility modeling applying the chemical potential

Palavras-chave em Inglês: Solubility, Methane, Carbon dioxide, Ionic liquid, Glicols

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Lúcio Cardozo Filho, Pedro de Alcântara Pessôa Filho, Antonio José de Almeida Meirelles, Maria Alvina Krähenbühl

Data da defesa: 28/02/2011

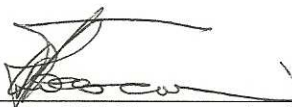
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

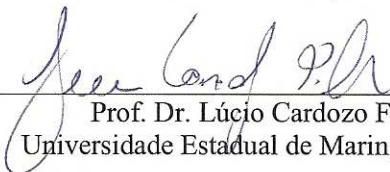
Estudo experimental da solubilidade do metano e do dióxido de carbono em glicóis a diferentes temperaturas e pressões e modelagem da solubilidade aplicando o potencial químico.

Autor: Alessandro Cazonatto Galvão


Tese defendida e aprovada em 28 de fevereiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores doutores:



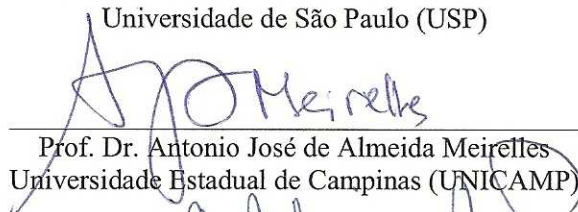
Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi – Orientador
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



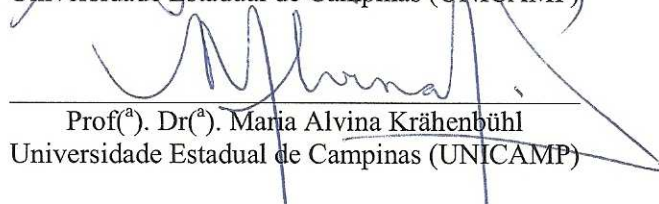
Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Universidade Estadual de Maringá (UEM)



Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Universidade de São Paulo (USP)



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida por Alessandro Cazonatto Galvão e aprovada pela comissão julgadora em 28 de fevereiro de 2011.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Artur Zaghini Francesconi', is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi pelas orientações e por toda a atenção dispensada.

Ao amigo Ricardo Figueiredo Checoni pelo companheirismo e pelas conversas sobre termodinâmica e assuntos de toda espécie.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

Dedico este trabalho às pessoas que mais tiveram paciência durante a sua condução, Arlete e Bia Kaori. Infelizmente, na vida real, paciência costuma não resistir a longos períodos de tempo.

Impossível é apenas uma grande palavra usada por gente fraca que prefere viver no mundo como está em vez de usar o poder que tem para mudá-lo. Impossível não é um fato, é uma opinião. Impossível não é uma declaração, é um desafio. Impossível é hipotético. Impossível é temporário.

Impossible means nothing.

ABSTRACT

This work presents a study of the solubility of methane and carbon dioxide in ethylene glycol, 1-2 propylene glycol and 1-4 butylene glycol. The investigation was carried out for five different temperatures and moderate pressures. The results showed that the solubility of carbon dioxide is higher than methane for the studied mixtures. When it comes to temperature, the solubility of carbon dioxide decreases with the increase of it and the solubility of methane increases with the increase of it.

In order to evaluate the existence of the special effects, salting-in or salting-out, a little amount of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide was used as a third component. The influence of the electrolyte shown that both effects take place depending on temperature, pressure and the solute and solvent considered although, the salting-in effect tends to be dominant.

This work also presents the development of a model, the model is based on the chemical potential concept associated with an equation of state expressed in volume and an equation of activity coefficient. The model has two adjustable parameters for binary systems and three adjustable parameters for ternary systems. The performance of the model showed the capability of the model to correlate the solubility of gases in liquids with acceptable deviations.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a solubilidade do metano e do dióxido de carbono em etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol e 1,4-butilenoglicol. Os estudos foram conduzidos a cinco diferentes temperaturas e pressões moderadas. Os resultados mostraram que para as soluções investigadas, o dióxido de carbono é mais solúvel do que o metano. O comportamento da solubilidade com a temperatura mostrou que a solubilidade do dióxido de carbono diminui com o aumento da temperatura, e a solubilidade do metano aumenta com o aumento da temperatura.

Além das soluções binárias avaliadas, todas as soluções foram submetidas a uma pequena quantidade de um terceiro componente, o líquido iônico brometo de 1-butil 3-metil-imidazólio. O uso do eletrólito foi feito a fim de verificar efeitos específicos, *salting-in* ou *salting-out*. Foi observada a existência de ambos os efeitos, dependendo da temperatura, da pressão e dos componentes envolvidos. Todavia, constatou-se a predominância de efeito *salting-in*.

Este trabalho também apresenta o desenvolvimento de um modelo capaz de correlacionar a solubilidade de gases em líquidos utilizando dois parâmetros ajustáveis para sistemas binários e três parâmetros ajustáveis para sistemas ternários. O modelo aplica o conceito de potencial químico associado a uma equação de estado expressa no volume e uma equação de coeficiente de atividade. A modelagem apresentou desvios aceitáveis em relação aos valores experimentais.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica.....	7
2.1 Solubilidade de gases em líquidos orgânicos diversos.....	9
2.2 Solubilidade de gases em glicóis.....	12
2.3 Solubilidade de gases em sistemas contendo eletrólitos.....	14
2.4 Solubilidade de gases em líquidos iônicos.....	15
2.5 Conclusão.....	22
Capítulo 3 – Formalismo termodinâmico.....	25
Capítulo 4 – Parte experimental.....	33
4.1 Materiais.....	35
4.2 Equipamento utilizado.....	36
4.3 Método experimental utilizado.....	40
4.4 Procedimento experimental.....	41
4.5 Soluções de estudo.....	43
Capítulo 5 – Equações do método experimental para o cálculo da solubilidade.....	45
5.1 Sistema de equações.....	47
5.2 Modelagem das fases.....	50
5.2.1 Equações do modelo LCVM.....	52
5.3 Pressão de saturação.....	55
5.4 Volume molar do solvente.....	55
5.5 Volume parcial molar.....	57
5.6 Volume das fases em equilíbrio.....	58
5.7 Grandezas físico-químicas.....	59

Capítulo 6 – Resultados experimentais e discussões.....	61
6.1 Resultados experimentais.....	64
6.1.1 Soluções contendo dióxido de carbono e glicóis.....	65
6.1.2 Soluções contendo metano e glicóis.....	73
6.1.3 Soluções ternárias com líquido iônico.....	84
6.1.3.1 Soluções contendo dióxido de carbono, glicóis e líquido iônico.....	84
6.1.3.2 Soluções contendo metano, glicóis e líquido iônico.....	90
6.2 Análise e discussão dos resultados experimentais.....	97
6.2.1 Comportamento da solubilidade com a pressão.....	98
6.2.2 Comparação com dados da literatura.....	99
6.2.3 Comportamento da solubilidade com a temperatura.....	102
6.2.4 Comportamento da constante de Henry.....	107
6.2.5 Efeito do líquido iônico na solubilidade.....	108
Capítulo 7 – Modelagem da solubilidade de gases em líquidos.....	115
7.1 Potencial químico.....	117
7.2 Modelagem para as soluções binárias.....	118
7.3 Função objetivo.....	125
7.4 Resultados da modelagem para soluções binárias.....	125
7.4.1 Discussão dos resultados.....	133
7.5 Modelagem para as soluções ternárias.....	136
7.6 Resultados da modelagem para soluções ternárias.....	138
7.6.1 Discussão dos resultados.....	146

Capítulo 8 – Conclusões.....	149
Referências bibliográficas.....	155
Apêndice – Resultados experimentais primários.....	167

NOMENCLATURA

Grandezas

M - grandeza extensiva, massa molar

m - grandeza intensiva, molalidade

f - fugacidade, função

p - pressão parcial

P - pressão

x - composição na fase líquida

y - composição na fase gasosa

k - constante de proporcionalidade

H - constante de Henry

T - temperatura

V - volume

v - volume molar

R - constante universal dos gases

Z - coeficiente de compressibilidade, valência do íon

Z_{RA} - constante da equação de Rackett

A - parâmetro ajustável da equação de Margules, parâmetro da equação de Wagner

E - parâmetro ajustável do modelo desenvolvido

n - quantidade de matéria

G - energia de Gibbs

h - entalpia molar

s - entropia molar

t - constante relativa a translação de volume

a - parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson
 b - parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson
 A - parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson
 B - parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson, parâmetro da equação de Wagner
 C - parâmetro da equação de Wagner
 D - parâmetro da equação de Wagner
 C_1 - constante da equação de Mathias e Copeman
 C_2 - constante da equação de Mathias e Copeman
 C_3 - constante da equação de Mathias e Copeman
 A_V - constante do modelo LCVM
 A_M - constante do modelo LCVM
 PM - massa molar
 B_{virial} - segundo coeficiente da equação de virial
 C_{virial} - terceiro coeficiente da equação de virial
 N_A - número de Avogrado

Letras Gregas

ϕ - coeficiente de fugacidade
 γ - coeficiente de atividade
 ρ - densidade, massa específica
 η - índice de refração
 α - parâmetro do modelo LCVM, polarizabilidade
 λ - constante do modelo LCVM
 ω - fator acêntrico
 Δ - variação

μ - potencial químico

ϵ_0 - permissividade dielétrica no vácuo

Índices Inferiores

i - componente i

j - componente j

1 - solvente

2 - soluto

3 - líquido iônico

C - grandeza crítica

R - grandeza reduzida

elet - eletrólito

Índices Superiores

Gás - fase gasosa

Líquido - fase líquida

G - fase gasosa

L - fase líquida

Sat - condição de saturação

— - grandeza parcial

∞ - diluição infinita

*

E - grandeza em excesso

0 - condição de referência

θ - condição de referência

Capítulo 1

Introdução

O assunto solubilidade é bastante antigo. Todavia, durante muito tempo o interesse esteve focado no estudo de sólidos dissolvidos em líquidos. Por exemplo, Aristóteles sabia que evaporando água do mar recuperava-se o sal dissolvido. Os estudos da solubilidade de gases em líquidos são recentes, tomando velocidade no início do século XIX com estudos quantitativos de William Henry e com posteriores contribuições de Cavendish, Priestley e outros. Mais de duzentos anos depois das primeiras publicações de Henry, o estudo da solubilidade de gases em líquidos evoluiu bastante, porém, contribuições voltadas para a compreensão do fenômeno, desenvolvimento de teorias e modelos, aprimoramento de técnicas, métodos e equipamentos só foram alcançadas nas últimas décadas.

Sabe-se que todos os gases dissolvem-se em todos os líquidos com variadas ordens de magnitude, por exemplo, a solubilidade do xenônio em n-octano é 470 vezes maior que a solubilidade do hélio na água. Essa incrível característica dos gases de se solubilizar em quantidades diferentes nos líquidos fez com que os estudos se intensificassem e, conseqüentemente, diversas aplicações surgiram.

No campo da medicina cirúrgica, gases ou mistura de gases são utilizadas como anestésicos. Como a capacidade anestésica de um gás não pode ser determinada diretamente em seres humanos, é utilizado um sistema que apresente características de solubilização semelhantes ao encontrado no corpo humano. Dessa forma, o estudo do potencial de gases anestésicos pode ser avaliada, por exemplo, em ensaios de solubilidade do gás em óleo de oliva como apresentado por **Smith et al. (1981)** e **Stern et al. (1993)**.

Na medicina nuclear isótopos radioativos de gases são injetados na corrente sanguínea de pacientes funcionando como traçadores para avaliar o transporte de sangue até o cérebro. Outro exemplo na área médica consiste no desenvolvimento de fluidos que possam substituir o sangue humano (**Costa Gomes et al. (2004)**), principalmente durante cirurgias, dessa forma, o estudo da solubilidade do oxigênio no fluido é de vital importância.

Na geração de energia elétrica em plantas nucleares, é conhecida a emissão de isótopos radioativos de gases na fissão do urânio, entre eles ^{133}Xe com tempo de meia vida de 5,25 dias e o ^{85}Kr com tempo de meia vida de 10,8 anos. Apesar de essas emissões serem pequenas, também é sabido que em caso de acidentes a concentração de emissão desses componentes é muito mais elevada. Sendo assim, técnicas para solubilizar os

isótopos em líquidos foram desenvolvidas pelo laboratório estadunidense *Oak Ridge National Laboratory*, e proposto para ser utilizado na limpeza do reator da usina nuclear de *Three Mile Island* em 1979.

Voltados para a engenharia química, estudos de solubilidade de gases em líquidos levaram ao desenvolvimento de procedimentos e operações de grande importância na indústria, entre eles a absorção de gases e vapores por líquidos. Essa operação visa a recuperação de compostos, ou por terem alto valor agregado ou por serem tóxicos a biosfera. Como exemplos têm-se: recuperação de H_2 e N_2 do gás de exaustão em plantas de amoníaco, remoção de CO_2 e H_2S em unidades petroquímicas, recuperação de etanol em dornas de fermentação, etc.

Além das aplicações diretas da solubilidade de gases em líquidos, existem situações em que a solubilização de um gás por um líquido é um fenômeno indesejado. Um exemplo de uma situação como essa se encontra em plantas de produção de petróleo e gás.

Nos processos de produção de petróleo e gás, glicóis são utilizados na separação de água de correntes gasosas prevenindo a formação de hidratos na tubulação, todavia uma parte do gás é solubilizado pelo glicol acarretando na diminuição da eficiência de separação de água e na eventual perda do gás dissolvido. Conhecendo-se a quantidade de gás dissolvido e seu comportamento com a temperatura e pressão, é possível aplicar essa informação no projeto de processos de separação mais eficientes e na otimização de processos em operação.

Apesar da importância do conhecimento da quantidade de gases dissolvidos em glicóis, poucos estudos e dados estão disponíveis na literatura. Essa ausência de informação serve como motivação para este trabalho; o estudo da solubilidade de dois gases, metano e dióxido de carbono em três glicóis, etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol e 1,4-butilenoglicol.

O efeito indesejado da solubilização de um gás por um líquido poderia ser minimizado provocando-se um efeito *salting-out*, ou seja, a diminuição da solubilidade do gás pela adição de um eletrólito ao líquido. Em contrapartida, a existência de efeito *salting-in*, apesar de raro, seria de grande importância em situações onde o aumento da solubilidade é o objetivo, como por exemplo, operações de separação de gases. Dessa forma, este trabalho também apresenta um estudo do efeito do brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio na solubilidade do metano e do dióxido de carbono nos glicóis em estudo. Apesar do

elevado número de líquidos iônicos que podem ser sintetizados, foi feita a escolha pelo brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio baseada principalmente no seu menor custo, quando comparado a outros líquidos iônicos, e no elevado número de estudos a respeito de compostos envolvendo o cátion imidazólio.

Outra motivação para o presente trabalho está relacionado com pesquisa fundamental em termodinâmica de soluções; estudos sobre a solubilidade de gases em líquidos fornecem informações importantes que podem ser úteis na compreensão da interação entre moléculas gasosas e líquidas e no entendimento dos mecanismos de solubilização, além de serem úteis no desenvolvimentos de modelos e teorias.

A modelagem apresentada neste trabalho utiliza um conceito pouco explorado na termodinâmica clássica, o potencial químico. Apesar de ser uma das maiores contribuições de Gibbs para a termodinâmica de soluções, sua aplicação no equilíbrio de fases fica restrita, na maioria das situações, a ser apenas uma condição de equilíbrio. Nesse ínterim, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo, baseado na condição de igualdade dos potenciais químicos para fases em equilíbrio, capaz de correlacionar dados de solubilidade de gases em líquidos com desvios aceitáveis, tanto para soluções binárias como para soluções ternárias contendo eletrólito.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

O presente capítulo tem por finalidade a apresentação de estudos recentes realizados no campo da solubilidade de gases em líquidos. A revisão foi feita baseada em quatro aspectos; primeiro, é feito um apanhado geral de trabalhos sobre a solubilidade de gases em líquidos; segundo, são apresentados trabalhos de gases em glicóis; terceiro, é feito um apanhado da solubilidade de gases em sistemas contendo eletrólitos e quarto, são apresentados trabalhos da solubilidade de gases em líquidos iônicos. No final do capítulo é feita uma conclusão a respeito da revisão realizada.

Com a finalidade de orientar futuros estudiosos, revisões publicadas sobre o assunto são discutidas por **Battino e Clever (1966)**, **Wilhelm et al. (1977)**, **Wilhelm (1985)**, **Wilhelm e Battino (1985)** e **Dohrn e Brunner (1995)**.

2.1 Solubilidade de gases em líquidos orgânicos diversos

- **Sousa et al. (2010)** publicaram dados da solubilidade do tetra-fluor-metano em metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol a pressão atmosférica e na faixa de temperatura entre 288 e 308 K. Os pesquisadores observaram um aumento da solubilidade com o aumento da cadeia carbônica do álcool e uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. Além de valores de solubilidade em termos de fração molar, também são apresentados dados da constante de Henry e variações de energia de Gibbs, entalpia e entropia da solução a 298 K.

- **Descamps et al. (2005)** apresentaram estudo da solubilidade de hidrogênio em metanol para seis isotermas entre 248 e 308 K com pressões variando de 0,43 até 3,4 MPa. Foi observado um aumento da solubilidade do hidrogênio com o aumento da pressão para cada isoterma e também foi constatado um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. Os pesquisadores expressaram a solubilidade do gás em termos de sua fração molar na fase líquida. Experimentalmente, foram utilizados um método estático sintético e um método estático analítico, ambos apresentaram concordância entre si. As constantes de Henry foram calculados para as diferentes pressões a 278 K e uma correlação empírica de cálculo foi proposta.

- **Horstmann et al. (2004)** estudaram a solubilidade do oxigênio na acetonitrila nas temperaturas de 306, 323 e 353 K e pressões entre 16,5 e 2642,6 kPa. O método utilizado

foi estático sintético e os dados de solubilidade foram apresentados como fração molar. Foi observado o aumento da solubilidade do oxigênio na acetonitrila com o aumento da pressão. Em relação ao comportamento da solubilidade com a temperatura foi observado um aumento com o aumento da temperatura, esse comportamento pôde ser evidenciado apenas a pressões mais elevadas. Os valores da constante de Henry calculados apresentaram uma diminuição com o aumento da temperatura.

- **Chapoy et al. (2004)** apresentaram dados da solubilidade de propano em água em termos de fração molar do gás na fase líquida utilizando um método estático analítico. A faixa de operação do experimento foi de 278 até 368 K com pressões até 3,9 MPa. Os pesquisadores observaram um aumento da solubilidade com o aumento da pressão e uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. Foi determinada também a curva que delimita as regiões de equilíbrio líquido-líquido e líquido-gás.

- **Jou et al. (2002)** avaliaram a solubilidade do propano em soluções aquosas de amina com concentrações de 0,7 até 16,5 mol.l⁻¹. Os sistemas foram estudados entre 40 e 75 °C, mantendo-se as pressões suficientes altas para garantir a existência de duas fases. As aminas estudadas foram: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA), metildietanolamina (MDEA) e diglicolamina (DGA). As solubilidades foram dadas em termos de fração molar e o experimento utilizou um método dinâmico com recirculação da fase vapor. Para todos os sistemas estudados a solubilidade aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração da amina. As soluções que apresentaram maiores solubilidades foram as contendo DIPA e as menores solubilidades foram encontradas em soluções de MEA.

- **Cai et al. (2001)** estudaram a solubilidade do hidrogênio em quatro óleos pesados do petróleo em temperaturas de 80 até 380 °C e sob pressões de 0,5 até 12 MPa. O experimento foi feito por um método estático sintético e a solubilidade foi expressa em mol de gás por massa de líquido. Foi observado o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura e com o aumento da pressão parcial do hidrogênio para todas as soluções estudadas.

- **Fischer e Wiken (2001)** apresentaram estudo da solubilidade do oxigênio em n-propanol, dibutil-eter, tolueno e octano. Apresentaram também, dados da solubilidade do nitrogênio em etanol, n-propanol e 2-metil-tetrahydrofuram. O intervalo de temperatura analisado foi

entre 298 e 398 K e o intervalo de pressão até 10 MPa. Experimentalmente foi aplicado um método estático sintético e os resultados foram expressos sob a forma de fração molar. Os resultados experimentais foram utilizados para estender o intervalo de aplicação do modelo PSRK. Para todas as soluções investigadas foram apresentados valores para a constante de Henry.

- **d'Angelo e Francesconi (2001)** analisaram a solubilidade do hidrogênio em metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol a pressões entre 3,6 e 10 MPa e temperaturas entre 298 e 525 K. Foi observado um aumento da solubilidade do hidrogênio com o aumento da temperatura e pressão e também com o aumento da cadeia carbônica do álcool. O método experimental utilizado foi da pressão total e os resultados experimentais foram dados como fração molar do gás na fase líquida. A solubilidade do gás no líquido também foi expressa em termos de um pseudocoefficiente de Henry.

- **Rettich et al. (2000)** analisaram a solubilidade do oxigênio em água sob pressão aproximadamente atmosférica e temperaturas entre 274 K e 328 K utilizando um método estático analítico. Foram apresentados resultados do coeficiente de Henry e resultados do coeficiente de Ostwald às diluições infinitas. Utilizando-se da dependência da constante de Henry com a temperatura, foram calculadas as entalpias parciais molares da solução e as capacidades caloríficas molares da solução, os resultados foram concordantes com dados calorimétricos. Foi observada a diminuição da solubilidade do oxigênio com o aumento da temperatura.

- **Pardo et al. (1999)** estudaram a solubilidade de 15 gases apolares (He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, D₂, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CF₄, SF₆ e CO₂) em 2-metil-2-propanol a 303,15 K e pressão parcial do gás de 101,33 kPa. Observaram que a solubilidade do gás aumentava da seguinte forma: He < Ne < H₂ < D₂ < N₂ < CF₄ < O₂ < Ar < CH₄ < Kr < SF₆ < CO₂ < C₂H₄ < Xe < C₂H₆. Os resultados experimentais foram apresentados sob a forma de fração molar do gás na fase líquida.

- **Hesse et al. (1999)** apresentaram dados da solubilidade do He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CH₄, CF₄ e SF₆ em 2-2-4-trimetil-pentano (isooctano) a 298,15 K e pressão atmosférica. O método experimental e as formas de avaliar a solubilidade foram as mesmas do artigo de 1996. Os pesquisadores observaram que a solubilidade dos gases era maior no alceno em sua forma mais ramificada do que em sua forma normal (trabalho de 1996).

- **Hesse et al. (1996)** estudaram a solubilidade dos gases He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CH₄, CF₄ e SF₆ em alcanos, com o número de carbonos de 6 até 16 a 298,15 K e pressão atmosférica, totalizando 99 sistemas. As medidas experimentais foram determinadas por um método estático sintético e a solubilidade foi avaliada em termos do coeficiente de Ostwald, fração molar e constante de Henry. Foi observado um decréscimo da solubilidade de todos os gases com o aumento do número de carbonos do alcano. Observou-se também que a solubilidade dos gases aumenta na seguinte ordem: He < Ne < N₂ < O₂ < CF₄ < Ar < CH₄ < Kr < SF₆.

2.2 Solubilidade de gases em glicóis

- **Jou et al. (2006)** apresentaram uma publicação sobre a solubilidade do etano em etilenoglicol na faixa de temperatura de 298 a 398 K e com pressões até 20 MPa. Os autores observaram a coexistência de três fases a 298,15 K e 4,21 MPa: uma fase gás, uma fase líquida rica em etano e uma fase líquida rica em glicol.

- **Jou et al. (2005)** estudaram a solubilidade do etano no dietilenoglicol no intervalo de 298 a 398 K e pressões até 20,5 MPa. Foi observada uma divisão da fase líquida a 298,15 K e que a pressões mais elevadas a solubilidade do gás aumenta com a temperatura. A partir dos dados experimentais os pesquisadores determinaram os parâmetros da equação de Krichevsky-Ilinskaya.

- **Wang et al. (2003)** publicaram estudo da solubilidade do metano, etano e da mistura metano + etano em água, soluções aquosas de metanol e soluções aquosas de etilenoglicol. As pressões variaram de 0,5 até 40 MPa, as temperaturas variaram de 283,2 até 303,2 K.

- **Jou et al. (2000)** estudaram a solubilidade do gás sulfídrico e do dióxido de carbono em dietilenoglicol no intervalo de 298 a 398 K e pressões até 7,5 MPa para o H₂S e pressões até 20 MPa para o CO₂. Foi observado que ambos os gases apresentam solubilidade decrescente com o aumento da temperatura. Para a solução contendo dióxido de carbono foi observada uma divisão da fase líquida a 298,15 K. Os dois gases mostraram ser bastante solúveis no dietilenoglicol, principalmente o gás sulfídrico.

- **Zheng et al. (1999)** publicaram trabalho sobre a solubilidade do metano, dióxido de carbono e nitrogênio em etilenoglicol nas temperaturas de 323, 373 e 398 K e pressões até

40 MPa. Foi aplicado um método analítico e os resultados foram apresentados sob a forma de fração molar. Os resultados mostraram que o dióxido de carbono é o gás mais solúvel, seguido pelo metano e depois pelo nitrogênio. Observou-se que a solubilidade do dióxido de carbono diminui com o aumento da temperatura e que a solubilidade, tanto do metano como do nitrogênio, aumentam com o aumento da temperatura.

- **Jou et al. (1994)** estudaram a solubilidade do metano em etilenoglicol e dietilenoglicol com temperaturas entre 25 e 125 °C e pressões até 20,4 MPa. Para ambas as soluções a dependência da solubilidade com a temperatura é evidenciada apenas a pressões mais elevadas onde é observado que a solubilidade do metano aumenta com o aumento da temperatura. Os pesquisadores também apresentaram valores para os parâmetros da equação de Krichevsky-Ilinskaya.

- **Jou et al. (1993)** estudaram a solubilidade do propano em etilenoglicol na faixa de temperatura de 298 a 398 K e com pressões até 20,3 MPa. Os pesquisadores observaram a existência de equilíbrio gás-líquido em pressões baixas em que a solubilidade do gás diminuía com o aumento da temperatura. Para pressões mais elevadas, observaram a existência de duas fases líquidas em equilíbrio, para a fase rica em glicol a solubilidade do propano aumentava com o aumento da temperatura.

- **Jou et al. (1990)** publicaram dados da solubilidade do dióxido de carbono e do gás sulfídrico em etilenoglicol para pressões até 20 MPa e temperaturas entre 298 e 398 K. Foi observado que a solubilidade dos dois gases estudados diminuem com o aumento da temperatura e, observou-se também, que o decréscimo de solubilidade com a temperatura é muito mais marcante na solução contendo gás sulfídrico. Os resultados de solubilidade foram correlacionados com a equação de Peng-Robinson e com os parâmetros determinados pela equação de estado, calcularam parâmetros para a equação de Krichevsky-Ilinskaya.

- **Yokoyama et al. (1988)** publicaram trabalho sobre a solubilidade do metano em soluções de dietilenoglicol + água. As frações molares de água foram 0,156, 0,472 e 0,662. As temperaturas avaliadas foram 298,15 e 323,15 K. As pressões estudadas foram 3, 5 e 8 MPa.

- **Jou et al. (1987)** apresentaram um estudo sobre a solubilidade do dióxido de carbono, gás sulfídrico, metano, etano e propano em trietilenoglicol com temperaturas entre 25 e 125 °C

e pressões até 20 MPa. Foi observado que, com exceção do metano, todos os outros gases apresentaram uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. De todos os gases estudados observou-se também que o gás sulfídrico é o que apresenta os maiores valores de solubilidade. Os pesquisadores também publicaram os parâmetros para a equação de Krichevsky-Ilinskaya.

2.3 Solubilidade de gases em sistemas contendo eletrólitos

- **King Jr. (2004)** publicaram dados da solubilidade de etano, propano e dióxido de carbono em soluções aquosas de NaCS. Os ensaios foram feitos a 25 °C e 1 atm. Foi observado efeito *salting-in* aumentando com o aumento da concentração do eletrólito tanto para etano como para propano. Para o dióxido de carbono foi observado efeito *salting-out* a baixas concentrações de sal, passando por um mínimo e depois apresentando efeito *salting-in* aumentando com o aumento da concentração do eletrólito.

- **d'Angelo e Francesconi (2000)** avaliaram a influência dos sais cloreto de lítio e acetato de potássio na solubilidade de hidrogênio em metanol e etanol a temperaturas de 305,15 a 498,15 K e pressões de 4 a 10 MPa. Observaram que a solubilidade do hidrogênio aumentava com o aumento de temperatura e pressão. A perturbação da solução pelo sal fez com que a solubilidade do hidrogênio diminuísse (efeito *salting-out*). Essa diminuição foi mais pronunciada com a solução perturbada pelo acetato de potássio. O método experimental utilizado foi de pressão total e os resultados experimentais foram dados como fração molar do gás na fase líquida.

- **Gao et al. (1997)** publicaram dados da solubilidade do metano, nitrogênio, dióxido de carbono e gás natural em soluções aquosas de bicarbonato de sódio com pressões até 58 MPa e temperaturas até 403 K.

- **Kurz et al. (1996)** apresentaram estudo da solubilidade simultânea da amônia e do dióxido de carbono em soluções aquosas de sulfato de amônia e sulfato de amônia + sulfato de sódio na faixa de temperatura de 313 a 393 K e com pressões até 10 MPa. Foi observado efeito *salting-out* de ambos os gases na presença do sulfato de amônia. Em relação à solução contendo cinco componentes, a amônia apresentou efeito *salting-out* devido à presença dos sais e a solubilidade do dióxido de carbono não foi consideravelmente afetada.

2.4 Solubilidade de gases em líquidos iônicos

- **Li et al. (2010)** apresentaram dados da solubilidade da amônia em $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ com $n = 2, 4, 6, 8$ para temperaturas entre 293,15 e 333,15 K e pressões até 1,0 MPa. Observaram elevada afinidade entre o líquido iônico e o gás, mostrando um aumento da solubilidade com o aumento da cadeia carbônica do cátion e uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. Os dados experimentais foram correlacionados pela equação de Krichevsky-Kasarnovsky apresentando resultados para a constante de Henry e para o volume parcial molar da amônia a diluição infinita.

- **Jalili et al. (2010)** estudaram a solubilidade do dióxido de carbono e do gás sulfídrico em etilsulfato de 1-etil-3-metil-imidazólio $[\text{emim}][\text{EtSO}_4]$ em pressões até 1,6 MPa e temperaturas entre 303 e 353,15 K. Foi observado que o gás sulfídrico é mais solúvel que o dióxido de carbono e que ambos os gases apresentam uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. Os dados experimentais foram correlacionados pela equação de Krichevsky-Kasarnovsky e a constante de Henry foi determinada. Além da composição do soluto na fase líquida, os pesquisadores também apresentaram resultados para o coeficiente de difusão do gás.

- **Kumelan et al. (2009)** publicaram dados de solubilidade do monóxido de carbono e do oxigênio em bis{(trifluorometil)sulfonil}imida de 1-hexil-3-metil-imidazólio $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ para uma faixa de temperatura entre 293 e 413 K e pressões até aproximadamente 10 MPa. Expressando a solubilidade em mol.kg^{-1} por um método sintético, constatou-se que ambos os gases são pouco solúveis no líquido iônico, com a solubilidade do oxigênio levemente superior a do monóxido de carbono. Observou-se também que a solubilidade dos dois gases aumenta com o aumento da temperatura. Também foram publicados resultados para a constante de Henry a uma pressão zero de referência.

- **Soriano et al. (2009)** utilizaram um método gravimétrico para determinar a solubilidade do dióxido de carbono, para temperaturas entre 303 e 343 K e pressões até 5,9 Mpa, no tri-fluor-metano-sulfito de 1-etil-3-metil-imidazólio $[\text{emim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Resultados em mol.kg^{-1} mostraram um aumento da solubilidade com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura. Os pesquisadores publicaram resultados da constante de Henry à pressão de referência zero.

- **Kumelan et al. (2008)** apresentaram a solubilidade do tetra-flúor-metano em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-hexil-3-metil-imidazólio [hmim][Tf₂N] com pressões até 9,6 MPa e temperaturas entre 293,3 e 413,3 K. Com um método sintético e resultados em mol.kg⁻¹ mostraram que a solubilidade do gás diminui com o aumento da temperatura. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Soriano et al. (2008)** estudaram a solubilidade do dióxido de carbono em 2-(2-metoxietoxi) etilsulfato de 1-etil-3-metil-imidazólio [emim][MDEGSO₄] com temperaturas entre 303,2 e 343,2 K e pressões até 6,7 MPa. Utilizando um método gravimétrico e resultados em mol.kg⁻¹, os pesquisadores mostraram que a solubilidade aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. Foram apresentados resultados da constante de Henry à pressão de referência zero.

- **Soriano et al. (2008)** compararam a solubilidade do dióxido de carbono em dois líquidos iônicos, hexa-fluor-fosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆] e tetra-fluor-borato de 1-etil-3-metil-imidazólio [emim][BF₄], entre 303 e 343 K e pressões inferiores a 5 MPa utilizando uma micro balança termogravimétrica. Para ambos os solventes, a solubilidade do dióxido de carbono aumenta com a pressão e diminui com a temperatura. Foram apresentados resultados da constante de Henry à pressão de referência zero.

- **Finotello et al. (2008)** estudaram a influência da temperatura (25, 40, 55, e 70 °C) na solubilidade do dióxido de carbono, metano, hidrogênio e nitrogênio em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-etil-3-metil-imidazólio [emim][Tf₂N], tetra-fluor-borato de 1-etil-3-metil-imidazólio [emim][BF₄], bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-hexil-3-metil-imidazólio [hmim][Tf₂N] e em metil-sulfato de 1,3-dimetil-imidazólio [mmim][MeSO₄]. Observaram que com o aumento da temperatura, a solubilidade do CO₂ diminui em todos os solventes, a solubilidade do CH₄ permanece constante em [emim][Tf₂N] e [hmim][Tf₂N] porém aumenta em [mmim][MeSO₄] e [emim][BF₄] e a solubilidade do N₂ e H₂ aumenta. O dióxido de carbono mostrou ser o gás mais solúvel em todos os líquidos iônicos estudados. Os pesquisadores apresentaram resultados da constante de Henry e, a partir dos resultados de solubilidade, calcularam variações de entalpia e entropia parcial molar do soluto.

- **Kumelan et al. (2007)** utilizando um método sintético, publicaram dados da solubilidade do hidrogênio e do monóxido de carbono em metil-sulfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][CH₃SO₄] na faixa de temperatura entre 293 e 413 K e pressões até 9,3 MPa. O monóxido de carbono mostrou ser mais solúvel e ambos os gases apresentaram aumento de solubilidade com o aumento da temperatura. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Kumelan et al. (2007)** determinaram a solubilidade do metano e do xenônio em metil-sulfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][CH₃SO₄] em temperaturas entre 293,1 K e 413,2 K e pressões até 8,9 MPa para metano e 11,3 MPa para xenônio. Ambos os gases apresentaram uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura e o xenônio mostrou ser mais solúvel que o metano para todas as condições estudadas. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Kumelan et al. (2007)** estudaram a solubilidade do metano e do xenônio em bis((tri-fluor-metil)sulfonil)imida de 1-hexil-3-metil-imidazólio [hmim][Tf₂N] até pressões máximas da ordem de 9 MPa e temperaturas até 413,3 K. O gás xenônio mostrou ser mais solúvel que o metano, e ambos os componentes mostraram um decréscimo da solubilidade com o aumento da temperatura. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Yuan et al. (2007)** aplicando um método sintético com solubilidade expressa em fração molar, estudaram a solubilidade do dióxido de carbono em oito compostos, formiato de 2-hidroxi etil-amônio (HEF), acetato de 2-hidroxi etil-amônio (HEA), lactato de 2-hidroxi etil-amônio (HEL), acetato de tri-(2-hidroxi etil)-amônio (THEAA), lactato de tri-(2-hidroxi etil)-amônio (THEAL), formiato de 2-(2-hidroxi etoxi)-amônio (HEAF), acetato de 2-(2-hidroxi etoxi)-amônio (HEAA) e lactato de 2-(2-hidroxi etoxi)-amônio (HEAL) para temperaturas entre 303 e 323 K, e para pressões entre 0 e 11 MPa. A solubilidade do gás, para todos os líquidos iônicos estudados mostrou um aumento da solubilidade com o aumento da pressão e uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. Foi observado que a solubilidade do dióxido de carbono segue a seqüência: THEAL

>HEAA>HEA> HEF > HEAL >THEAA≈HEL > HEAF. A partir dos resultados de solubilidade e aplicando a equação de Krichevsky–Kasarnovsky, foram apresentados resultados para a constante de Henry e para o volume parcial molar do gás à diluição infinita.

- **Hong et al. (2007)** utilizando um método sintético e solubilidade expressa como fração molar, publicaram dados da solubilidade do dióxido de carbono e do etano em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de: 1-etil-3-metil-imidazólio, 1-butil-1-metil-pirrolidínio e propilcolina. A temperatura variou de 300 a 345 K e pressão parcial do soluto de 0,1 MPa. O dióxido de carbono mostrou ser mais solúvel que o etano em uma ordem de grandeza e ambos os gases apresentaram uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. O composto contendo pirrolidínio mostrou ter a maior capacidade de solubilização.

- **Chen et al. (2006)** utilizaram um método gravimétrico para estudar a solubilidade do dióxido de carbono em tetra-fluor-borato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][BF₄], tetra-fluor-borato de 1-hexil-3-metil-imidazólio [hmim][BF₄] e tetra-fluor-borato de 1-octil-3-metil-imidazólio [omim][BF₄] na faixa de temperatura de 305 a 325 K e pressões de 1 a 9 MPa. Resultados expressos sob a forma da constante de Henry mostraram um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura e com o aumento do número de carbonos no cátion do líquido iônico. Com os valores de solubilidade foram calculadas variações de entalpia, entropia e energia de Gibbs da solução.

- **Jacquemin et al. (2006)** publicaram dados da solubilidade do dióxido de carbono, etano, metano, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, argônio e monóxido de carbono em hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆] para pressões próximas a atmosférica e temperaturas entre 283 e 343 K. Os resultados expressos como fração molar mostram que o dióxido de carbono é o componente que apresenta maior solubilidade, seguido pelo etano. Em relação ao comportamento da solubilidade com a temperatura, com exceção do monóxido de carbono que praticamente não sofreu influência, e do hidrogênio que apresentou um ponto de máximo, todos os outros gases apresentaram uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. Os pesquisadores também publicaram resultados da constante de Henry e variações de entalpia, entropia e energia de Gibbs.

- **Jacquemin et al. (2006)** estudaram a solubilidade do dióxido de carbono, etano, metano, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, argônio e monóxido de carbono em tetra-fluor-borato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][BF₄] em pressões próximas da atmosférica e com temperaturas variando de 283 até 343 K. Os pesquisadores utilizaram um método isobárico de saturação e os resultados foram dados em fração molar. Além dos dados de solubilidade foram apresentados dados de entalpia, entropia e energia de Gibbs parcial molar da solução. Foi observado que o dióxido de carbono é o gás mais solúvel, seguido pelo etano e metano apresentando solubilidades uma ordem de grandeza maior que os demais gases. O hidrogênio apresentou a menor solubilidade. Na faixa avaliada, a solubilidade diminuiu com o aumento da temperatura (com exceção do hidrogênio que apresentou ponto de máximo). Os resultados parciais molares de entalpia, entropia e energia de Gibbs sugeriram a existência de dois grupos com mecanismos diferentes.

- **Kumelan et al. (2006)** utilizando um método sintético e com valores de solubilidade em mol.kg⁻¹, estudaram a solubilidade do dióxido de carbono em metil-sulfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][CH₃SO₄] para pressões até 10 MPa e temperaturas entre 293 K e 413 K. Os resultados mostraram uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Kumelan et al. (2006)** estudaram a solubilidade do hidrogênio em hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆] para temperaturas entre 313 K e 373 K e pressões a até aproximadamente 9 MPa. Os pesquisadores observaram que a solubilidade do hidrogênio é pequena e que a mesma aumenta com o aumento da temperatura. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia e entropia da solução.

- **Kumelan et al. (2006)** mostraram que a solubilidade do hidrogênio é pequena e que aumenta com o aumento da temperatura em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-hexil-3-metil-imidazólio [hmim][Tf₂N] na faixa de 293 a 413 K e pressões até 10 MPa. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia e entropia da solução.

- **Kumelan et al. (2006)** apresentaram dados da solubilidade do dióxido de carbono em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-hexil-3-metil-imidazólio [hmim][Tf₂N] na faixa de 293 a 413 K e pressões até 10 MPa. Observaram uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura e constataram que o líquido iônico em questão solubiliza maior quantidades de dióxido de carbono que hidrogênio. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Anderson et al. (2006)** utilizaram uma balança de suspensão magnética para determinar a solubilidade do dióxido de enxofre em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-n-hexil-3-metil-imidazólio [hmim][Tf₂N] e em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-n-hexil-3-metil-piridínio [hmpy][Tf₂N] nas temperaturas de 25 a 60 °C e pressões até 4 bar. Foi observada grande afinidade dos líquidos iônicos pelo gás, grandes quantidades foram solubilizadas. Os resultados de solubilidade mostraram um aumento com a pressão e uma diminuição com a temperatura. Foram determinadas a constante de Henry e variações de entalpia e entropia do soluto no processo de solubilização

- **Anthony et al. (2005)** estudaram a solubilidade do dióxido de carbono, óxido nitroso, etileno, etano, oxigênio e monóxido de carbono em tetra-fluor-borato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][BF₄] e em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][Tf₂N]. Também estudaram a solubilidade do dióxido de carbono e oxigênio em bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de metil-tri-butil amônio [MeBu₃N][Tf₂N], bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de butil-metil pirrolidínio [MeBuPyrr][Tf₂N] e p-tolueno-sulfeto de tri-isobutil-metil fosfônio [*i*Bu₃MeP][TOS]. Os pesquisadores observaram que as maiores solubilidades foram do dióxido de carbono seguido pelo óxido nitroso, ambos os gases com forte momento quadrupolar. Também foi observada uma maior dependência do ânion do que do cátion do líquido iônico no mecanismo de solubilidade. Os pesquisadores também apresentaram resultados da constante de Henry e variações de entalpia e entropia do gás no processo de solubilização.

- **Kumelan et al. (2005)** apresentaram dados da solubilidade do oxigênio em hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆] na faixa de temperatura entre 293 e 373 K e pressões até 9 MPa. Os resultados foram dados em concentração molal. O oxigênio apresentou pouca solubilidade no líquido iônico, essa solubilidade mostrou ser

independente da temperatura na faixa estudada, porém, a solubilidade do oxigênio aumentava com o aumento da pressão. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia e entropia do gás na solução.

- **Kumelan et al. (2005)** estudaram a solubilidade do monóxido de carbono em hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆] em temperaturas entre 293 e 373 K e pressões até 10 MPa. A solubilidade foi dada em termos de fração molal. O monóxido de carbono mostrou ser pouco solúvel no líquido iônico, apresentando resultados independentes da temperatura e aumentando com o aumento da pressão. Os autores apresentaram resultados da constante de Henry e a partir dessa calcularam variações de energia de Gibbs, entalpia e entropia do soluto na solução.

- **Zhang et al. (2005)** divulgaram dados da solubilidade do dióxido de carbono em tri-exil (tetra-decil)-fosfônio-dodecil-benzeno-sulfônico e tri-exil (tetra-decil)-fosfônio-mesilato no intervalo de temperatura de 305 a 325 K e pressões de 4 a 9 MPa. Os pesquisadores utilizaram um método estático sintético e a solubilidade foi expressa em termos de molalidade. Foi observado que o dióxido de carbono é bastante solúvel nos solventes estudados e que a solubilidade aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. Além dos resultados de solubilidade, foram apresentados valores da constante de Henry e variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Cadena et al. (2004)** fizeram um estudo da solubilidade do dióxido de carbono em hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆], hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-2,3-dimetil-imidazólio [bmmim][PF₆], tetra-fluor-borato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][BF₄], tetra-fluor-borato de 1-n-butil-2,3-dimetil-imidazólio [bmmim][BF₄], bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-etil-3-metil-imidazólio [emim][Tf₂N] e bis{(tri-fluor-metil)sulfonil}imida de 1-etil-2,3-dimetil-imidazólio [emmim][Tf₂N]. Os pesquisadores observaram que o ânion do líquido iônico tem maior influência na solubilidade. As maiores afinidades do dióxido de carbono foram encontradas em compostos contendo [Tf₂N]. Além dos resultados de solubilidade, foram apresentados valores da constante de Henry e variações de entalpia e entropia do gás no processo de solubilização.

- **Kamps et al. (2003)** determinaram a solubilidade do dióxido de carbono em hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆] no intervalo de 293 K a 393 K e pressões até 9,7 MPa. Com valores expressos em mol.kg⁻¹ determinados por um método sintético, foi observado um aumento da solubilidade com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura. Além dos resultados de solubilidade, foram apresentados valores da constante de Henry e variações de energia de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade calorífica a pressão constante da solução.

- **Husson-Borg et al. (2003)** estudaram a solubilidade do oxigênio e do dióxido de carbono em tetra-fluor-borato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][BF₄] em pressões próximas da atmosférica e com temperaturas variando de 303 até 343 K. A solubilidade foi expressa em termos de concentração molar, fração molar e coeficiente de Henry. Foi apresentado um novo equipamento baseado em metodologia isocórica de saturação. Os pesquisadores observaram que o dióxido de carbono mostrou ser mais solúvel, por uma ordem de grandeza, do que o oxigênio. Observaram também uma diminuição da solubilidade do dióxido de carbono com o aumento da temperatura e um pequeno aumento da solubilidade do oxigênio com o aumento da temperatura. Os autores também apresentaram resultados da constante de Henry e variações da energia de Gibbs, entalpia e entropia do soluto no processo de solubilização.

- **Anthony et al. (2002)** utilizando uma micro balança estudaram a solubilidade, em fração molar, do dióxido de carbono, etileno, etano, metano, argônio, oxigênio, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio em hexa-fluor-fosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [bmim][PF₆]. Os estudos foram feitos a 10, 25 e 50 °C e pressões até 13 bar. Foi observado maior valor de solubilidade para o dióxido de carbono seguido pelo etileno, etano e metano. Foram apresentados resultados da constante de Henry e variações de entalpia e entropia do soluto no processo de solubilização.

2.5 Conclusão

O estudo da solubilidade de gases em líquidos é um assunto bastante explorado na termodinâmica de soluções e que cada vez mais chama a atenção dos pesquisadores. O comportamento da solubilidade com a pressão foi o mesmo em todos os trabalhos analisados, a solubilidade do gás aumenta com o aumento da pressão. Em relação ao

comportamento da solubilidade com a temperatura, a solubilidade pode aumentar ou diminuir com o aumento da temperatura, dependendo da natureza química dos componentes envolvidos e da faixa de pressão investigada. Tanto o método experimental aplicado como a forma de exprimir os resultados variam bastante de um grupo de pesquisa para outro. Em relação a estudos de solubilidade em glicóis, trabalhos disponíveis na literatura mostram resultados apenas em soluções contendo etilenoglicol, dietilenoglicol e trietilenoglicol. Não foram encontrados dados de solubilidade de gases em 1,2-propilenoglicol e 1,4-butilenoglicol. Estudos da influência de um eletrólito na solubilidade de um gás em um líquido, efeito *salting-in* ou *salting-out*, são raros. A partir do ano 2000 muita atenção vem sendo dada a estudos de líquidos iônicos. Essa “corrida” também pôde ser observada em relação a estudos de solubilidade gás-líquido. A maioria dos trabalhos recentes de solubilidade de gases em líquidos são voltados para a determinação da solubilidade e grandezas correlatas em líquidos iônicos.

Durante todo o período destinado a esta tese, muitos trabalhos foram estudados, e relativo a modelagem da solubilidade de gases em líquidos, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que aplicasse o conceito de potencial químico como ponto de partida para abordar o equilíbrio de fases. A maioria das abordagens utilizadas tem como ponto de partida conceitos e equações baseadas na fugacidade dos componentes nas fases envolvidas, na energia de Gibbs da solução e na energia de Helmholtz da solução.

Capítulo 3

Formalismo termodinâmico

Apesar de a termodinâmica não ter por objetivo determinar os efeitos que levam líquidos a solubilizar gases, sabe-se que o fenômeno de solubilização de um gás por um líquido depende basicamente da maneira como as moléculas interagem. Como as forças de interação existentes na solução não são bem conhecidas, fica difícil estudar a solubilidade de gases em líquidos em condições de não equilíbrio, assim, a maneira mais fácil de abordar o fenômeno consiste no estudo quando as fases envolvidas estão em equilíbrio, ou seja, a solubilidade de gases em líquidos pode ser tratada como um caso particular do equilíbrio de fases.

Considerando um sistema bifásico em equilíbrio líquido-vapor, a fugacidade de um componente i , soluto ou solvente, deve ser a mesma em ambas as fases:

$$f_i^{\text{Gás}} = f_i^{\text{Líquido}} \quad (3.1)$$

Para que a equação (3.1) tenha utilidade prática é necessário ser estabelecido como a fugacidade dos componentes em cada fase se relaciona com a temperatura, pressão e composição. A maneira mais simples de reduzir a equação (3.1) a uma forma mais útil é reescrevê-la conforme a lei de Raoult:

$$p_i = x_i P_i^{\text{Sat}} \quad (3.2)$$

Na lei de Raoult, a composição do componente na fase líquida x_i , ou seja, a própria solubilidade quando o componente em questão é o gás, corresponde à relação entre a pressão parcial p_i do componente e sua pressão de saturação P_i^{Sat} . Apesar da simplicidade, a equação (3.2) só é válida para condições idealizadas, e mesmo assim, sua aplicação produz resultados apenas qualitativos. Além do que a aplicação da equação nos cálculos da solubilidade de um gás em um líquido esbarra no cálculo da pressão de saturação do gás.

Apesar de a lei de Raoult apresentar-se pouco atrativa para cálculos de solubilidade gás-líquido, observa-se que a solubilidade de um gás em um líquido é frequentemente

proporcional à pressão parcial do soluto na fase gás. De acordo com essa observação tem-se:

$$p_i = y_i P = k x_i \quad (3.3)$$

em que y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa, P é a pressão total do sistema e k é uma constante de proporcionalidade. A equação (3.3) fornece uma excelente aproximação para solubilidade de gases em líquidos quando a solubilidade e a pressão parcial do gás são pequenas e quando a temperatura do sistema está bem abaixo da temperatura crítica do solvente. Substituindo a constante de proporcionalidade pela constante de Henry H_{ij} a equação anterior assume a forma conhecida como lei de Henry:

$$y_i P = H_{ij} x_i \quad (3.4)$$

A lei de Henry como escrita anteriormente é adequada para condições simples ou idealizadas, para condições reais é necessário considerar as não idealidades tanto da fase gás como da fase líquida. Essas não idealidades são descritas pelo coeficiente de fugacidade do componente na fase gás $\hat{\phi}_i$ e pelo coeficiente de atividade do componente na fase líquida γ_i . Utilizando o subscrito 2 para soluto e 1 para solvente, a equação (3.4) toma a seguinte forma:

$$\hat{\phi}_2 y_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1} \quad (3.5)$$

A constante de Henry é definida como a relação entre a fugacidade do soluto na fase líquida e sua composição na mesma fase em uma condição de diluição infinita.

$$H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_2^L}{x_2} \quad (3.6)$$

Em estudos de solubilidade de gases em líquidos, o interesse consiste na determinação da quantidade de gás que é solubilizado. A constante de Henry não fornece essa informação porém, sua análise fornece o comportamento qualitativo da solubilidade dos gases nos líquidos. A constante de Henry não é uma função da composição, porém depende da temperatura da pressão e do par soluto-solvente.

Conforme a pressão aumenta, a constante de Henry torna-se mais dependente dessa e essa dependência é dada por:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_2}{RT} \quad (3.7)$$

em que \bar{v}_2 é o volume parcial molar e \hat{f}_2 é a fugacidade do gás dissolvido. Considerando um soluto infinitamente diluído em um solvente, substituindo a equação (3.6) na equação (3.7) tem-se:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{2,1}}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} \quad (3.8)$$

Tendo como estado de referência a pressão de saturação do solvente P_1^{Sat} , integrando a equação (3.8) entre o estado de referência e a pressão total do sistema chega-se a:

$$H_{2,1}(P, T) = H_{2,1}(P_1^{\text{Sat}}, T) \exp \int_{P_1^{\text{Sat}}}^P \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} dP \quad (3.9)$$

Substituindo a relação anterior na equação (3.5), a lei de Henry assume a seguinte forma:

$$\hat{\phi}_2 y_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1}(P_1^{\text{Sat}}, T) \exp \int_{P_1^{\text{Sat}}}^P \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} dP \quad (3.10)$$

Uma situação particular pode ser estabelecida quando a pressão do sistema é próxima da pressão de saturação do solvente ou caso o sistema opere a baixa pressão. Nesse caso, o termo exponencial na equação (3.10), conhecido como fator de correção de Poynting, é igual a 1. A função desse fator é corrigir a fugacidade devido ao efeito da pressão.

Outro caso particular pode ser estabelecido quando apenas uma pequena parcela do gás se encontra dissolvido no líquido fazendo com que o coeficiente de atividade do gás no líquido se aproxima de 1. Em uma situação como essa, uma boa aproximação é considerar que o volume parcial molar do gás em condição de diluição infinita independe da pressão. Quando essa situação é considerada, a equação (3.10) toma a forma conhecida como Lei de Krichevsky-Henry.

$$\hat{\phi}_2 y_2 P = x_2 H_{2,1} \exp\left(\frac{\bar{v}_2^\infty (P - P_1^{\text{Sat}})}{RT}\right) \quad (3.11)$$

Um rearranjo da equação (3.11) permite escrever a equação de Krichevsky-Kasarnovsky.

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_2^{\text{Gás}}}{x_2}\right) = \ln H_{2,1} + \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} (P - P_1^{\text{Sat}}) \quad (3.12)$$

A equação de Krichevsky-Kasarnovsky permite determinar graficamente os valores da constante de Henry e do volume parcial molar do gás em condição de diluição infinita plotando-se $\ln\left(\frac{\hat{f}_2^{\text{Gás}}}{x_2}\right)$ versus $\frac{(P - P_1^{\text{Sat}})}{RT}$.

E por último, quando a solubilidade do gás no líquido for considerada elevada, o coeficiente de atividade do gás dissolvido não pode ser considerado 1, e nesse caso seu comportamento deve ser avaliado de acordo com um modelo de coeficiente de atividade.

Como exemplo, aplicando-se a equação de Margules a dois sufixos para o cálculo do coeficiente de atividade, encontra-se uma equação conhecida como Krichevsky-Ilinskaya apresentada na seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_2^{\text{Gás}}}{x_2}\right) = \ln H_{2,1} + A \frac{(x_1^2 - 1)}{RT} + \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} (P - P_1^{\text{S\text{at}}}) \quad (3.13)$$

Além das expressões apresentadas até aqui, é interessante analisar o comportamento da derivada da solubilidade em relação à temperatura e em relação à pressão, como disposto pelas equações a seguir:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{h}_2}{RT^2} \quad (3.14)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{s}_2}{RT} \quad (3.15)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta \bar{v}_2}{RT} \quad (3.16)$$

Nas três relações acima, as variações de entalpia parcial molar, entropia parcial molar e volume parcial molar do soluto podem ser aproximados como descrito pelas equações (3.17) a (3.19) em que \bar{h}_2^L , \bar{s}_2^L e \bar{v}_2^L são respectivamente a entalpia, a entropia e o volume parcial molar do gás dissolvido na fase líquida e h_2^G , s_2^G e v_2^G são respectivamente a entalpia, a entropia e o volume molar do gás puro na temperatura e pressão sistema.

$$\Delta \bar{h}_2 \equiv \bar{h}_2^L - h_2^G \quad (3.17)$$

$$\Delta \bar{s}_2 \equiv \bar{s}_2^L - s_2^G \quad (3.18)$$

$$\Delta \bar{v}_2 \equiv v_2^G - \bar{v}_2^L \quad (3.19)$$

As expressões (3.14) a (3.16) são muito importantes para o estudo de solubilidade de gases em líquidos pois avaliam o comportamento da solubilidade com a temperatura e pressão, mostrando que a solubilidade pode aumentar ou diminuir com a temperatura ou pressão e também que o comportamento pode passar por pontos de máximo ou mínimo.

Na equação (3.14) se $\Delta\bar{h}_2$ for um valor positivo a solubilidade aumentará com um aumento da temperatura indicando que a entalpia parcial molar do gás na fase líquida é maior que a entalpia molar do gás puro. Em contrapartida, se $\Delta\bar{h}_2$ for um valor negativo a solubilidade diminuirá com o aumento da temperatura e a entalpia molar do gás puro será maior que a entalpia parcial molar do gás dissolvido. Além disso, a entalpia parcial molar do gás dissolvido pode ser igual a entalpia do gás puro e dessa forma a solubilidade passará por um ponto de máximo ou mínimo.

O comportamento da solubilidade com a temperatura também pode ser avaliada pela equação (3.15) de forma análoga a feita na equação (3.14). Se $\Delta\bar{s}_2$ for um valor positivo a solubilidade aumentará com um aumento da temperatura e se $\Delta\bar{s}_2$ for um valor negativo a solubilidade diminuirá com o aumento da temperatura.

O comportamento da solubilidade com a pressão também pode ser avaliado como feito anteriormente. Valores positivos de $\Delta\bar{v}_2$ indicam um aumento da solubilidade com o aumento da pressão e valores negativos de $\Delta\bar{v}_2$ indicam uma diminuição da solubilidade com o aumento da pressão.

Maiores esclarecimentos e discussões a respeito do equacionamento apresentado neste capítulo podem ser encontradas em **Prausnitz et al. (1999)** e em **Carroll (1991)**.

Do formalismo apresentado neste capítulo, para os cálculos de solubilidade de gases em líquidos será utilizada a relação de equilíbrio (3.10), e para a avaliação do comportamento da solubilidade com a temperatura e a pressão as relações (3.14) a (3.16).

Capítulo 4

Parte experimental

4.1 Materiais

No estudo apresentado neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol, 1,4-butilenoglicol, metano, dióxido de carbono e brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio.

Glicol é a classe de compostos químicos que possui duas hidroxilas em sua estrutura molecular, também chamados de dióis ou dialcoois. Glicóis são largamente utilizados na indústria química com diferentes objetivos, porém seu uso mais importante consiste em serem basicamente precursores em reações de polimerização.

O gás metano, encontrado em jazidas de petróleo, tem importância como combustível, podendo ser utilizado na produção de energia elétrica em usinas termoelétricas. Já o dióxido de carbono, geralmente associado ao metano em plantas de produção de petróleo e gás, além de ser um produto da combustão de compostos orgânicos, tem importância fundamental no processo de respiração dos animais e na produção de oxigênio pelas plantas. Porém, a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera é considerada uma das causas do efeito estufa e do aquecimento global.

Os líquidos iônicos, como o brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio, podem ser definidos como sais; na sua maioria líquidos a temperatura ambiente, contendo apenas espécies iônicas sem a presença de moléculas neutras, possuem características que os colocam como potenciais substitutos para alguns solventes industriais, entre elas: baixa pressão de vapor, não inflamável, alta estabilidade térmica, química e eletroquímica. Tendo em vista algumas características não agressivas ao meio ambiente, os líquidos iônicos vem sendo explorados por diversas linhas de pesquisa que vislumbram sua aplicação nos moldes da tecnologia limpa, tanto que alguns grupos batizaram a nova classe de solventes como solventes verdes.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos com elevado grau de pureza, como segue: etilenoglicol com pureza 0,998 em fração molar da alemã Sigma-Aldrich; 1,2-propilenoglicol com pureza 0,999 em fração molar da alemã Merck; 1,4-butilenoglicol com pureza 0,990 em fração molar também da alemã Sigma-Aldrich; os gases dióxido de carbono com pureza maior que 0,999 e metano com pureza 0,995 em fração molar, foram fornecidos pela brasileira White Martins e o brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio com pureza 0,980 em fração molar da belga Fluka.

Todos os glicóis passaram por um processo de degaseificação antes de sua utilização. O equipamento e o método aplicados com tal finalidade foram similar a aquele sugerido por **Van Ness e Abbott (1978)**. Com o objetivo de avaliar a pureza dos glicóis fornecidos, foram realizados ensaios de densidade e índice de refração, ambos a 293,15 K. Os ensaios de densidade foram realizados em um densímetro oscilatório mecânico Anton Parr modelo DMA 55, incerteza de $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$, com faixa de operação entre 263,15 e 333,15 K. Os índices de refração foram determinados usando-se um refratômetro Atago modelo 3T, incerteza de $\pm 0,0001$, com faixa de operação entre 273,15 e 323,15 K. Os resultados de densidade e índice de refração obtidos foram comparados com resultados disponíveis na literatura, e são apresentados na Tabela 4.1. Como pode ser observado, todos os glicóis ensaiados apresentaram resultados em concordância com os valores disponíveis na literatura.

Tabela 4.1: Comparação entre a densidade ρ e o índice de refração η dos reagentes utilizados neste trabalho e os valores disponíveis na literatura, ambos a 293,15K

Reagentes	$\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$		η	
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
Etilenoglicol	1,1088	1,1120	1,4318	1,4318
1,2-Propilenoglicol	1,0361	1,0366	1,4324	1,4326
1,4-Butilenoglicol	1,0171	1,0171	1,4460	1,4452

Literatura: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition, CRC Press. Inc., 1977-1978.

4.2 Equipamento utilizado

O método aplicado neste trabalho para a determinação da solubilidade de gases em líquidos não fornece diretamente o valor da solubilidade e sim um valor de pressão de equilíbrio para uma temperatura de ensaio e quantidades conhecidas de reagentes. Dessa forma, para a determinação da pressão de equilíbrio utilizou-se uma célula tipo autoclave,

parte integrante do equipamento *Barnes Volumetric Hydrothermal System* modelo RA-1A-1 da empresa norte americana LECO® Corporation.

A célula de equilíbrio, ou simplesmente autoclave, construída em aço inoxidável com volume aproximado de $1100 \text{ cm}^3 \pm 2 \text{ cm}^3$ possui limites operacionais de pressão de 40 MPa a 298,15 K e 28 MPa a 723,15 K. A Figura 4.1 apresenta a célula desmontada, podendo ser visualizado o corpo da célula, a tampa interna que funciona como um selo e a tampa externa roscada e tracionada por dez parafusos para promover a vedação. Na Figura 4.2 é apresentada a célula montada e na Figura 4.3 vê-se a célula com o comando de válvulas.



Figura 4.1: Célula de equilíbrio desmontada



Figura 4.2: Célula de equilíbrio montada



Figura 4.3: Célula de equilíbrio montada com o comando de válvulas

Com a finalidade de fornecer calor para a célula, o equipamento possui um sistema de aquecimento onde é colocada a célula. O sistema de aquecimento consiste em uma camisa com resistências elétricas em seu interior e um mecanismo externo que promove agitação à autoclave por meio de movimento basculante. A Figura 4.4 mostra o sistema de aquecimento.



Figura 4.4: Sistema de aquecimento da célula de equilíbrio

A temperatura externa da parede da autoclave é medida por um termopar tipo K ligado ao controlador digital do aquecimento elétrico (Eurotherm, modelo 847, resolução 0,1 K). A temperatura no interior da autoclave é medida por um termopar tipo J com incerteza de $\pm 0,3$ K conectado a um indicador digital (Shimaden, modelo SD20, resolução 0,1 K). A pressão no interior da autoclave é medida por um manômetro *Bourdon* com faixa de 0 a 40 MPa e incerteza de $\pm 0,035$ MPa. Na Figura 4.5 pode-se visualizar todo o sistema montado.

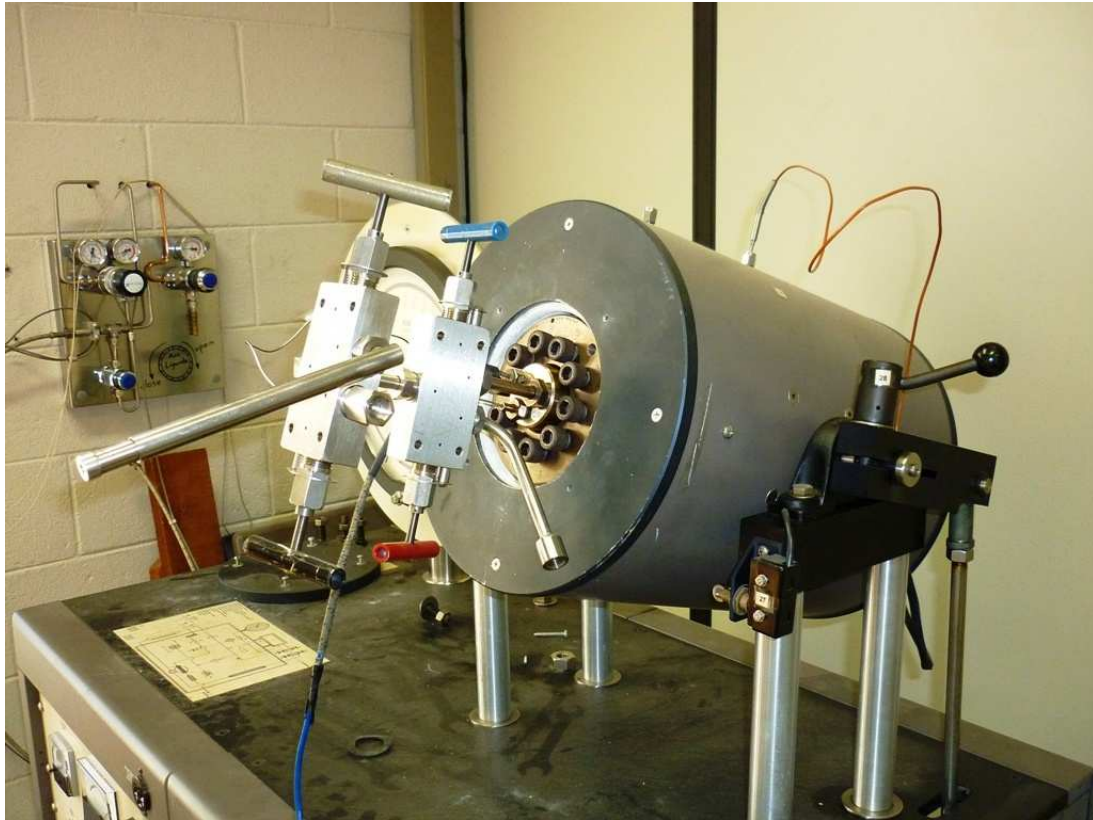


Figura 4.5: Célula de equilíbrio montada e colocada no sistema de aquecimento

4.3 Método experimental utilizado

De uma forma geral, os métodos experimentais para determinação da solubilidade de gases em líquidos podem ser divididos em três categorias: os métodos físicos, os métodos químicos e outros métodos. No trabalho em questão, utilizou-se um método físico de saturação conhecido como método de pressão total ou método de balanço material. O método experimental utilizado é semelhante ao usado por **d'Angelo (1998)** e por **Breman et al. (1994)**. Experimentalmente o método consiste em estabelecer o contato entre quantidades conhecidas de gás e de líquido em uma célula até que o equilíbrio entre as fases seja estabelecido. Atingido o equilíbrio entre as fases, caracterizado pela estabilidade da pressão e da temperatura no interior da célula, determina-se a quantidade de gás presente na fase gasosa e por diferença a quantidade de gás que foi dissolvida na fase líquida. A determinação da composição na fase gasosa é feita resolvendo-se um conjunto de equações que envolvem balanço material e relações de equilíbrio para os componentes em ambas as fases.

O método da pressão total possui duas características que o diferencia em relação aos outros métodos de saturação, a não necessidade de amostragem das fases em equilíbrio e a não existência de dispositivo ótico para observação das fases. Nesse método as composições das fases em equilíbrio são calculadas utilizando equações do formalismo termodinâmico de equilíbrio de fases, sendo necessário como dados apenas as quantidades de cada componente inicialmente introduzidas na célula, o volume da célula, a temperatura de operação e a pressão de equilíbrio do sistema. Apesar de ser experimentalmente simples, o método apresenta dificuldade na constatação do equilíbrio entre as fases e dessa forma requer que o ensaio de cada solução seja efetuado em longos períodos de tempo para garantir a existência do equilíbrio.

4.4 Procedimento experimental

A primeira etapa consiste na evacuação da autoclave utilizando uma bomba de vácuo. A seguir alimenta-se a autoclave com uma quantidade conhecida do líquido puro ou solução, previamente degaseificado. O vaso que contém o líquido é conectado à célula por meio de uma mangueira de borracha e aplica-se vácuo também na mangueira. Como a célula e a linha entre a célula e o vaso estão sob vácuo, abrindo-se as válvulas que conectam o vaso à linha e a linha à célula, a diferença de pressão transfere o líquido para o interior da célula. A quantidade de líquido que foi transferido é determinada por uma balança. Na seqüência introduz-se na célula uma quantidade de gás conhecida utilizando um cilindro amostrador. A quantidade de gás que é admitida na célula é determinada pesando-se o cilindro amostrador antes e depois do procedimento. Com todos os componentes dentro da autoclave, perfeitamente selada, ajusta-se a temperatura de ensaio no controlador e aciona-se o mecanismo agitador. Quando o equilíbrio for atingido anota-se a temperatura e pressão de equilíbrio. O critério utilizado para constatação de equilíbrio foi a estabilidade da temperatura e da pressão por um período de 2 horas. Ajusta-se uma nova temperatura no controlador e assim um novo estado de equilíbrio será atingido, o procedimento é realizado sucessivamente até que toda faixa desejada de temperatura seja coberta e todos os valores de temperatura e pressão anotados.

Efetuada a corrida experimental, o sistema de agitação e aquecimento da célula é desligado e, após um período de aproximadamente 12 horas a temperatura no interior da

célula atinge a temperatura ambiente. Atingida a temperatura ambiente no interior da célula, uma nova quantidade de gás é introduzida no seu interior formando uma nova solução, apresentando uma quantidade de gás superior à corrida anterior e com a mesma quantidade de líquido. O sistema de aquecimento e agitação são acionados e procede-se a uma nova corrida experimental para toda a faixa de temperatura. Para cada carga de líquido foram efetuadas cinco cargas de gás no caso do metano e quatro cargas de gás no caso do dióxido de carbono.

Utilizando o procedimento descrito, neste trabalho foram determinados resultados para 270 condições de equilíbrio. O equipamento utilizado possui um registro de tempo de operação que registrou um consumo de 1894 horas experimentais para a aquisição dos dados.

O procedimento experimental utilizado, apesar de demorado, é simples, todavia necessita de muito cuidado e atenção. Uma série de quesitos de segurança e qualidade foram utilizados com o objetivo de minimização de erros e, conseqüentemente, otimização de resultados. Os quesitos que são apresentados a seguir parecem ser bastante evidentes, principalmente em se tratando de uma pesquisa científica, porém, como os experimentos são realizados sob condições de temperatura e pressão mais elevadas e como o equipamento não possui sistemas de segurança, a apresentação dos mesmos é justificada.

- antes do início de testes e ensaios ler o manual do equipamento e observar a faixa de pressão de operação da célula;
- constante verificação do capilar do manômetro para prevenção de vazamentos;
- desmontagem e limpeza do comando de válvulas antes do ensaio de uma nova solução;
- fechamento adequado da autoclave respeitando o número de parafusos, o seqüenciamento do aperto dos parafusos e o torque dado a cada um;
- ter certeza no sentido de abertura e fechamento de todas as válvulas;
- quando colocar gás no cilindro amostrador tomar cuidado com as pressões, a linha de gás do laboratório está projetada para 20 MPa e o cilindro amostrador para 10 MPa;
- atenção especial na colocação de líquido e gás no interior da autoclave com a finalidade de não contaminar a amostra com ar;

- atenção na pesagem que determina as quantidades de gás e líquido colocados no interior da célula;
- despressurizar o equipamento com atenção e preferencialmente de forma mais lenta conectando a célula a uma mangueira conduzida para o exterior do laboratório;
- atenção na desmontagem da célula pois uma parte do gás ainda está dissolvido no líquido;

4.5 Soluções de estudo

No capítulo a seguir serão apresentados o conjunto de equações que compõem o método da pressão total. Para efetuar os cálculos, o método requer que sejam conhecidos, o volume total da célula de equilíbrio, as temperaturas e pressões de equilíbrio e as quantidades de gás e líquido admitidas na célula.

A performance experimental foi realizada para 12 soluções, 6 binárias e 6 ternárias. As binárias são formadas por um gás e um líquido. Os gases utilizados foram o metano e o dióxido de carbono e os líquidos utilizados foram o etilenoglicol, o 1,2-propilenoglicol e o 1,4-butilenoglicol. No caso das soluções ternárias, um terceiro componente é utilizado, o líquido iônico brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio. Todas as soluções foram estudadas para cinco isotermas no intervalo de 303,15 K a 423,15 K. As faixas de pressão estudadas variaram de solução para solução, alcançando um valor máximo de 6,3 MPa para soluções contendo dióxido de carbono, e um valor máximo de 14,4 MPa para soluções contendo metano.

Capítulo 5

**Equações do método
experimental para o cálculo
da solubilidade**

A metodologia utilizada neste trabalho para a determinação da solubilidade de um gás em um líquido consiste em uma abordagem de equilíbrio de fases. Como mencionado no capítulo 4 os cálculos da fração molar do gás na solução são feitos quando condições de equilíbrio são atingidas. Para este fim, foi aplicado o método da pressão total para determinação das composições das fases em equilíbrio. A grande vantagem do método consiste na não necessidade de amostragem das fases. Em contrapartida, a grande desvantagem está na necessidade de aplicar modelos na determinação das grandezas envolvidas. Essa desvantagem pode ser minimizada pela aplicação de hipóteses fisicamente aceitáveis e modelos adequados.

5.1 Sistema de equações

As composições das duas fases em equilíbrio, contendo um soluto e um solvente, são determinadas resolvendo-se um sistema de equações. O sistema é formado por equações de balanço de massa para as quantidades presentes em ambas as fases, e por equações de igualdade das fugacidades dos componentes envolvidos nas fases.

Como mostrado no capítulo 3, que trata do formalismo termodinâmico, a igualdade das fugacidades do soluto (componente 2), um gás quando puro, em ambas as fases em equilíbrio pode ser escrita pela seguinte equação:

$$\hat{\phi}_2 y_2 P = \gamma_2 x_2 H_{2,1}(P_1^{\text{Sat}}, T) \exp \int_{P_1^{\text{Sat}}}^P \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} dP \quad (5.1)$$

Em contrapartida, a igualdade das fugacidades do solvente (componente 1) em ambas as fases pode ser escrita pela equação (5.2). Lembrando que é aplicada a convenção assimétrica para o solvente, ou seja, $\gamma_1 \rightarrow 1$ quando $x_1 \rightarrow 1$.

$$\hat{\phi}_1 y_1 P = x_1 \phi_1^{\text{Sat}} P_1^{\text{Sat}} \exp \int_{P_1^{\text{Sat}}}^P \frac{v_1^0}{RT} dP \quad (5.2)$$

Nas duas expressões anteriores, $\hat{\phi}_1$ e $\hat{\phi}_2$ representam respectivamente o coeficiente de fugacidade do solvente e do soluto, y_1 e y_2 expressam a composição na fase gasosa para o solvente e para o soluto, P é a pressão de interesse, x_1 e x_2 expressam respectivamente a composição na fase líquida para o solvente e para o soluto, ϕ_1^{Sat} representa o coeficiente de fugacidade do solvente puro na fase líquida na sua pressão de saturação P_1^{Sat} , R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de interesse, v_1^0 representa o volume molar do solvente puro na pressão e temperatura de interesse e \bar{v}_2^∞ expressa o volume parcial molar do soluto à diluição infinita.

Na equação (5.1) observa-se que a não idealidade do soluto na fase líquida é descrita pelo seu coeficiente de atividade, todavia, normalmente a solubilidade de gases em líquidos é expressa por valores muito pequenos e dessa forma uma simplificação pode ser aplicada utilizando a convenção assimétrica conforme a relação $\gamma_2 \rightarrow 1$ quando $x_2 \rightarrow 0$. A diferença entre a convenção simétrica e a convenção assimétrica consiste na definição dada à solução de referência. Na convenção simétrica usa-se a lei de Lewis, e na convenção assimétrica usa-se a lei de Henry para o soluto.

Então, aplicando a convenção assimétrica, a relação das fugacidades do soluto nas fases envolvidas toma a forma que é aplicada no método da pressão total:

$$\hat{\phi}_2 y_2 P = x_2 H_{2,1}(P_1^{\text{Sat}}, T) \exp \int_{P_1^{\text{Sat}}}^P \frac{\bar{v}_2^\infty}{RT} dP \quad (5.3)$$

Uma consideração deve ser feita sobre a simplificação utilizada; nos casos em que a solubilidade do gás no líquido for elevada, por exemplo, acima de 10 % em fração molar, a influência da não idealidade do soluto na fase líquida deve ser considerada e um modelo adequado deve ser utilizado para avaliar a influência do coeficiente de atividade nos cálculos. Outra alternativa seria associar o coeficiente de atividade à constante de Henry formando uma pseudo-constante de Henry.

As sete equações apresentadas a seguir são as equações do balanço de massa que completam o sistema de equações em que: n_1^{Total} e n_2^{Total} expressam as quantidades de

matéria totais de solvente e soluto colocadas na célula de equilíbrio, $n_1^{\text{Líquido}}$ e $n_2^{\text{Líquido}}$ representam as quantidades de matéria do solvente e do soluto na fase líquida, $n_1^{\text{Gás}}$ e $n_2^{\text{Gás}}$ expressam as quantidades de matéria do solvente e do soluto na fase gasosa, $V^{\text{Gás}}$ é o volume da fase gás e $Z^{\text{Gás}}$ é o coeficiente de compressibilidade da fase gasosa.

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (5.4)$$

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (5.5)$$

$$n_1^{\text{Total}} = n_1^{\text{Líquido}} + n_1^{\text{Gás}} \quad (5.6)$$

$$n_2^{\text{Total}} = n_2^{\text{Líquido}} + n_2^{\text{Gás}} \quad (5.7)$$

$$n_1^{\text{Gás}} = \frac{y_1 P V^{\text{Gás}}}{R T Z^{\text{Gás}}} \quad (5.8)$$

$$n_2^{\text{Gás}} = \frac{y_2 P V^{\text{Gás}}}{R T Z^{\text{Gás}}} \quad (5.9)$$

$$x_1 = \frac{n_1^{\text{Líquido}}}{n_1^{\text{Líquido}} + n_2^{\text{Líquido}}} \quad (5.10)$$

O sistema de equações é formado por 9 equações que possuem 21 variáveis e que somadas ao volume total da célula totalizam 22 variáveis. Fixadas a temperatura, pressão, volume total da célula e quantidades totais de soluto e solvente, o sistema só pode ser resolvido calculando-se 8 variáveis restantes. Essas variáveis são: coeficientes de fugacidade do soluto e solvente, coeficiente de fugacidade do solvente na pressão de

saturação, pressão de saturação, volume molar do solvente, volume parcial molar do soluto a diluição infinita, volume da fase gasosa e coeficiente de compressibilidade da fase gasosa.

A resolução do sistema de equações foi feito por um programa desenvolvido em MATLAB[®] implementando o algoritmo proposto por **d'Angelo (1998)**.

5.2 Modelagem das fases

Como pôde ser observado no tópico anterior, o método de cálculo aplicado requer que as fases em equilíbrio sejam modeladas. Em outras palavras, é necessário calcular coeficientes de fugacidade dos componentes e coeficiente de compressibilidade da fase gasosa. Para esse fim, uma equação de estado (EoS) deve ser utilizada. A escolha da EoS não é uma tarefa fácil, a gama de equações disponíveis é muito grande e o grau de dificuldade na resolução variado. Para facilitar a escolha, foram estipulados alguns quesitos os quais a equação deveria seguir:

- validade para ambas as fases
- apresentar estudos na literatura que comprovem sua validade
- já ter sido utilizada para misturas contendo componente em condição supercrítica
- ser de fácil compreensão e aplicação

Após avaliar algumas EoS, a equação escolhida foi a de **Peng e Robinson (1976)**. Alguns trabalhos em que a equação é aplicada para estudos de solubilidade gás-líquido podem ser vistos em: **Jou et al. (1990, 1993 e 2006)**, **Darwish et al. (1994)**, **Descamps et al. (2005)** e **Chang (1992)**.

Escolhida a EoS, o desafio consiste na extensão de sua aplicação para misturas. O trabalho de **Ghosh (1999)** apresenta uma revisão bastante detalhada do uso de regras de mistura para as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

De maneira geral, as regras de mistura podem ser divididas em duas classes.

A primeira classe é formada por regras de mistura que não incorporam modelos de energia de Gibbs em excesso (modelos de G^E). São simples e apresentam bons resultados para misturas de componentes de natureza química e forma semelhantes.

A segunda classe, com modelo de G^E incorporado são complexas, indicadas para misturas com moléculas polares, componentes de natureza química diferentes e compostos de formas diferentes.

No caso de solubilidade gás-líquido, a mistura é formada por moléculas de natureza química diferente, forma e tamanho diferentes. Além disso, nos sistemas contendo glicóis, as moléculas do líquido são fortemente polares. Essas características remetem ao uso de uma regra de mistura com modelo de G^E incorporado.

Como o método de pressão total prediz a solubilidade, o uso de modelos de G^E que possuam parâmetros ajustáveis, como NRTL, Wilson e UNIQUAC, ficam difíceis de serem aplicados. A alternativa então é utilizar um modelo de G^E preditivo, modelo UNIFAC ou ASOG. Nesse ínterim, dois métodos são satisfatórios, a PSRK e a LCVM.

A PSRK, desenvolvida por **Holderbaum e Gmehling (1991)**, incorpora o modelo UNIFAC na regra de mistura MHV1, proposta por **Michelsen (1990)**, e a aplica na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong. Algumas aplicações do método podem ser vistas em **Fischer e Gmehling (1996)**, **Gmehling et al. (1997)** e **Li et al. (1998)**.

O método LCVM, apresentado por **Boukouvalas et al. (1994)**, consiste em uma combinação linear das regras de mistura de **Vidal (1978)** e **Michelsen (1990)**, associadas ao modelo UNIFAC, e aplicadas à equação modificada de Peng-Robinson, proposta por **Magoulas e Tassios (1990)**. Aplicações do método podem ser vistas em **Spiliotis et al. (1994a,b)**, **Apostolou et al. (1995)** e **Yakoumis et al. (1996)**.

Comparações entre os dois modelos foram feitas por **Voutsas et al. (1996)** e por **Orbey e Sandler (1997)**. Ambos os grupos de pesquisa observaram a superioridade do modelo LCVM sobre o PSRK para misturas contendo moléculas assimétricas

O indício da melhor performance do modelo proposto por **Boukouvalas et al. (1994)**, e o fato do mesmo utilizar a equação de Peng-Robinson conduzem a escolha do modelo LCVM como mais indicado para ser aplicado neste trabalho.

5.2.1 Equações do modelo LCVM

A equação de estado utilizada no modelo engloba o conceito de translação de volume da molécula. Essa translação de volume é definida por uma constante t e a EoS assume a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{V + t - b} - \frac{a}{(V + t)(V + t + b) + b(V + t - b)} \quad (5.11)$$

De acordo com **Boukouvalas et al. (1994)**, a translação de volume não influencia os cálculos de equilíbrio líquido-vapor, dessa forma, na equação do modelo considera-se $t = 0$, tornando-a a equação original de Peng-Robinson.

Os parâmetros da EoS, a e b , para componentes puros, são calculados pelas equações (5.12) e (5.13) em que, T_C é a temperatura crítica e P_C é a pressão crítica.

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} f(T_R) \quad (5.12)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_C}{P_C} \quad (5.13)$$

A grandeza adimensional $f(T_R)$ é determinada como proposto por **Mathias e Copeman (1983)** de acordo com a magnitude da temperatura reduzida T_R .

Para $T_R \leq 1$:

$$f(T_R) = \left[1 + C_1(1 - \sqrt{T_R}) + C_2(1 - \sqrt{T_R})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_R})^3 \right]^2 \quad (5.14)$$

Para $T_R > 1$:

$$f(T_R) = [1 + C_1(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (5.15)$$

As constantes C_1 , C_2 e C_3 são específicas para cada componente, valores para uma gama muito grande de componentes estão disponíveis no arquivo suplementar de **Horstmann et al. (2005)**. Na Tabela 5.1 são apresentados os valores das constantes utilizadas neste trabalho.

Tabela 5.1: Constantes da equação para cálculo da grandeza $f(T_R)$

Componentes	C_1	C_2	C_3
HO(CH ₂) ₂ OH	1,25835	---	---
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH	1,35125	---	---
HO(CH ₂) ₄ OH	1,71166	-1,41837	2,04001
CO ₂	0,82550	0,16755	-1,70390
CH ₄	0,49258	---	---

Para misturas, os parâmetros a e b são calculados pelas equações (5.16) e (5.18).

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad (5.16)$$

$$\alpha = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1 - \lambda}{A_M} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1 - \lambda}{A_M} \sum x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) + \sum x_i \alpha_i \quad (5.17)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (5.18)$$

Na equação (5.17) as constantes utilizadas são: $\lambda = 0,36$, $A_V = -0,623$ e $A_M = -0,52$.

Os coeficientes de fugacidade dos componentes na mistura são expressos como segue. Na equação (5.20), γ_i representa o coeficiente de atividade do componente i em questão.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(V-b)}{RT} - \frac{\bar{\alpha}_i}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{V + (1 + \sqrt{2})b}{V + (1 - \sqrt{2})b} \right] \quad (5.19)$$

$$\bar{\alpha}_i = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \ln \gamma_i + \frac{1-\lambda}{A_M} \left(\ln \frac{b}{b_i} + \frac{b_i}{b} - 1 \right) + \alpha_i \quad (5.20)$$

No modelo LCVM, a energia de Gibbs em excesso e o coeficiente de atividade dos componentes envolvidos são calculados através do modelo UNIFAC. Para que os valores das constantes na equação (5.17) e (5.20) sejam aplicados, deve-se usar o modelo UNIFAC original, proposto por **Fredenslund et al. (1975)**.

Para o cálculo do coeficiente de compressibilidade da fase gás, usa-se a equação de estado escrita como um polinômio expresso em Z como segue:

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z + (B^2 + B^3 - AB) = 0 \quad (5.21)$$

As constantes da equação acima, A e B , são determinadas pelas equações (5.22) e (5.23).

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (5.22)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (5.23)$$

Resolvendo a equação cúbica em Z , duas das três raízes possuem significado físico, o maior valor é o coeficiente de compressibilidade da fase gasosa Z^G , e o menor valor é o coeficiente de compressibilidade da fase líquida Z^L .

5.3 Pressão de saturação

A pressão de saturação, P^{sat} , dos solventes utilizados foi determinada por métodos diferentes. Para o etilenoglicol foi aplicada a equação de Wagner. O valor das constantes foi obtido de **McGarry (1983)**.

$$\ln\left(\frac{P^{\text{sat}}}{P_C}\right) = \frac{1}{T_R} [A(1 - T_R) + B(1 - T_R)^{1.5} + C(1 - T_R)^3 + D(1 - T_R)^6] \quad (5.24)$$

Para os demais glicóis, os resultados foram obtidos a partir da interpolação e extrapolação de dados disponíveis na literatura. Para o 1,2-propilenoglicol, dados de **Steele et al. (2002)**. Para o 1,4-butilenoglicol, dados de **Wilson et al. (2002)**.

5.4 Volume molar do solvente

De acordo com a modificação da equação de Rackett, proposta por **Spencer e Danner (1972)**, o volume molar de um líquido saturado pode ser calculado pela expressão (5.25), em que Z_{RA} é a constante da equação de Rackett.

$$v_S = \frac{RT_C}{P_C} Z_{RA}^{1+(1-T_R)^{\frac{2}{7}}} \quad (5.25)$$

Caso não se conheça a constante de Rackett para um determinado componente, seu valor pode ser estimado como uma função do fator acêntrico ω , como apresentado em **Poling et al. (2001)**.

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega \quad (5.26)$$

De posse da grandeza determinada pela equação (5.25), a massa específica do líquido saturado é calculada pela relação entre a massa molar e o volume do líquido saturado.

$$\rho = \frac{PM}{v_S} \quad (5.27)$$

A expressão apresentada acima comumente é considerada como tendo a pressão atmosférica como referência. A influência da pressão sobre a massa específica pode ser verificada como apresentado por **Breman et al. (1994)**.

$$\rho(P, T) = \rho(P^0, T) \left[1 + \frac{9Z_C N (P - P^0)}{P_C} \right]^{\frac{1}{9}} \quad (5.28)$$

$$N = (1 - 0,89\sqrt{\omega}) \exp(6,9547 - 76,2853T_R + 191,306T_R^2 - 203,5472T_R^3 + 82,76T_R^4) \quad (5.29)$$

Na equação (5.28), P^0 é a pressão de referência e Z_C é o fator de compressibilidade crítico.

De posse da massa específica nas condições de interesse, aplica-se esse valor na equação (5.27) e determina-se o volume molar do líquido saturado corrigido pela pressão.

5.5 Volume parcial molar

Qualquer grandeza extensiva M , por definição, pode ser escrita sob sua forma parcial molar como mostra a equação (5.30).

$$\bar{m}_i = \left[\frac{\partial(nm)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (5.30)$$

Como desenvolvido no apêndice D de **Smith e Van Ness (1980)**, uma grandeza parcial molar e uma grandeza molar são relacionadas, para uma mistura multicomponente líquida, como segue:

$$\bar{m}_i = m - \sum_{k \neq i} \left[x_k \left(\frac{\partial m}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{l \neq i,k}} \right] \quad (5.31)$$

Então, o volume parcial molar de um componente i em uma mistura binária é escrito como:

$$\bar{v}_i = v - x_k \left(\frac{\partial v}{\partial x_k} \right)_{T,P} \quad (5.32)$$

Da relação que define o coeficiente de compressibilidade, escreve-se a derivada parcial do volume molar em relação à composição, a equação é dada por:

$$\frac{\partial v}{\partial x_i} = \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_i} \right) \quad (5.33)$$

Aplicando a equação (5.33) na (5.32), lembrando que $dx_1 = -dx_2$ e usando a definição de coeficiente de compressibilidade, o volume parcial molar dos componentes em uma solução líquida binária pode ser expresso pelas relações (5.34) e (5.35).

$$\bar{v}_1 = \frac{RT}{P} \left[Z^L + (1 - x_1) \left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_1} \right) \right] \quad (5.34)$$

$$\bar{v}_2 = \frac{RT}{P} \left[Z^L - x_1 \left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_1} \right) \right] \quad (5.35)$$

A derivada parcial do fator de compressibilidade em relação à composição é obtida da equação (5.21), seguindo a seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial Z^L}{\partial x_1} \right) = \frac{(B - Z^L) \left(\frac{\partial A}{\partial x_1} \right) + [Z^L(6B + 2) - (Z^L)^2 + A - 2B - 3B^2] \left(\frac{\partial B}{\partial x_1} \right)}{[3(Z^L)^2 - 2Z^L(1 - B) + A - 2B - 3B^2]} \quad (5.36)$$

5.6 Volume das fases em equilíbrio

De acordo com o teorema de Euler, uma grandeza extensiva se relaciona com sua respectiva grandeza parcial molar pela expressão:

$$M = \sum_i n_i \bar{m}_i \quad (5.37)$$

Aplicando a equação (5.37) o volume da fase líquida pode ser estimado pela seguinte relação:

$$V^L = n_1^L \bar{v}_1^L + n_2^L \bar{v}_2^L \quad (5.38)$$

Determinado o volume da fase líquida, o volume correspondente da fase gás é calculado por diferença do volume da célula de equilíbrio.

5.7 Grandezas físico-químicas

Conforme descrito no equacionamento do método experimental, uma série de grandezas físico-químicas são necessárias para os cálculos de solubilidade gás-líquido. Essas grandezas são relacionadas na Tabela 5.2 para todos os componentes envolvidos. Os dados estão disponíveis em **Horstmann et al. (2005)**.

Tabela 5.2: Grandezas físico-químicas dos componentes envolvidos

Componentes	T_C (K)	P_C (KPa)	V_C (cm ³ .mol ⁻¹)	ω
HO(CH ₂) ₂ OH	720,00	8200,232	186,0	0,5254
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH	676,40	5941,000	237,0	0,5928
HO(CH ₂) ₄ OH	727,00	6222,000	297,0	0,7140
CO ₂	304,20	7376,460	94,0	0,2252
CH ₄	190,60	4600,155	99,0	0,0080

Capítulo 6

Resultados experimentais e discussões

O presente capítulo apresenta os resultados experimentais da solubilidade do metano e do dióxido de carbono em etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol e 1,4-butilenoglicol, para soluções contendo apenas soluto e solvente e para soluções contendo um terceiro componente, o líquido iônico brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio. Como mencionado anteriormente, a dinâmica do trabalho consistiu na determinação de dados isotérmicos de solubilidade. As temperaturas avaliadas foram: 303, 323, 373, 398 e 423,15 K. As pressões alcançadas experimentalmente variaram de sistema para sistema. A Tabela 6.1 mostra as faixas de pressão estudadas.

Tabela 6.1: Faixa de pressão (MPa) das soluções analisadas

303,15 K	323,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$				
0,3 – 2,1	0,4 – 2,8	0,6 – 4,6	0,7 – 5,4	0,8 – 6,3
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$				
0,4 – 1,9	0,4 – 2,3	0,6 – 3,4	0,6 – 4,0	0,7 – 4,5
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$				
0,3 – 1,2	0,4 – 1,6	0,7 – 2,7	0,8 – 3,2	0,9 – 3,8
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$				
1,4 – 7,7	1,5 – 8,7	1,8 – 11,2	1,9 – 12,5	2,1 – 13,7
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$				
1,0 – 6,9	1,0 – 7,8	1,3 – 9,9	1,4 – 11,0	1,5 – 12,1
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$				
1,0 – 5,9	1,1 – 6,7	1,3 – 8,8	1,4 – 9,8	1,6 – 10,9
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$				
0,4 – 1,6	0,4 – 2,1	0,6 – 3,3	0,7 – 3,9	0,8 – 4,5
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$				

Tabela 6.1: Continuação

303,15 K	323,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
0,5 – 2,8	0,6 – 3,3	0,7 – 4,5	0,8 – 5,0	0,9 – 5,6
	CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹)			
0,4 – 2,0	0,5 – 2,6	0,7 – 4,1	0,8 – 4,8	0,9 – 5,6
	CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹)			
1,5 – 7,5	1,6 – 8,7	2,0 – 11,6	2,2 – 13,0	2,4 – 14,4
	CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹)			
1,0 – 6,4	1,1 – 7,2	1,3 – 8,9	1,4 – 9,8	1,6 – 10,7
	CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹)			
1,3 – 6,7	1,4 – 7,6	1,8 – 9,9	1,9 – 11,0	2,1 – 12,1

6.1 Resultados experimentais

A apresentação dos resultados experimentais é feita por partes, de acordo com a natureza das soluções envolvidas. A disposição das apresentações é a seguinte:

- soluções contendo dióxido de carbono e glicóis
- soluções contendo metano e glicóis
- soluções contendo dióxido de carbono, glicóis e líquido iônico
- soluções contendo metano, glicóis e líquido iônico

Os resultados são apresentados sob a forma de tabelas e gráficos. As tabelas que trazem os dados primários, temperaturas e pressões de equilíbrio, bem como as quantidades iniciais de soluto e solvente alimentado a célula, estão disponíveis no anexo desta tese.

Este capítulo traz tabelas de composições das fases gasosa e líquida e valor da constante de Henry. Os gráficos mostram o comportamento da solubilidade do gás em função da pressão para todas as isotermas estudadas. Também são apresentados gráficos da

solubilidade do gás em função da temperatura para algumas isóbaras (alguns pontos foram extrapolados) para as soluções contendo apenas gases e glicóis. Gráficos adicionais são colocados para ilustrar o comportamento da solubilidade do dióxido de carbono, e do metano, em etilenoglicol comparados a dados disponíveis na literatura.

Após a apresentação de todas as tabelas e gráficos, é feita uma análise e discussão dos resultados.

6.1.1 Soluções contendo dióxido de carbono e glicóis

Na Tabela 6.2 são apresentados os resultados obtidos para o sistema contendo etilenoglicol e dióxido de carbono.

Tabela 6.2: Frações molares de soluções contendo etilenoglicol (1) e dióxido de carbono (2) para as fases líquida (x_1 e x_2) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (303,15 K)				
0,3475	0,9955	0,0045	0,000082	0,999918
0,6348	0,9881	0,0119	0,000049	0,999951
1,1259	0,9777	0,0223	0,000032	0,999968
2,1435	0,9535	0,0465	0,000024	0,999976
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (323,15 K)				
0,4255	0,9955	0,0045	0,000296	0,999704
0,8128	0,9882	0,0118	0,000172	0,999828
1,4579	0,9778	0,0222	0,000115	0,999885
2,8335	0,9536	0,0464	0,000088	0,999912
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (373,15 K)				

Tabela 6.2: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
0,6205	0,9953	0,0047	0,003917	0,996083
1,2578	0,9878	0,0122	0,002170	0,997830
2,2879	0,9769	0,0231	0,001446	0,998554
4,5585	0,9515	0,0485	0,001128	0,998872
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (398,15 K)				
0,7180	0,9950	0,0050	0,010979	0,989021
1,4803	0,9872	0,0128	0,005980	0,994020
2,7029	0,9759	0,0241	0,003960	0,996040
5,4210	0,9492	0,0508	0,003044	0,996956
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (423,15 K)				
0,8155	0,9947	0,0053	0,026975	0,973025
1,7028	0,9865	0,0135	0,014478	0,985522
3,1179	0,9746	0,0254	0,009509	0,990491
6,2835	0,9462	0,0538	0,007167	0,992833

As Figuras 6.1 a 6.3 mostram o comportamento da solubilidade do dióxido de carbono no etilenoglicol para as isotermas 323, 373 e 398,15 K. Também comparam o comportamento dos resultados obtidos com dados disponíveis de **Jou et al. (1990)** e de **Zheng et al. (1999)**. A Figura 6.4 visualiza os resultados de solubilidade para todas as isotermas estudadas e a Figura 6.5 mostra o comportamento dos dados para algumas isóbaras.

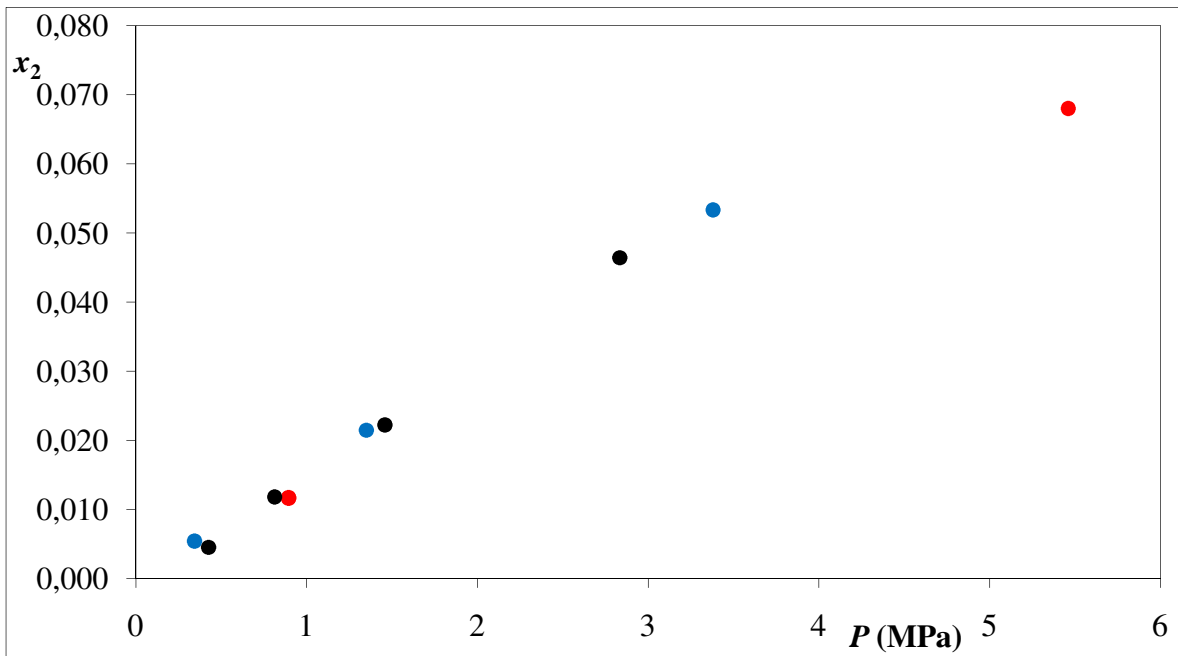


Figura 6.1: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em etilenoglicol com a pressão a 323,15 K: ● Jou et al. ● Zheng et al. ● Este trabalho

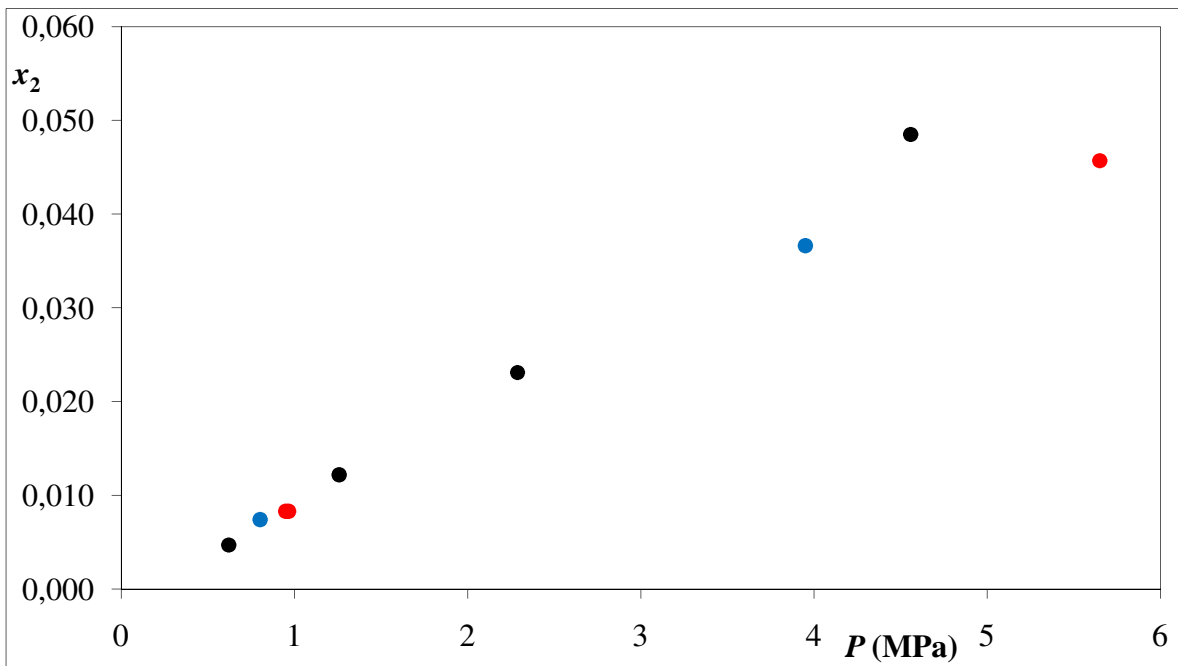


Figura 6.2: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em etilenoglicol com a pressão a 373,15 K: ● Jou et al. ● Zheng et al. ● Este trabalho

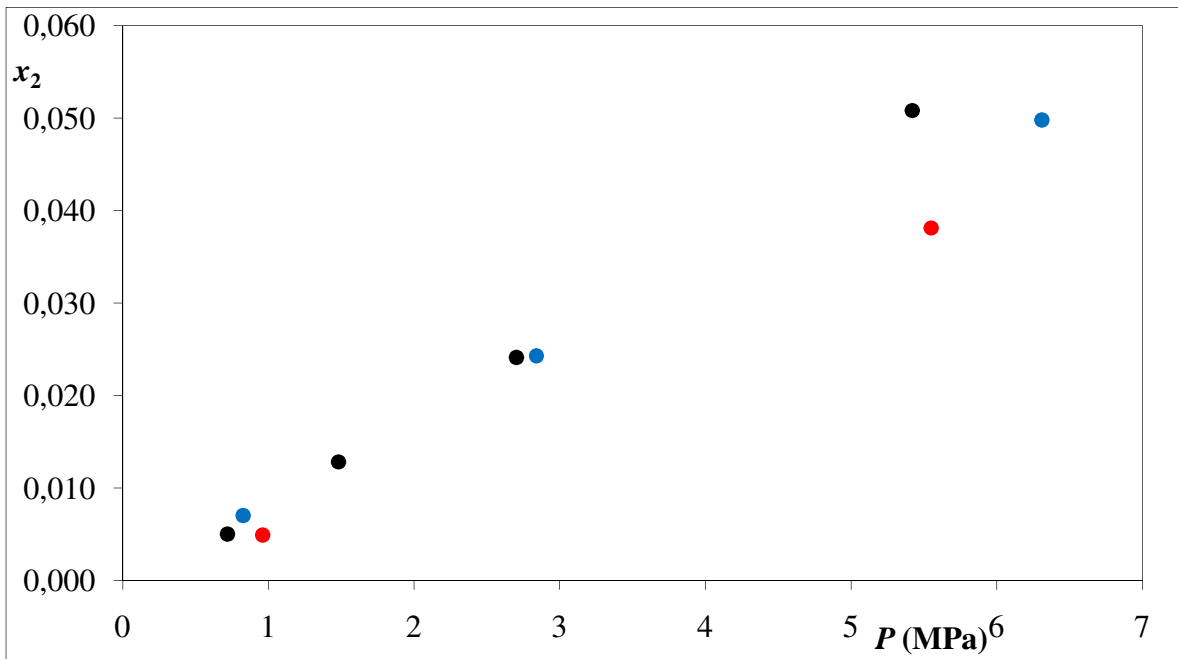


Figura 6.3: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em etilenoglicol com a pressão a 398,15 K: ● Jou et al. ● Zheng et al. ● Este trabalho

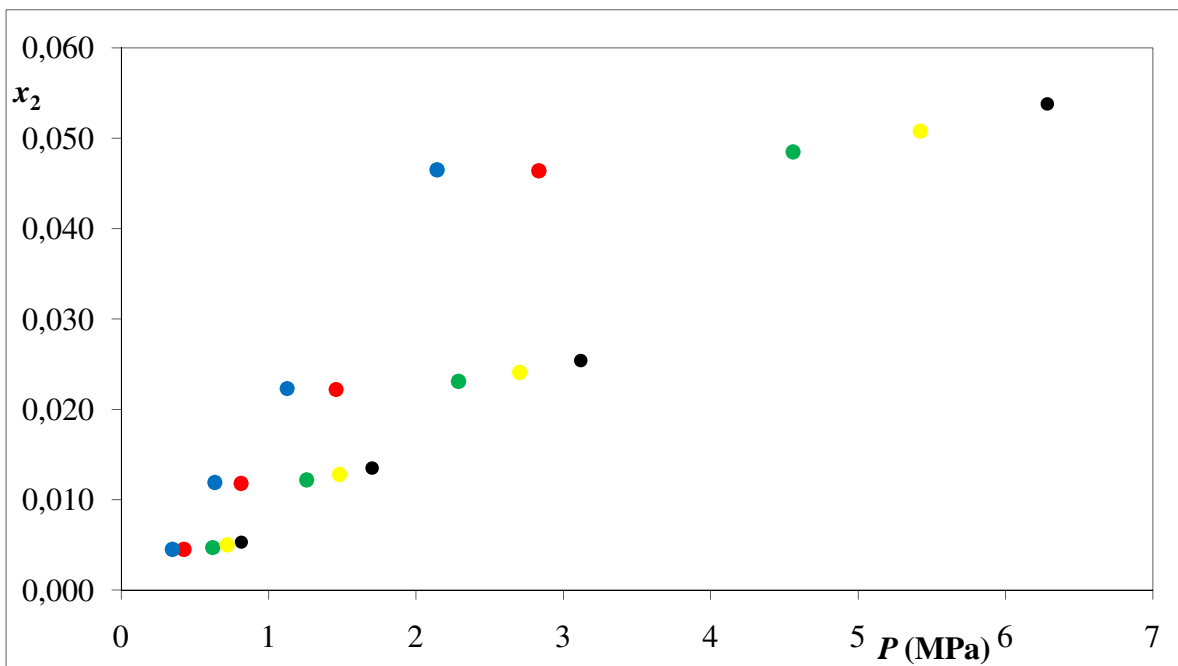


Figura 6.4: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em etilenoglicol com a pressão às temperaturas de: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

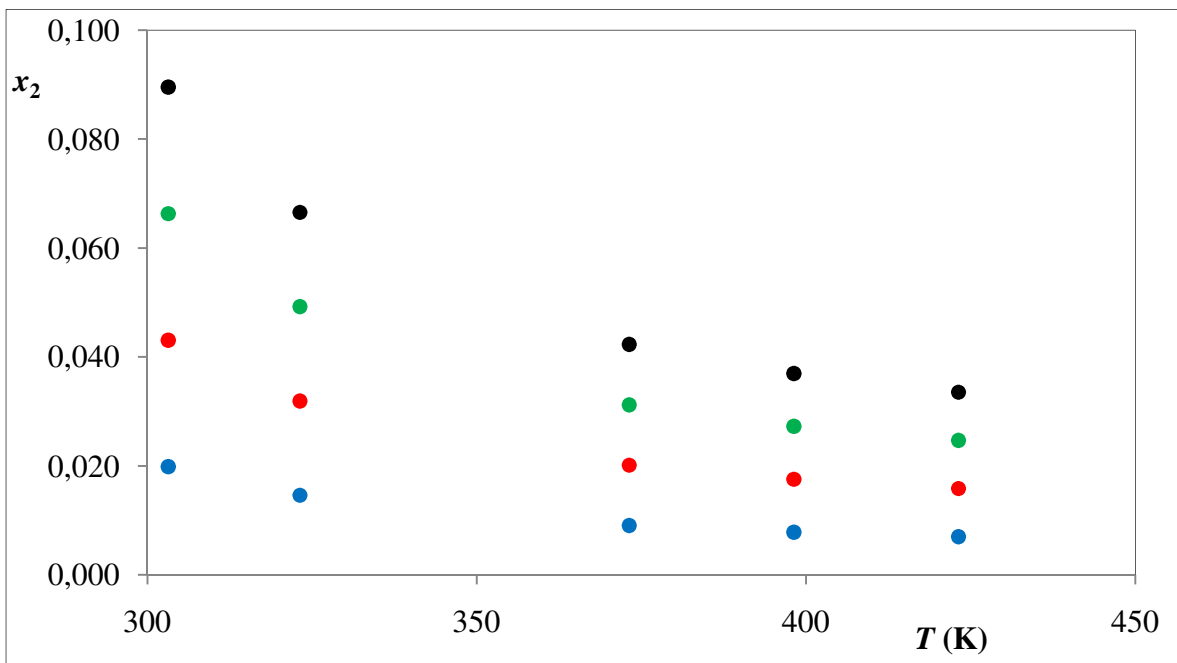


Figura 6.5: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em etilenoglicol com a temperatura a diferentes pressões: ● 1 MPa ● 2 MPa ● 3 MPa ● 4 MPa

Na Tabela 6.3 são apresentados os resultados obtidos para as soluções contendo 1,2-propilenoglicol e dióxido de carbono.

Tabela 6.3: Frações molares de soluções contendo 1,2-propilenoglicol (1) e dióxido de carbono (2) para as fases líquida (x_1 e x_2) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (303,15 K)				
0,3621	0,9937	0,0063	0,000156	0,999844
0,6664	0,9816	0,0184	0,000094	0,999906
1,1375	0,9656	0,0344	0,000065	0,999935
1,8597	0,9412	0,0588	0,000052	0,999948
CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (323,15 K)				

Tabela 6.3: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
0,4181	0,9937	0,0063	0,000534	0,999466
0,8124	0,9819	0,0181	0,000308	0,999692
1,3995	0,9662	0,0338	0,000213	0,999787
2,3077	0,9423	0,0577	0,000172	0,999828
	CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (373,15 K)			
0,5581	0,9935	0,0065	0,006489	0,993511
1,1774	0,9819	0,0181	0,003474	0,996526
2,0545	0,9661	0,0339	0,002373	0,997627
3,4277	0,9419	0,0581	0,001887	0,998113
	CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (398,15 K)			
0,6281	0,9932	0,0068	0,017839	0,982161
1,3599	0,9814	0,0186	0,009289	0,990711
2,3820	0,9653	0,0347	0,006284	0,993716
3,9877	0,9404	0,0596	0,004924	0,995076
	CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (423,15 K)			
0,6981	0,9928	0,0072	0,043428	0,956572
1,5424	0,9807	0,0193	0,022092	0,977908
2,7095	0,9640	0,0360	0,014796	0,985204
4,5477	0,9381	0,0619	0,011419	0,988581

A seguir os gráficos ilustram os resultados da solubilidade do dióxido de carbono em 1,2-propilenoglicol, a Figura 6.6 compara os resultados para toda a faixa de temperatura estudada e a Figura 6.7 compara os resultados para algumas pressões escolhidas.

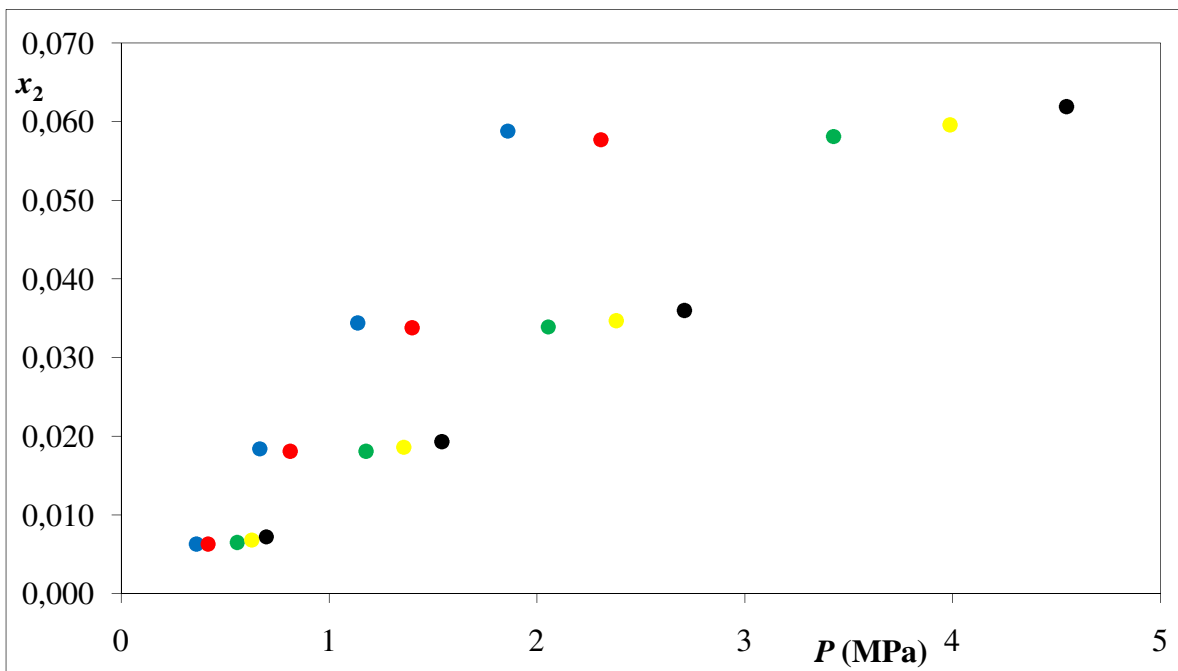


Figura 6.6: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em 1,2-propilenoglicol com a pressão a: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

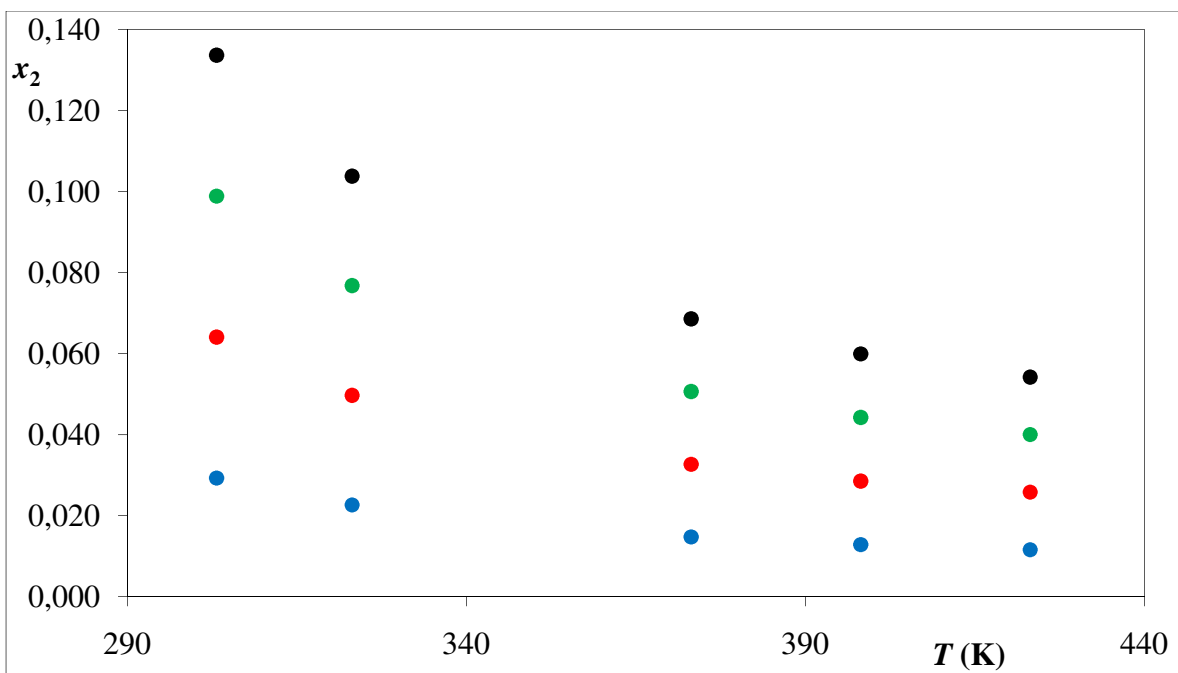


Figura 6.7: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em 1,2-propilenoglicol com a temperatura a diferentes pressões: ● 1 MPa ● 2 MPa ● 3 MPa ● 4 MPa

A Tabela 6.4 apresenta o comportamento da solubilidade do dióxido de carbono em 1,4-butilenoglicol para todas as isotermas estudadas.

Tabela 6.4: Frações molares de soluções contendo 1,4-butilenoglicol (1) e dióxido de carbono (2) para as fases líquida (x_1 e x_2) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (303,15 K)				
0,5791	0,9929	0,0071	0,000022	0,999978
0,9113	0,9849	0,0151	0,000016	0,999984
1,2173	0,9753	0,0247	0,000014	0,999986
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (323,15 K)				
0,7471	0,9943	0,0057	0,000073	0,999927
1,2093	0,9875	0,0125	0,000053	0,999947
1,6413	0,9791	0,0209	0,000045	0,999955
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (373,15 K)				
1,1671	0,9963	0,0037	0,000843	0,999157
1,9543	0,9915	0,0085	0,000607	0,999393
2,7013	0,9850	0,0150	0,000525	0,999475
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (398,15 K)				
1,3771	0,9967	0,0023	0,002287	0,997713
2,3268	0,9924	0,0076	0,001633	0,998367
3,2313	0,9863	0,0137	0,001406	0,998594
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (423,15 K)				
1,5871	0,9968	0,0032	0,005515	0,994485
2,6993	0,9926	0,0074	0,003897	0,996103
3,7613	0,9867	0,0133	0,003330	0,996670

A Figura 6.8 mostra o comportamento da solubilidade do dióxido de carbono em 1,4-butilenoglicol para todas as temperaturas estudadas.

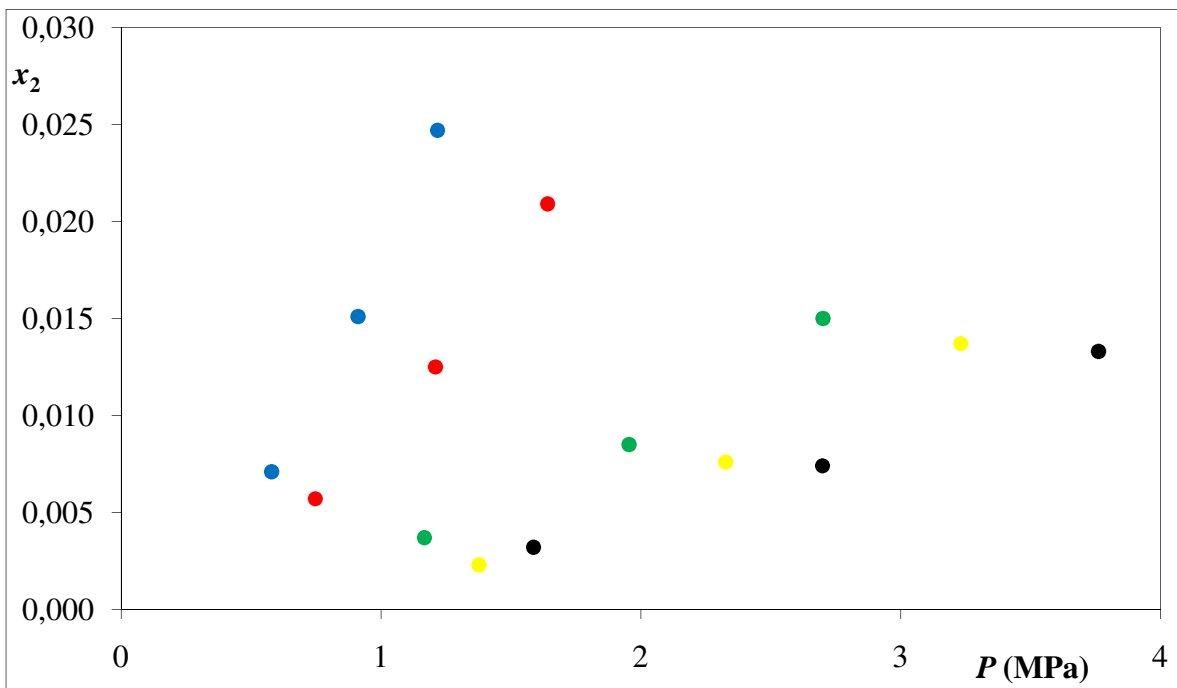


Figura 6.8: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em 1,4-butilenoglicol com a pressão a: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

6.1.2 Soluções contendo metano e glicóis

A Tabela 6.5 mostra os dados de solubilidade para as soluções formadas por metano e etilenoglicol. As Figuras 6.9 a 6.11 comparam os resultados obtidos com valores disponíveis na literatura de **Jou et al. (1994)** e **Zheng et al. (1999)**. A Figura 6.12 visualiza os resultados de solubilidade para todas as isotermas estudadas e a Figura 6.13 apresenta os valores obtidos a diferentes pressões.

Tabela 6.5: Frações molares de soluções contendo etilenoglicol (1) e metano (2) para as fases líquida (x_1 e x_2) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (303,15 K)				
1,3674	0,9985	0,0015	0,000032	0,999968

Tabela 6.5: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
2,8614	0,9965	0,0035	0,000027	0,999973
4,2440	0,9940	0,0060	0,000032	0,999968
5,7772	0,9916	0,0084	0,000043	0,999957
7,7024	0,9881	0,0119	0,000070	0,999930
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (323,15 K)				
1,4894	0,9982	0,0018	0,000123	0,999877
3,1514	0,9958	0,0042	0,000101	0,999899
4,7220	0,9932	0,0068	0,000113	0,999887
6,4692	0,9906	0,0094	0,000147	0,999853
8,7064	0,9870	0,0130	0,000226	0,999774
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (373,15 K)				
1,7944	0,9969	0,0031	0,001807	0,998193
3,8764	0,9934	0,0066	0,001329	0,998671
5,9170	0,9897	0,0103	0,001361	0,998639
8,1992	0,9859	0,0141	0,001602	0,998398
11,2164	0,9808	0,0192	0,002192	0,997808
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (398,15 K)				
1,9469	0,9962	0,0038	0,005234	0,994766
4,2389	0,9918	0,0082	0,003682	0,996318
6,5145	0,9873	0,0127	0,003628	0,996372
9,0642	0,9825	0,0175	0,004105	0,995895
12,4714	0,9763	0,0237	0,005347	0,994653
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (423,15 K)				

Tabela 6.5: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
2,0994	0,9953	0,0047	0,013192	0,986808
4,6014	0,9899	0,0101	0,008936	0,991064
7,1120	0,9844	0,0156	0,008520	0,991480
9,9292	0,9785	0,0215	0,009322	0,990678
13,7264	0,9709	0,0291	0,011728	0,988272

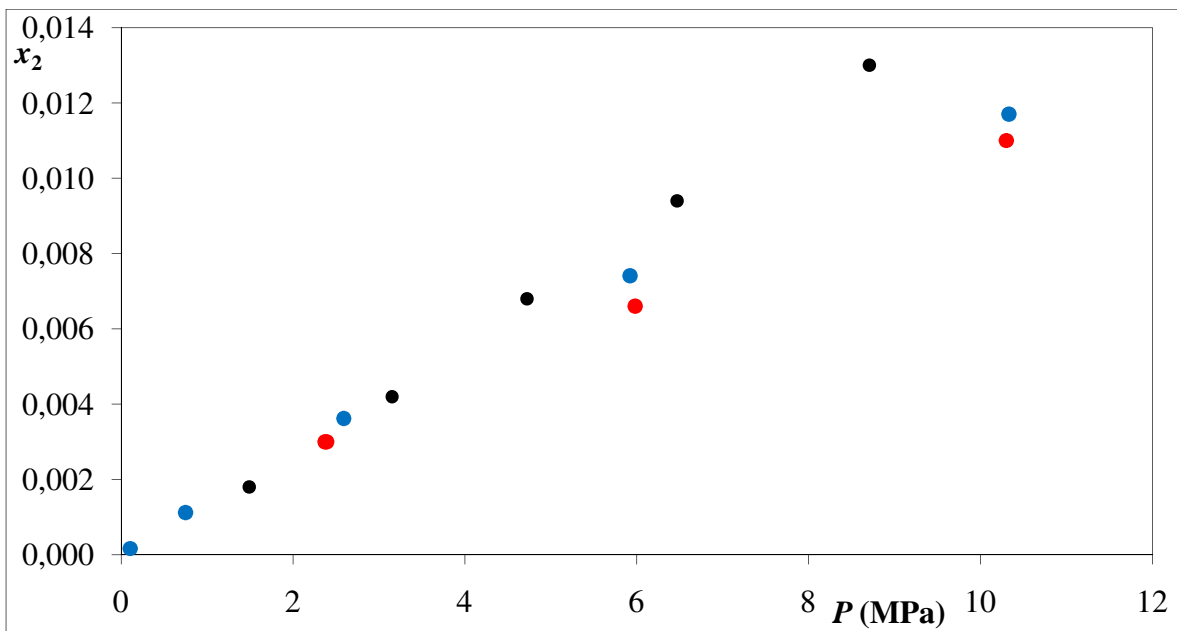


Figura 6.9: Dependência da solubilidade do metano em etilenoglicol com a pressão a 323,15 K: ● Jou et al. ● Zheng et al. ● Este trabalho

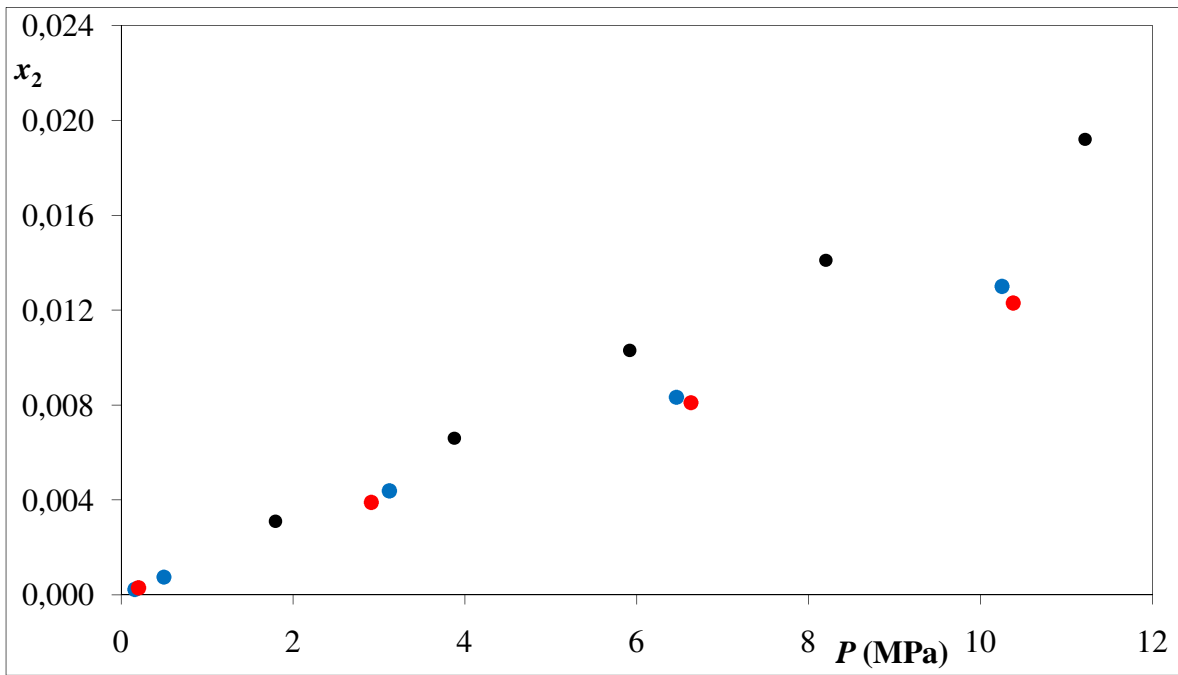


Figura 6.10: Dependência da solubilidade do metano em etilenoglicol com a pressão a 373,15 K: ● Jou et al. ● Zheng et al. ● Este trabalho

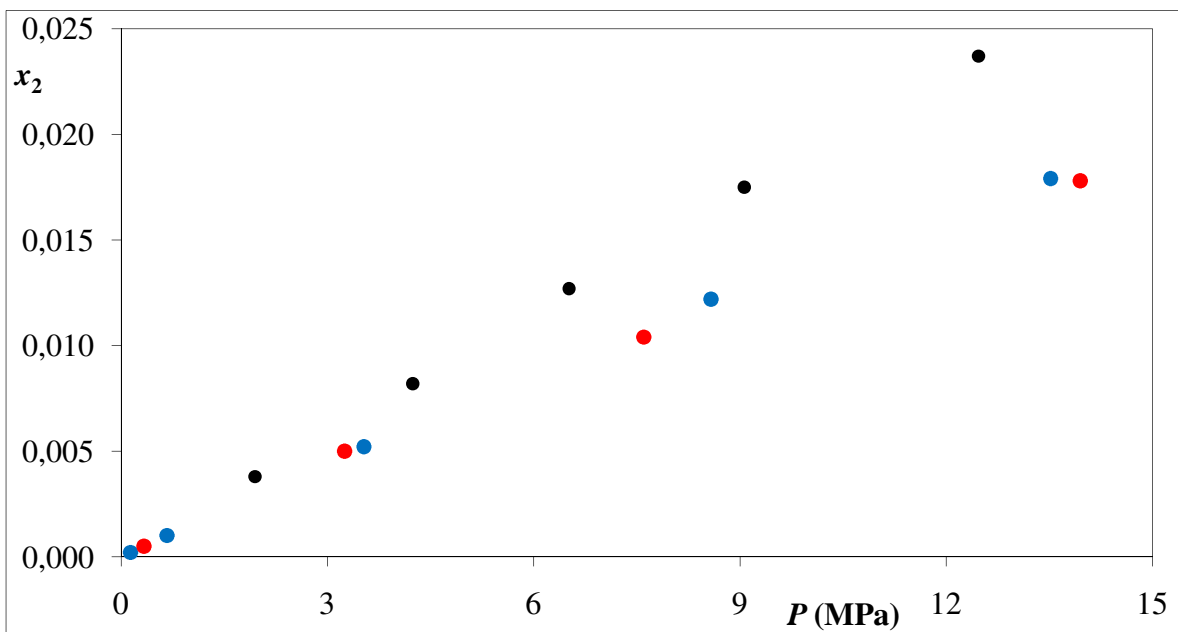


Figura 6.11: Dependência da solubilidade do metano em etilenoglicol com a pressão a 398,15 K: ● Jou et al. ● Zheng et al. ● Este trabalho

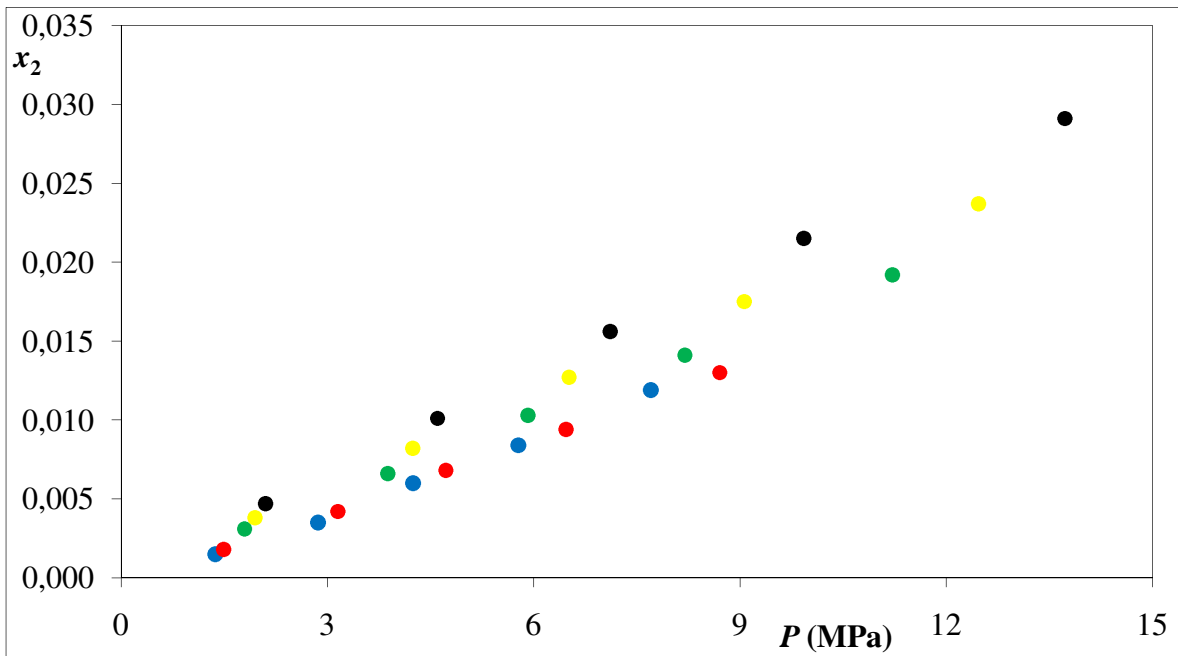


Figura 6.12: Dependência da solubilidade do metano em etilenoglicol com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

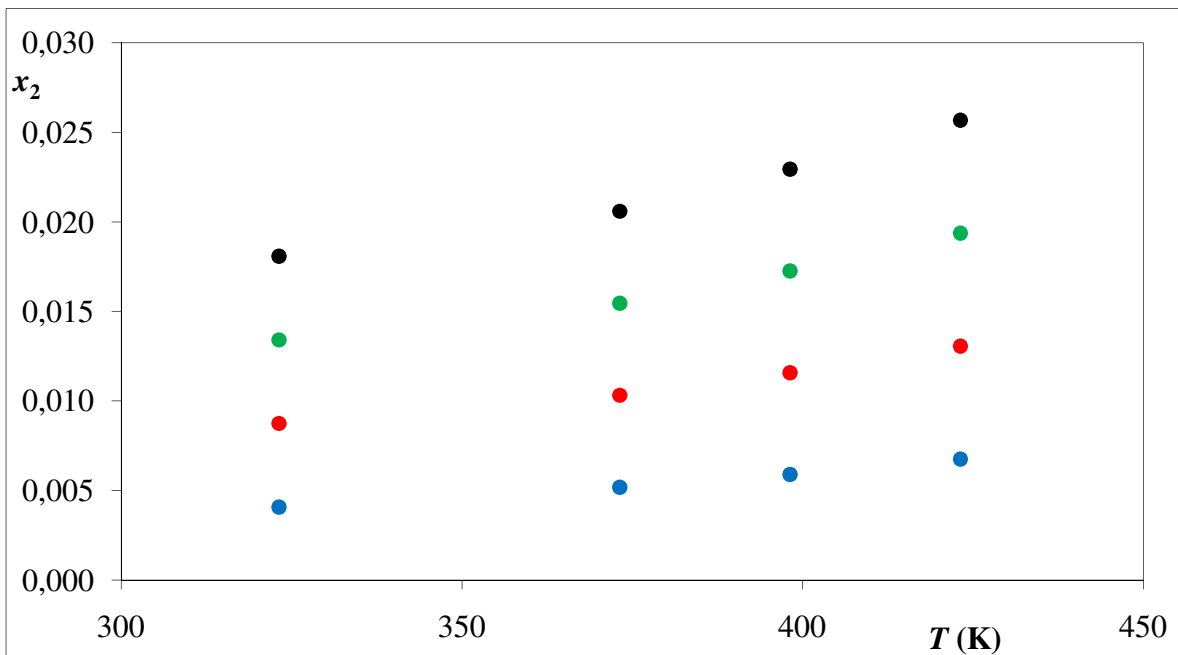


Figura 6.13: Dependência da solubilidade do metano em etilenoglicol com a temperatura a diferentes pressões: ● 3 MPa ● 6 MPa ● 9 MPa ● 12 MPa

A Tabela 6.6 apresenta a solubilidade do metano em 1,2-propilenoglicol enquanto que a Figura 6.14 mostra o comportamento da solubilidade para as temperaturas estudadas e a Figura 6.15 mostra os resultados da solubilidade para quatro isóbaras selecionadas.

Tabela 6.6: Frações molares de soluções contendo 1,2-propilenoglicol (1) e metano (2) para as fases líquida (x_1 e x_2) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (303,15 K)				
0,9537	0,9982	0,0018	0,000078	0,999922
2,1803	0,9959	0,0041	0,000058	0,999942
3,6747	0,9934	0,0066	0,000067	0,999933
5,1953	0,9904	0,0096	0,000092	0,999908
6,9089	0,9868	0,0132	0,000149	0,999851
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (323,15 K)				
1,0437	0,9979	0,0021	0,000275	0,999725
2,3983	0,9952	0,0048	0,000196	0,999804
4,0607	0,9922	0,0078	0,000213	0,999787
5,7893	0,9888	0,0112	0,000281	0,999719
7,7729	0,9850	0,0150	0,000429	0,999571
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (373,15 K)				
1,2687	0,9967	0,0033	0,003490	0,996510
2,9433	0,9926	0,0074	0,002270	0,997730
5,0257	0,9876	0,0124	0,002204	0,997796
7,2743	0,9824	0,0176	0,002604	0,997396

Tabela 6.6: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
9,9329	0,9766	0,0234	0,003541	0,996459
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (398,15 K)				
1,3812	0,9960	0,0040	0,009723	0,990277
3,2158	0,9908	0,0092	0,006092	0,993908
5,5082	0,9846	0,0154	0,005659	0,994341
8,0168	0,9780	0,0220	0,006402	0,993598
11,0129	0,9707	0,0293	0,008349	0,991651
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (423,15 K)				
1,4937	0,9951	0,0049	0,023919	0,976081
3,4883	0,9887	0,0113	0,014529	0,985471
5,9907	0,9810	0,0190	0,013025	0,986975
8,7593	0,9728	0,0272	0,014254	0,985746
12,0929	0,9637	0,0363	0,018102	0,981898

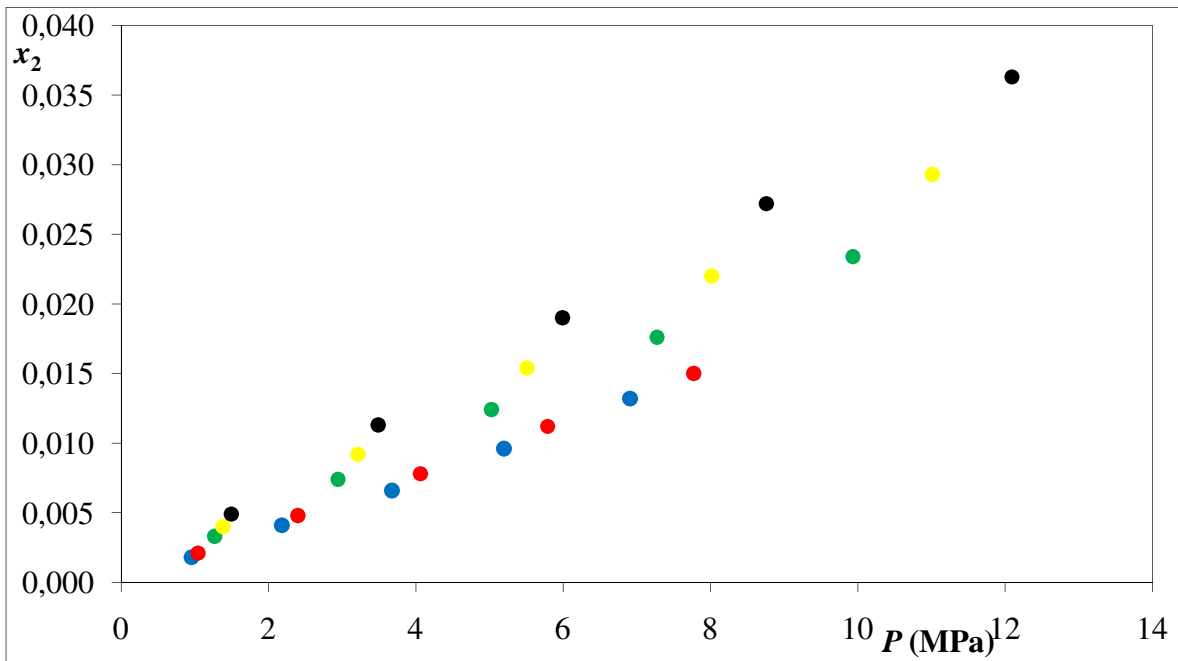


Figura 6.14: Dependência da solubilidade do metano em 1,2-propilenoglicol com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

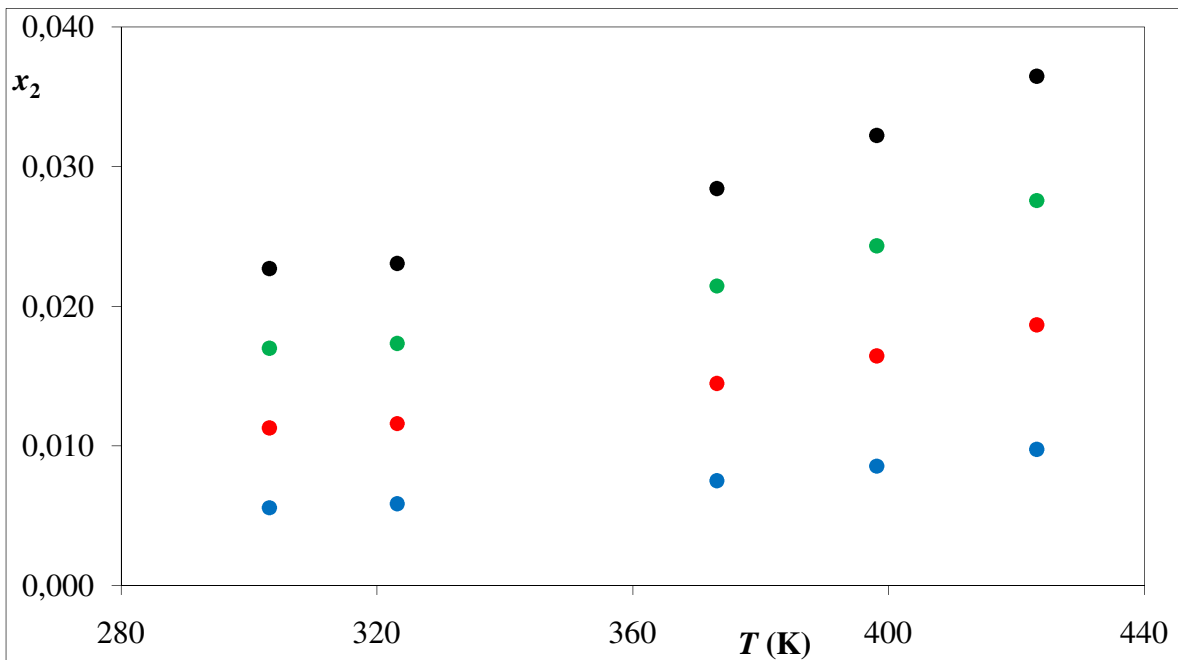


Figura 6.15: Dependência da solubilidade do metano em 1,2-propilenoglicol com a temperatura a diferentes pressões: ● 3 MPa ● 6 MPa ● 9 MPa ● 12 MPa

A Tabela 6.7 apresenta os valores da solubilidade do metano em 1,4-butilenoglicol para todas as temperaturas estudadas.

Tabela 6.7: Frações molares de soluções contendo 1,4-butilenoglicol (1) e metano (2) para as fases líquida (x_1 e x_2) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (303,15 K)				
1,0162	0,9985	0,0015	0,000016	0,999984
2,0940	0,9969	0,0031	0,000013	0,999987
3,5325	0,9947	0,0053	0,000016	0,999984
5,1441	0,9921	0,0079	0,000024	0,999976
5,8590	0,9909	0,0091	0,000029	0,999971
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (323,15 K)				
1,1062	0,9982	0,0018	0,000059	0,999941
2,3320	0,9962	0,0038	0,000046	0,999954
3,9885	0,9936	0,0064	0,000052	0,999948
5,8341	0,9907	0,0093	0,000076	0,999924
6,6910	0,9894	0,0106	0,000093	0,999907
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (373,15 K)				
1,3312	0,9977	0,0023	0,000808	0,999192
2,9270	0,9946	0,0054	0,000567	0,999433
5,1285	0,9903	0,0097	0,000583	0,999417
7,5591	0,9858	0,0142	0,000747	0,999253
8,7710	0,9836	0,0164	0,000877	0,999123

Tabela 6.7: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	y_1	y_2
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (398,15 K)				
1,4437	0,9971	0,0029	0,002320	0,997680
3,2245	0,9930	0,0070	0,001556	0,998444
5,6985	0,9878	0,0122	0,001525	0,998475
8,4216	0,9820	0,0180	0,001856	0,998144
9,8110	0,9790	0,0210	0,002133	0,997867
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (423,15 K)				
1,5562	0,9962	0,0038	0,005858	0,994142
3,5220	0,9915	0,0085	0,003774	0,996226
6,2685	0,9847	0,0153	0,003543	0,996457
9,2841	0,9773	0,0227	0,004125	0,995875
10,8510	0,9730	0,0270	0,004640	0,995360

A Figura 6.16 mostra a dependência dos dados de solubilidade do metano em 1,4-butilenoglicol com a temperatura e a Figura 6.17 mostra o comportamento da solubilidade do metano em 1,4-butilenoglicol para algumas isóbaras.

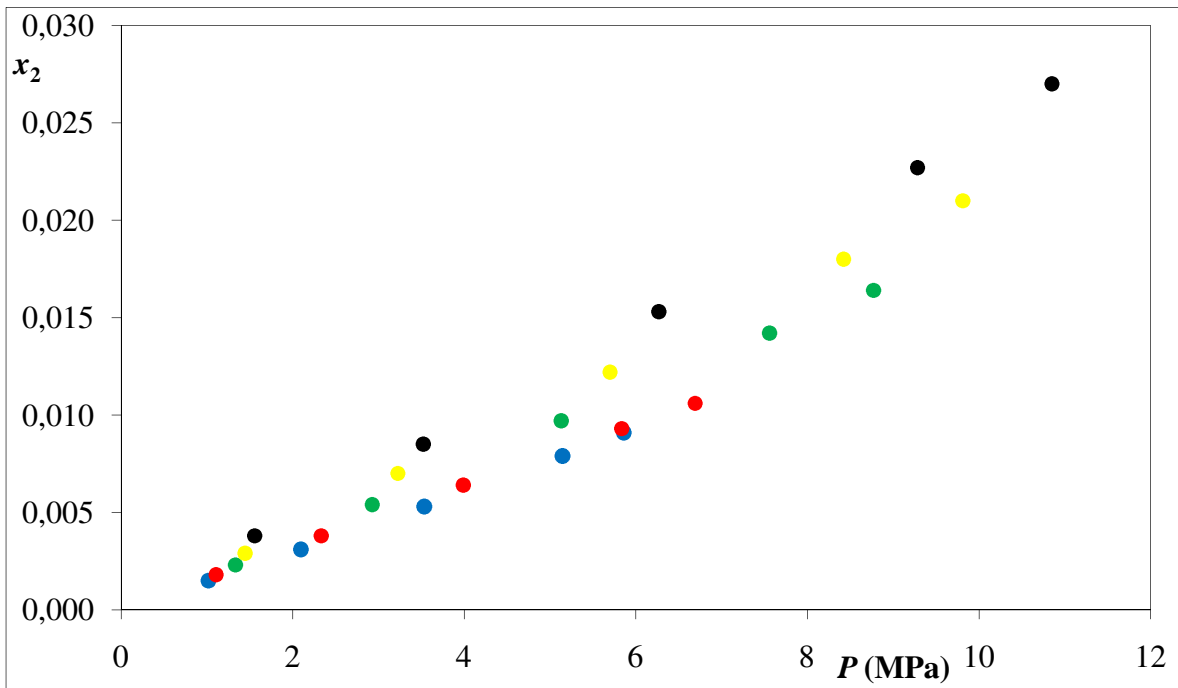


Figura 6.16: Dependência da solubilidade do metano em 1,4-butilenoglicol com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

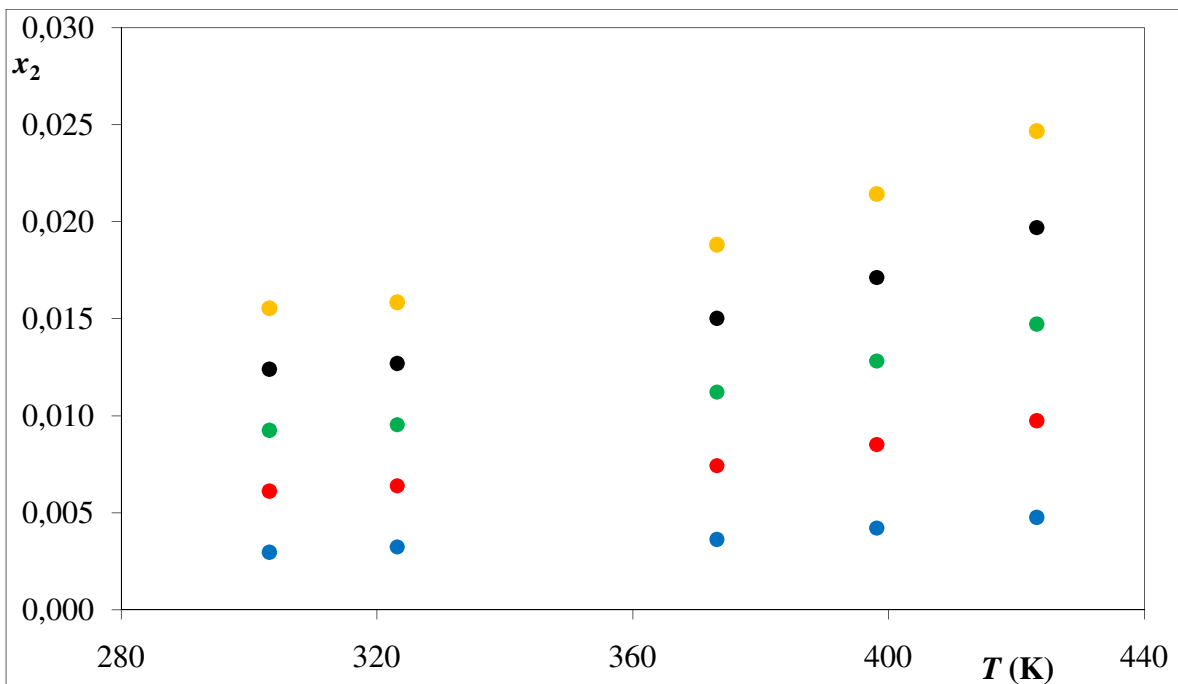


Figura 6.17: Dependência da solubilidade do metano em 1,4-butilenoglicol com a temperatura a diferentes pressões: ● 2 MPa ● 4 MPa ● 6 MPa ● 8 MPa ● 10 MPa

6.1.3 Soluções ternárias com líquido iônico

Até então, foram mostrados resultados experimentais para todas as soluções binárias estudadas. Os resultados que são apresentados nesta seção foram determinados para soluções contendo um terceiro componente, o líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio na concentração $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Na aplicação do método da pressão total para sistemas contendo eletrólito, os cálculos são feitos considerando os sistemas pseudobinários, ou seja, no início as frações molares são determinadas em base livre de eletrólito. Como o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio é um componente iônico na sua forma natural, o mesmo está presente apenas na fase líquida, sendo assim, as frações molares obtidas originalmente para a fase líquida são recalculadas levando em consideração a presença do eletrólito.

6.1.3.1 Soluções contendo dióxido de carbono, glicóis e líquido iônico

A Tabela 6.8 e a Figura 6.18 apresentam resultados para as soluções contendo dióxido de carbono, etilenoglicol e líquido iônico.

Tabela 6.8: Frações molares de soluções contendo etilenoglicol (1) e dióxido de carbono (2) e líquido iônico (3) para as fases líquida (x_1 , x_2 e x_3) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (303,15 \text{ K})$					
0,3661	0,9889	0,0050	0,0061	0,000078	0,999922
0,6818	0,9814	0,0125	0,0061	0,000046	0,999954
1,1203	0,9714	0,0226	0,0060	0,000032	0,999968
1,6026	0,9610	0,0330	0,0060	0,000027	0,999973
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (323,15 \text{ K})$					
0,4381	0,9889	0,0050	0,0061	0,000288	0,999712

Tabela 6.8: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
0,8558	0,9815	0,0124	0,0061	0,000165	0,999835
1,4403	0,9716	0,0224	0,0060	0,000115	0,999885
2,0806	0,9613	0,0327	0,0060	0,000096	0,999904
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (373,15 \text{ K})$					
0,6181	0,9887	0,0052	0,0061	0,003929	0,996071
1,2908	0,9811	0,0128	0,0061	0,002127	0,997873
2,2403	0,9710	0,0230	0,0060	0,001463	0,998537
3,2756	0,9603	0,0337	0,0060	0,001220	0,998780
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (398,15 \text{ K})$					
0,7081	0,9884	0,0055	0,0061	0,011109	0,988891
1,5083	0,9806	0,0133	0,0061	0,005892	0,994108
2,6403	0,9701	0,0239	0,0060	0,004012	0,995988
3,8731	0,9589	0,0351	0,0060	0,003324	0,996676
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (423,15 \text{ K})$					
0,7981	0,9881	0,0058	0,0061	0,027483	0,972517
1,7258	0,9800	0,0140	0,0060	0,014322	0,985678
3,0403	0,9689	0,0251	0,0060	0,009648	0,990352
4,4706	0,9571	0,0370	0,0059	0,007922	0,992078

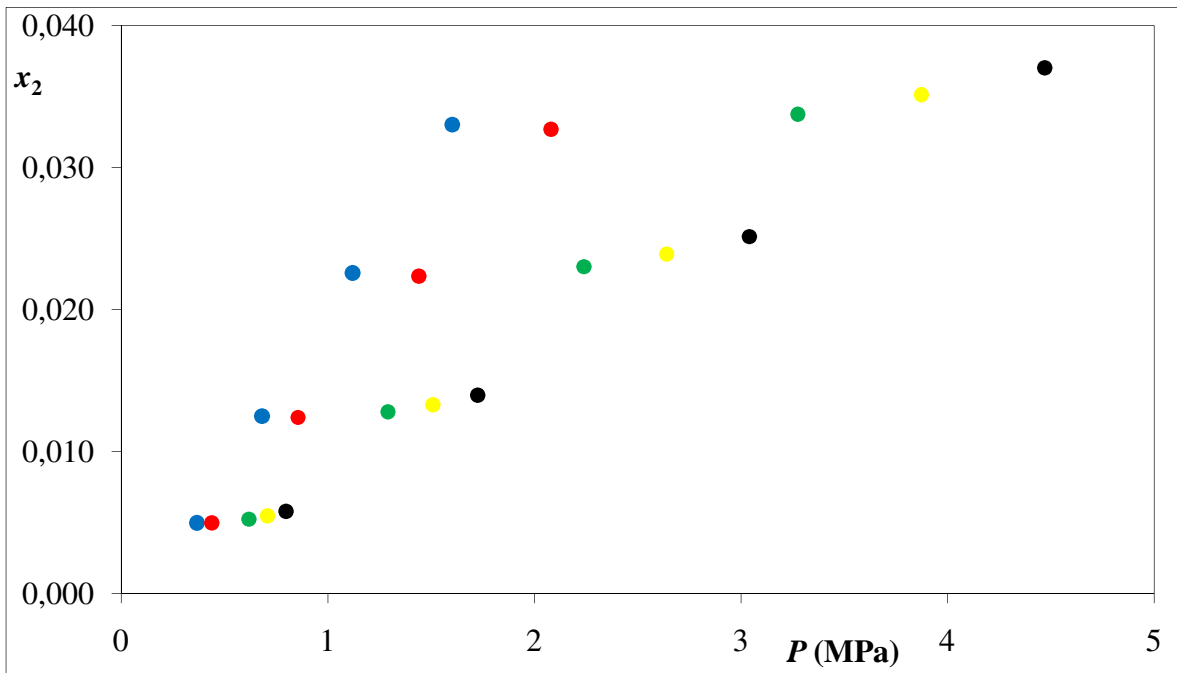


Figura 6.18: Solubilidade do dióxido de carbono em soluções de etilenoglicol contendo líquido iônico com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

Na Tabela 6.9 são apresentados os resultados da solubilidade do dióxido de carbono na solução contendo 1,2-propilenoglicol e líquido iônico e a Figura 6.19 traz o comportamento da solubilidade para as isotermas estudadas.

Tabela 6.9: Frações molares de soluções contendo 1,2-propilenoglicol (1) e dióxido de carbono (2) e líquido iônico (3) para as fases líquida (x_1 , x_2 e x_3) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (303,15 K)					
0,5368	0,9825	0,0100	0,0075	0,000112	0,999888
1,1091	0,9646	0,0281	0,0073	0,000066	0,999934
1,9459	0,9392	0,0537	0,0071	0,000052	0,999948

Tabela 6.9: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
2,8030	0,9099	0,0832	0,0069	0,000051	0,999949
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (323,15 K)					
0,5968	0,9824	0,0101	0,0075	0,000394	0,999606
1,2691	0,9644	0,0283	0,0073	0,000226	0,999774
2,2499	0,9389	0,0540	0,0071	0,000173	0,999827
3,2750	0,9095	0,0836	0,0069	0,000167	0,999833
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (373,15 K)					
0,7468	0,9818	0,0107	0,0075	0,005028	0,994972
1,6691	0,9633	0,0294	0,0073	0,002696	0,997304
3,0099	0,9369	0,0560	0,0071	0,001958	0,998042
4,4550	0,9060	0,0871	0,0069	0,001782	0,998218
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (398,15 K)					
0,8218	0,9813	0,0112	0,0075	0,014053	0,985947
1,8691	0,9624	0,0303	0,0073	0,007322	0,992678
3,3899	0,9351	0,0578	0,0071	0,005188	0,994812
5,0450	0,9032	0,0899	0,0069	0,004594	0,995406
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (423,15 K)					
0,8968	0,9808	0,0117	0,0075	0,034683	0,965317
2,0691	0,9612	0,0315	0,0073	0,017628	0,982372
3,7699	0,9328	0,0601	0,0071	0,012215	0,987785
5,6350	0,8999	0,0933	0,0068	0,010553	0,989447

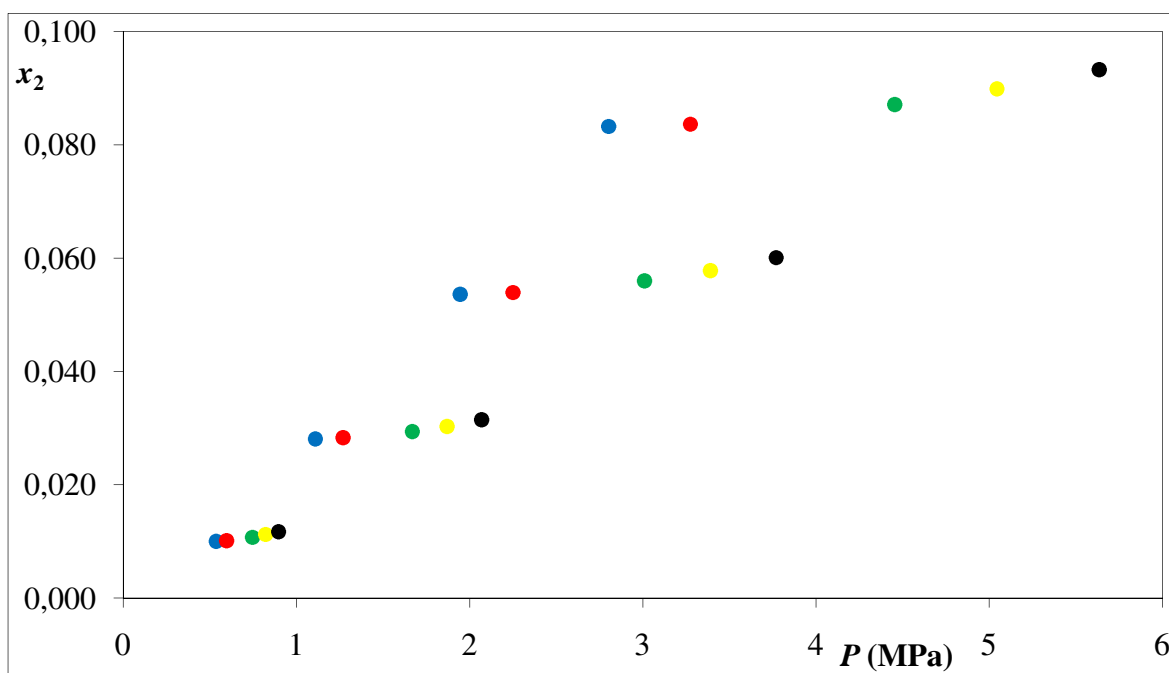


Figura 6.19: Solubilidade do dióxido de carbono em soluções de 1,2-propilenoglicol contendo líquido iônico com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

Dando continuidade a apresentação dos resultados, a Tabela 6.10 mostra o comportamento da solubilidade do dióxido de carbono em soluções contendo 1,4-butilenoglicol e líquido iônico para diferentes temperaturas e a Figura 6.20 mostra a comparação dos resultados obtidos para as cinco isotermas estudadas.

Tabela 6.10: Frações molares de soluções contendo 1,4-butilenoglicol (1) e dióxido de carbono (2) e líquido iônico (3) para as fases líquida (x_1 , x_2 e x_3) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (303,15 K)					
0,3836	0,9848	0,0063	0,0089	0,000031	0,999969

Tabela 6.10: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
0,6804	0,9755	0,0157	0,0088	0,000020	0,999980
1,3060	0,9602	0,0311	0,0087	0,000013	0,999987
1,9815	0,9427	0,0488	0,0085	0,000012	0,999988
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (323,15 \text{ K})$					
0,4696	0,9856	0,0056	0,0089	0,000105	0,999895
0,8664	0,9773	0,0139	0,0088	0,000065	0,999935
1,6760	0,9640	0,0274	0,0087	0,000045	0,999955
2,5775	0,9489	0,0425	0,0086	0,000041	0,999959
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (373,15 \text{ K})$					
0,6846	0,9866	0,0045	0,0089	0,001279	0,998721
1,3314	0,9803	0,0109	0,0088	0,000763	0,999237
2,6010	0,9698	0,0214	0,0087	0,000528	0,999472
4,0675	0,9587	0,0326	0,0086	0,000484	0,999516
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (398,15 \text{ K})$					
0,7921	0,9869	0,0042	0,0089	0,003535	0,996465
1,5639	0,9810	0,0102	0,0088	0,002076	0,997924
3,0635	0,9713	0,0199	0,0088	0,001423	0,998577
4,8125	0,9611	0,0302	0,0087	0,001288	0,998712
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (423,15 \text{ K})$					
0,8996	0,9870	0,0041	0,0089	0,008661	0,991339
1,7964	0,9812	0,0099	0,0088	0,005013	0,994987
3,5260	0,9719	0,0193	0,0088	0,003391	0,996609
5,5575	0,9620	0,0293	0,0087	0,003016	0,996984

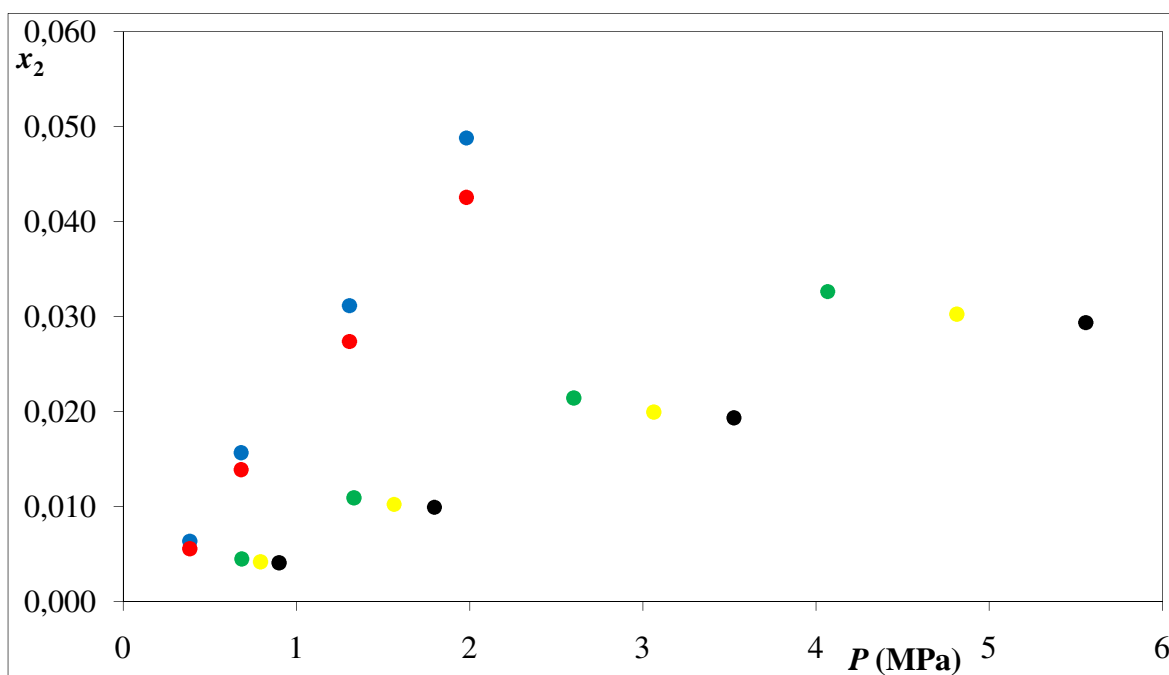


Figura 6.20: Solubilidade do dióxido de carbono em soluções de 1,4-butilenoglicol contendo líquido iônico com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

6.1.3.2 Soluções contendo metano, glicóis e líquido iônico

Na Tabela 6.11 são apresentados os resultados obtidos para as soluções contendo etilenoglicol, metano e brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio.

Tabela 6.11: Frações molares de soluções contendo etilenoglicol (1), metano (2) e líquido iônico (3) para as fases líquida (x_1 , x_2 e x_3) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (303,15 K)					
1,4649	0,9919	0,0019	0,0062	0,000031	0,999969
2,7699	0,9899	0,0040	0,0061	0,000027	0,999973
4,4642	0,9868	0,0071	0,0061	0,000033	0,999967

Tabela 6.11: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
5,8669	0,9835	0,0104	0,0061	0,000044	0,999956
7,5442	0,9802	0,0137	0,0061	0,000067	0,999933
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (323,15 \text{ K})$					
1,6229	0,9916	0,0022	0,0062	0,000118	0,999882
3,0979	0,9893	0,0046	0,0061	0,000100	0,999900
5,0462	0,9860	0,0079	0,0061	0,000118	0,999882
6,6849	0,9826	0,0113	0,0061	0,000152	0,999848
8,6922	0,9793	0,0146	0,0061	0,000225	0,999775
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (373,15 \text{ K})$					
2,0179	0,9903	0,0036	0,0061	0,001689	0,998311
3,9179	0,9869	0,0070	0,0061	0,001326	0,998674
6,5012	0,9822	0,0117	0,0061	0,001405	0,998595
8,7299	0,9776	0,0163	0,0061	0,001681	0,998319
11,5622	0,9732	0,0208	0,0060	0,002278	0,997722
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (398,15 \text{ K})$					
2,2154	0,9895	0,0044	0,0061	0,004836	0,995164
4,3279	0,9853	0,0086	0,0061	0,003665	0,996335
7,2287	0,9794	0,0145	0,0061	0,003715	0,996285
9,7524	0,9740	0,0200	0,0060	0,004295	0,995705
12,9972	0,9684	0,0256	0,0060	0,005599	0,994401
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (423,15 \text{ K})$					
2,4129	0,9885	0,0054	0,0061	0,012066	0,987934
4,7379	0,9833	0,0106	0,0061	0,008864	0,991136

Tabela 6.11: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
7,9562	0,9761	0,0178	0,0061	0,008653	0,991347
10,7749	0,9695	0,0245	0,0060	0,009720	0,990280
14,4322	0,9625	0,0315	0,0060	0,012319	0,987681

O comportamento da solubilidade do metano nas soluções contendo etilenoglicol e líquido iônico em relação à temperatura é ilustrado na Figura 6.21.

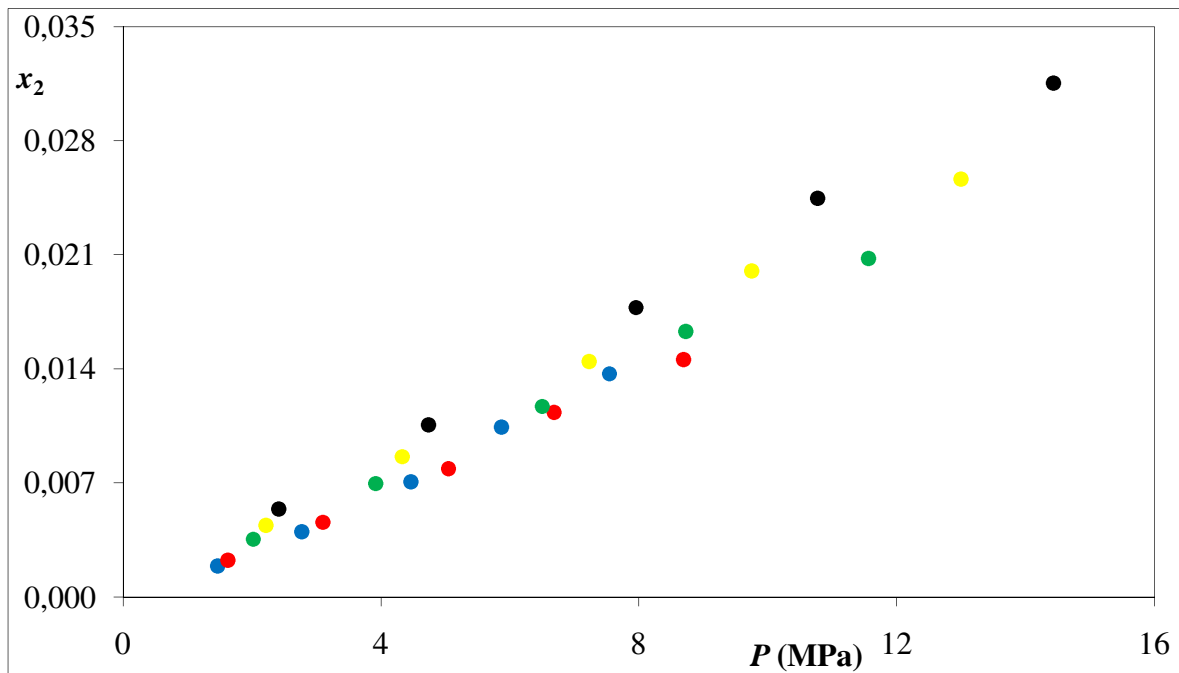


Figura 6.21: Solubilidade do metano em soluções de etilenoglicol contendo líquido iônico com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

A Tabela 6.12 e a Figura 6.22 mostram os resultados da solubilidade do metano nas soluções contendo 1,2-propilenoglicol e brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio.

Tabela 6.12: Frações molares de soluções contendo 1,2-propilenoglicol (1), metano (2) e líquido iônico (3) para as fases líquida (x_1 , x_2 e x_3) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (303,15 K)					
1,0385	0,9922	0,0002	0,0076	0,000075	0,999925
2,2372	0,9900	0,0025	0,0075	0,000058	0,999942
3,5071	0,9867	0,0058	0,0075	0,000065	0,999935
5,0772	0,9839	0,0086	0,0075	0,000090	0,999910
6,4424	0,9797	0,0128	0,0075	0,000129	0,999871
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (323,15 K)					
1,1245	0,9919	0,0006	0,0075	0,000264	0,999736
2,4352	0,9891	0,0034	0,0075	0,000196	0,999804
3,8551	0,9857	0,0068	0,0075	0,000208	0,999792
5,6112	0,9822	0,0103	0,0075	0,000272	0,999728
7,1584	0,9777	0,0149	0,0074	0,000373	0,999627
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (373,15 K)					
1,3395	0,9905	0,0020	0,0075	0,003369	0,996631
2,9302	0,9862	0,0063	0,0075	0,002275	0,997725
4,7251	0,9814	0,0111	0,0075	0,002181	0,997819
6,9462	0,9760	0,0166	0,0074	0,002524	0,997476
8,9484	0,9697	0,0229	0,0074	0,003126	0,996874

Tabela 6.12: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (398,15 K)					
1,4470	0,9897	0,0028	0,0075	0,009421	0,990579
3,1777	0,9845	0,0080	0,0075	0,006123	0,993877
5,1601	0,9787	0,0139	0,0074	0,005638	0,994362
7,6137	0,9719	0,0207	0,0074	0,006228	0,993772
9,8434	0,9645	0,0282	0,0073	0,007438	0,992562
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (423,15 K)					
1,5545	0,9887	0,0038	0,0075	0,023263	0,976737
3,4252	0,9824	0,0101	0,0075	0,014648	0,985352
5,5951	0,9754	0,0172	0,0074	0,013040	0,986960
8,2812	0,9670	0,0256	0,0074	0,013908	0,986092
10,7384	0,9584	0,0343	0,0073	0,016187	0,983813

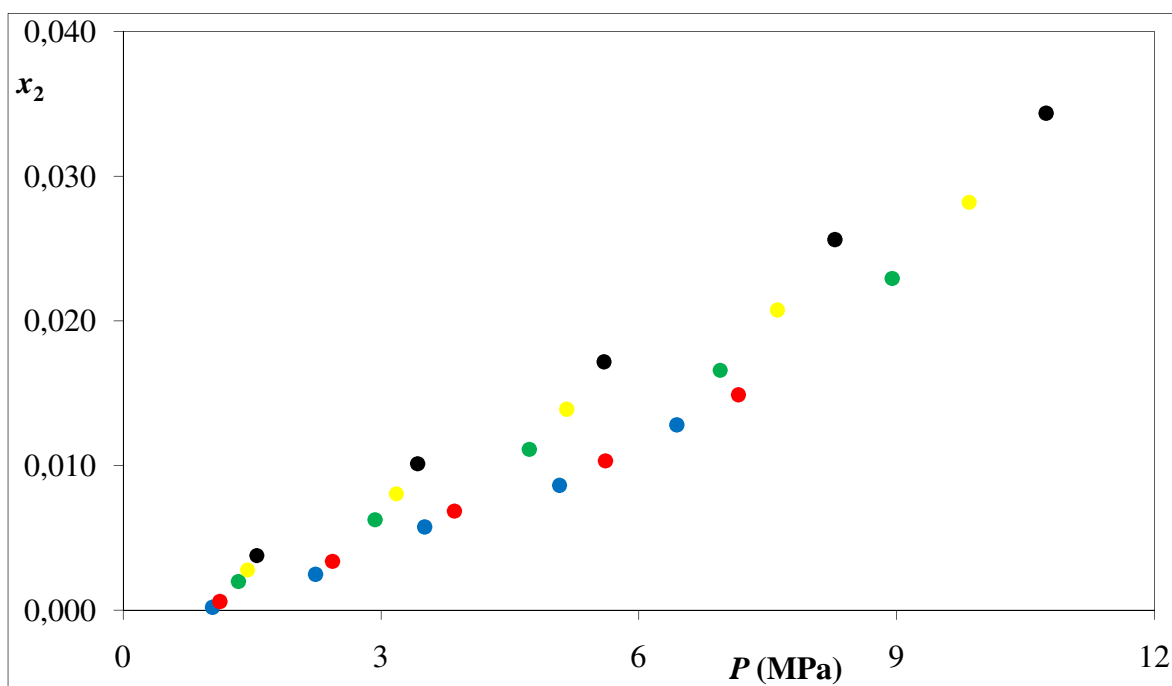


Figura 6.22: Solubilidade do metano em soluções de 1,2-propilenoglicol contendo líquido iônico com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

A Tabela 6.13 mostra os resultados obtidos para a solubilidade do metano em soluções contendo 1,4-butilenoglicol e brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio e a Figura 6.23 ilustra o comportamento da solubilidade do metano para todas as isotermas de interesse.

Tabela 6.13: Frações molares de soluções contendo 1,4-butilenoglicol (1), metano (2) e líquido iônico (3) para as fases líquida (x_1 , x_2 e x_3) e gasosa (y_1 e y_2) em função da pressão para as temperaturas investigadas

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (303,15 K)					
1,3071	0,9895	0,0016	0,0089	0,000014	0,999986
2,4788	0,9874	0,0037	0,0089	0,000013	0,999987

Tabela 6.13: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
4,0169	0,9849	0,0062	0,0089	0,000017	0,999983
5,6454	0,9819	0,0093	0,0088	0,000028	0,999972
6,7263	0,9794	0,0118	0,0088	0,000039	0,999961
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (323,15 \text{ K})$					
1,4351	0,9891	0,0020	0,0089	0,000052	0,999948
2,7588	0,9869	0,0042	0,0089	0,000046	0,999954
4,4689	0,9838	0,0073	0,0089	0,000057	0,999943
6,3494	0,9807	0,0105	0,0088	0,000085	0,999915
7,6263	0,9782	0,0130	0,0088	0,000118	0,999882
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (373,15 \text{ K})$					
1,7551	0,9877	0,0034	0,0089	0,000688	0,999312
3,4588	0,9844	0,0067	0,0089	0,000553	0,999447
5,5989	0,9800	0,0112	0,0088	0,000604	0,999396
8,1094	0,9749	0,0163	0,0088	0,000801	0,999199
9,8763	0,9709	0,0204	0,0087	0,001027	0,998973
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (398,15 \text{ K})$					
1,9151	0,9867	0,0044	0,0089	0,001947	0,998053
3,8088	0,9825	0,0086	0,0089	0,001501	0,998499
6,1639	0,9762	0,0150	0,0088	0,001558	0,998442
8,9894	0,9697	0,0216	0,0087	0,001956	0,998044
11,0013	0,9648	0,0265	0,0087	0,002422	0,997578
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (423,15 \text{ K})$					
2,0751	0,9857	0,0054	0,0089	0,004855	0,995145

Tabela 6.13: Continuação

P (MPa)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
4,1588	0,9802	0,0110	0,0088	0,003602	0,996398
6,7289	0,9719	0,0193	0,0088	0,003580	0,996420
9,8694	0,9612	0,0301	0,0087	0,004273	0,995727
12,1263	0,9539	0,0375	0,0086	0,005125	0,994875

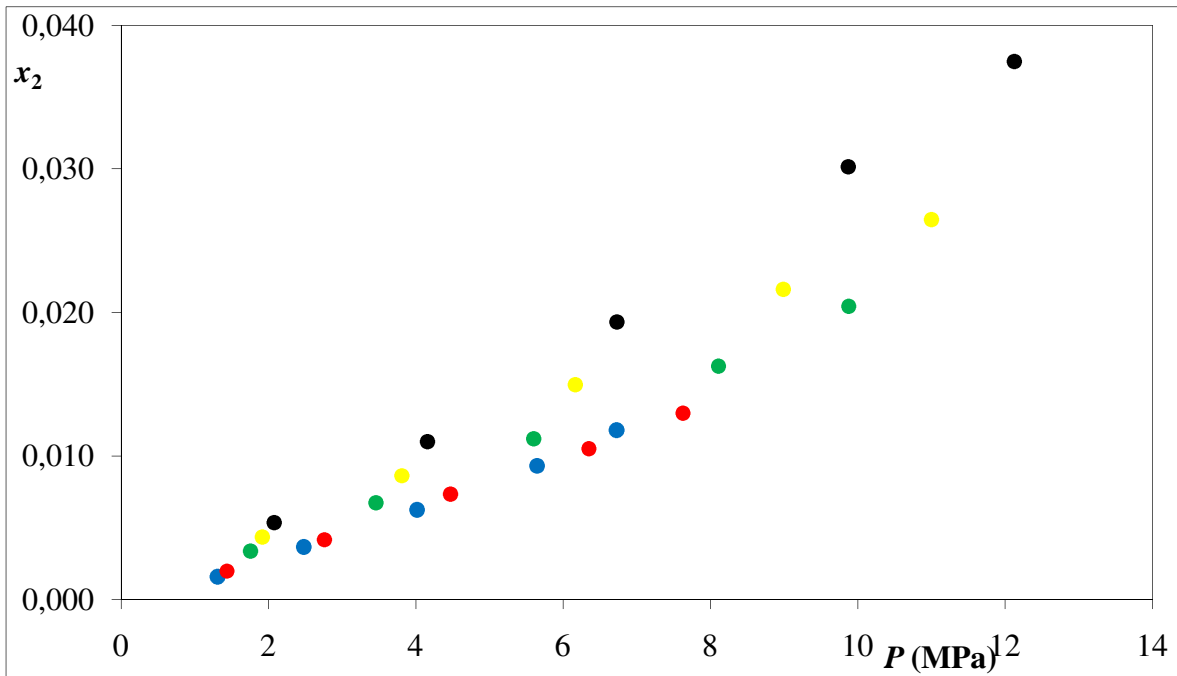


Figura 6.23: Solubilidade do metano em soluções de 1,4-butilenoglicol contendo líquido iônico com a pressão a diferentes temperaturas: ● 303,15 K ● 323,15 K ● 373,15 K ● 398,15 K ● 423,15 K

6.2 Análise e discussão dos resultados experimentais

Concluída a apresentação dos resultados experimentais da solubilidade do metano e do dióxido de carbono para todas as soluções estudadas, uma discussão é feita enfocando os seguintes aspectos:

- comportamento da solubilidade com a pressão
- comparação com dados da literatura
- comportamento da solubilidade com a temperatura
- comportamento da constante de Henry
- efeito do líquido iônico na solubilidade

6.2.1 Comportamento da solubilidade com a pressão

Conforme pôde ser observado, para todas as soluções investigadas e para toda a faixa de temperatura estudada, a solubilidade do metano e do dióxido de carbono aumentam com o aumento da pressão.

O comportamento da solubilidade do gás com a pressão pode ser analisada pela relação termodinâmica apresentada no capítulo 3 e discutida por **Prausnitz et al. (1999)**.

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta \bar{v}_2}{RT} \quad (3.16)$$

A Tabela 6.14 apresenta valores da variação do volume parcial molar do soluto na solução, calculados a partir dos dados experimentais para as soluções binárias estudadas na temperatura de 423,15 K.

Tabela 6.14: Variação do volume parcial molar do soluto na solução a 423,15 K

<i>P</i> (MPa)	$\Delta \bar{v}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	<i>P</i> (MPa)	$\Delta \bar{v}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	<i>P</i> (MPa)	$\Delta \bar{v}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)
CO ₂					
HO(CH ₂) ₂ OH		HOCH ₂ CH(CH ₃)OH		HO(CH ₂) ₄ OH	
0,8155	4867,5	0,6981	5791,4	1,5871	3644,9
1,7028	2331,1	1,5424	2621,2	2,6993	2143,1

Tabela 6.14: Continuação

<i>P</i> (MPa)	$\Delta\bar{v}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	<i>P</i> (MPa)	$\Delta\bar{v}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	<i>P</i> (MPa)	$\Delta\bar{v}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)
3,1179	1273,1	2,7095	1492,1	3,7613	1538,0
6,2835	631,7	4,5477	889,0		
CH ₄					
HO(CH ₂) ₂ OH		HOCH ₂ CH(CH ₃)OH		HO(CH ₂) ₄ OH	
2,0994	1632,3	1,4937	2261,1	1,5562	2277,9
4,6014	744,8	3,4883	968,2	3,5220	1006,5
7,1120	481,9	5,9907	563,8	6,2685	565,5
9,9292	345,1	8,7593	385,6	9,2841	381,8
13,7264	249,7	12,0929	279,3	10,8510	326,7

Analisando os resultados calculados para a variação do volume parcial molar do soluto, observa-se que o valor diminui com o aumento da pressão. Esse comportamento apresenta a possibilidade de que os valores de solubilidade encaminham-se para um valor máximo e que após esse valor a solubilidade do gás diminua com o aumento da pressão.

6.2.2 Comparação com dados da literatura

Os resultados da solubilidade do dióxido de carbono e do metano em etilenoglicol foram comparados com dados disponíveis na literatura. A comparação dos resultados é apresentada nas Figuras 6.1 a 6.3 (páginas 67 e 68) para as soluções contendo dióxido de carbono e nas Figuras 6.10 a 6.12 (páginas 76 e 77) para as soluções contendo metano. Observa-se que os resultados obtidos aplicando o método da pressão total tem comportamento semelhante aos dados da literatura porém, constata-se que os dados obtidos neste trabalho tem magnitude maior, principalmente para soluções contendo metano e para pressões mais elevadas. O desvio dos dados apresentados não surpreende pois, em se

tratando de estudos de solubilidade gás-líquido, em que as quantidades determinadas são muito pequenas, é comum encontrar dados discrepantes, principalmente quando as investigações são realizadas em equipamentos diferentes e aplicando métodos distintos. Um ponto importante a ser levantado é que, diferentemente de outras grandezas de soluções, como por exemplo entalpia em excesso, em que a performance dos equipamentos e a precisão dos métodos são testados seguindo sugestão da IUPAC, não existe uma solução que possa ser utilizada como teste para experimentos envolvendo solubilidade de gases em líquidos, sendo assim, a tarefa de comparar resultados de diferentes grupos de pesquisa fica comprometida.

Apesar da não existência de sistemas teste que possibilitem a avaliação do método experimental, os resultados de **Jou et al. (1990 e 1994)** foram correlacionados por um polinômio e os valores de solubilidade foram comparados com os encontrados pelo método da pressão total. Os resultados obtidos e, desvios absoluto e relativo em relação aos dados da literatura são apresentados na Tabela 6.15.

Tabela 6.15: Comparação dos resultados experimentais com dados disponíveis na literatura para soluções contendo dióxido de carbono ou metano e etilenoglicol

<i>P</i> (MPa)	<i>x</i> ₂ (este trabalho)	<i>x</i> ₂ (Jou et al.)	Desvio abs.	Desvio rel. (%)
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (323,15 K)				
0,4255	0,0045	0,0068	0,0023	33,7
0,8128	0,0118	0,0129	0,0011	8,7
1,4579	0,0222	0,0231	0,0009	4,0
2,8335	0,0464	0,0447	0,0017	3,7
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (373,15 K)				
0,6205	0,0047	0,0061	0,0014	22,7
1,2578	0,0122	0,0123	0,0001	1,2
2,2879	0,0231	0,0220	0,0011	4,9
4,5585	0,0485	0,0414	0,0071	17,1

Tabela 6.15: Continuação

<i>P</i> (MPa)	<i>x</i> ₂ (este trabalho)	<i>x</i> ₂ (Jou et al.)	Desvio abs.	Desvio rel. (%)
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (398,15 K)				
0,7180	0,0050	0,0063	0,0013	20,3
1,4803	0,0128	0,0129	0,0001	0,8
2,7029	0,0241	0,0231	0,0010	4,4
5,4210	0,0508	0,0437	0,0071	16,3
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (323,15 K)				
1,4894	0,0018	0,0021	0,0003	14,7
3,1514	0,0042	0,0043	0,0001	1,2
4,7220	0,0068	0,0061	0,0007	10,9
6,4692	0,0094	0,0081	0,0013	16,7
8,7064	0,0130	0,0103	0,0027	26,7
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (373,15 K)				
1,7944	0,0031	0,0025	0,0006	23,4
3,8764	0,0066	0,0053	0,0013	25,5
5,9170	0,0103	0,0078	0,0025	31,6
8,1992	0,0141	0,0106	0,0035	33,5
11,2164	0,0192	0,0139	0,0053	37,6
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (398,15 K)				
1,9469	0,0038	0,0030	0,0008	28,4
4,2389	0,0082	0,0063	0,0019	29,9
6,5145	0,0127	0,0094	0,0033	34,4
9,0642	0,0175	0,0127	0,0048	37,4
12,4714	0,0237	0,0168	0,0069	41,4

A incerteza dos resultados experimentais da composição do gás na fase líquida, para todas as soluções estudadas, foi estimada como um valor médio de $\pm 1\%$ do valor calculado. A determinação da incerteza foi feita avaliando a influência das incertezas de volume, temperatura e pressão nos valores de solubilidade calculados.

6.2.3 Comportamento da solubilidade com a temperatura

Todas as soluções estudadas contendo dióxido de carbono apresentaram uma diminuição da solubilidade do gás com o aumento da temperatura, e todas as soluções contendo metano mostraram um aumento da solubilidade do gás com o aumento da temperatura. Segundo **Prausnitz et al. (1999)** quando a solubilidade do gás é pequena, existe um incremento com o aumento da temperatura, e quando a solubilidade é alta, existe uma diminuição com o aumento da temperatura. Apesar de essa observação ser constatada nas soluções deste trabalho, o dióxido de carbono mostrou ser mais solúvel que o metano nos glicóis estudados, uma abordagem pode ser realizada em termos das energias das interações soluto-solvente durante o processo de solubilização. Com a solubilidade do gás diminuindo com o aumento da temperatura, sugere-se a predominância de um efeito exotérmico na interação e, caso contrário, com a solubilidade do gás aumentando com o aumento da temperatura sugere a predominância de um efeito endotérmico na interação. A fim de evidenciar essa dependência com a temperatura, foi aplicada uma abordagem conforme sugerido por **Prausnitz et al. (1999)**. De acordo com os pesquisadores, para um gás em equilíbrio com um líquido em que o solvente é pouco volátil e a composição do soluto na fase líquida pequena, o efeito da temperatura na solubilidade pode ser relacionado à variação da entalpia parcial molar do soluto $\Delta\bar{h}_2$ e à variação de entropia parcial molar do soluto $\Delta\bar{s}_2$ na solução pelas seguintes relações termodinâmicas:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial 1/T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{h}_2}{R} \quad (6.1)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T}\right)_P = \frac{\Delta\bar{s}_2}{R} \quad (6.2)$$

Após rearranjar as expressões acima, uma forma mais conveniente de relacionar o efeito da temperatura na solubilidade é dado por:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{h}_2}{RT^2} \quad (6.3)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{s}_2}{RT} \quad (6.4)$$

Seguindo as relações termodinâmicas como apresentadas pelas equações (6.3) e (6.4), foram calculados valores de entalpia e entropia parcial molar do soluto na solução, a partir dos dados de solubilidade, para algumas soluções binárias estudadas e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.16 abaixo.

Tabela 6.16: Variação da entalpia e entropia parcial molar do soluto em todas as soluções binárias estudadas

T (K)	$\Delta \bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta \bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	$\Delta \bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta \bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
CO₂ + HO(CH₂)₂OH					
<u>1 MPa</u>			<u>2 MPa</u>		
303,15	-13,1	-40,5	303,15	-12,9	-39,7
323,15	-11,4	-34,8	323,15	-11,1	-33,9
373,15	-8,0	-22,1	373,15	-7,6	-21,0
398,15	-6,6	-16,3	398,15	-6,1	-15,1
423,15	-5,4	-10,9	423,15	-4,8	-9,6
<u>3 MPa</u>			<u>4 MPa</u>		
303,15	-12,8	-39,4	303,15	-12,8	-39,3
323,15	-11,0	-33,7	323,15	-11,0	-33,5

Tabela 6.16: Continuação

T (K)	$\Delta\bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	$\Delta\bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
373,15	-7,4	-20,6	373,15	-7,4	-20,5
398,15	-6,0	-14,8	398,15	-5,9	-14,6
423,15	-4,7	-9,3	423,15	-4,6	-9,1
CO₂ + HOCH₂CH(CH₃)OH					
<u>1 MPa</u>			<u>2 MPa</u>		
303,15	-9,7	-32,0	303,15	-9,5	-31,3
323,15	-9,5	-29,6	323,15	-9,4	-29,0
373,15	-7,8	-21,0	373,15	-7,7	-20,6
398,15	-6,1	-15,4	398,15	-6,0	-15,1
423,15	-3,8	-9,0	423,15	-3,7	-8,8
<u>3 MPa</u>			<u>4 MPa</u>		
303,15	-9,4	-31,1	303,15	-9,4	-31,1
323,15	-9,3	-28,8	323,15	-9,3	-28,7
373,15	-7,6	-20,5	373,15	-7,6	-20,4
398,15	-6,0	-15,1	398,15	-6,0	-15,0
423,15	-3,7	-8,8	423,15	-3,7	-8,8
CH₄ + HO(CH₂)₂OH					
<u>3 MPa</u>			<u>6 MPa</u>		
323,15	3,6	11,9	323,15	1,7	6,6
373,15	6,0	15,8	373,15	5,0	12,8
398,15	7,0	17,6	398,15	6,3	15,6
423,15	7,9	19,3	423,15	7,4	18,3
<u>9 MPa</u>			<u>12 MPa</u>		

Tabela 6.16: Continuação

T (K)	$\Delta\bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	$\Delta\bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
323,15	1,2	4,9	323,15	0,9	4,1
373,15	4,6	11,8	373,15	4,4	11,3
398,15	6,0	14,9	398,15	5,9	14,6
423,15	7,2	17,9	423,15	7,1	17,7
CH₄ + HOCH₂CH(CH₃)OH					
<u>3 MPa</u>			<u>6 MPa</u>		
303,15	2,8	9,2	303,15	2,1	6,8
323,15	3,5	10,8	323,15	2,8	8,7
373,15	5,8	15,4	373,15	5,4	14,4
398,15	7,2	18,1	398,15	7,0	17,6
423,15	8,8	20,9	423,15	9,0	21,2
<u>9 MPa</u>			<u>12 MPa</u>		
303,15	1,8	6,0	303,15	1,7	5,5
323,15	2,6	8,0	323,15	2,5	7,6
373,15	5,2	14,0	373,15	5,1	13,8
398,15	6,9	17,5	398,15	6,9	17,4
423,15	9,0	21,2	423,15	9,0	21,3
CH₄ + HO(CH₂)₄OH					
<u>2 MPa</u>			<u>4 MPa</u>		
303,15	1,4	4,5	303,15	1,1	3,6
323,15	2,1	6,6	323,15	2,0	6,1
373,15	4,8	12,8	373,15	5,0	13,3
398,15	6,6	16,5	398,15	7,0	17,6

Tabela 6.16: Continuação

T (K)	$\Delta\bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T (K)	$\Delta\bar{h}_2$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\bar{s}_2$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
423,15	8,7	20,4	423,15	9,4	22,3
	<u>6 MPa</u>			<u>8 MPa</u>	
303,15	1,0	3,3	303,15	1,0	3,2
323,15	1,9	5,9	323,15	1,9	5,8
373,15	5,0	13,5	373,15	5,1	13,6
398,15	7,1	17,9	398,15	7,2	18,1
423,15	9,7	22,9	423,15	9,8	23,2

Como pôde ser observado na Tabela 6.16, as relações termodinâmicas utilizadas estão em concordância com o observado experimentalmente. O processo de dissolução do metano nos glicóis estudados é acompanhado de efeitos entálpicos e entrópicos positivos indicando um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. O processo de dissolução do dióxido de carbono é acompanhado por efeitos entálpicos e entrópicos negativos indicando uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura.

Observa-se que os valores de variação de entalpia e de entropia para a solução contendo metano diminuem com a diminuição da temperatura, esses resultados apresentam a possibilidade de que o comportamento da solubilidade com a temperatura pode passar por um ponto de mínimo a temperaturas mais baixas e após essa, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. Para as soluções contendo dióxido de carbono, observa-se que os valores de variação de entalpia e de entropia para as soluções assumem valores menos negativos com o aumento da temperatura indicando a possibilidade de que os valores de solubilidade encaminham-se para um ponto de mínimo e que, após esse, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.

6.2.4 Comportamento da constante de Henry

Conforme comentado no capítulo 3 desta tese, a constante de Henry não traz informações quantitativas a respeito da solubilidade de um gás em um líquido. As informações que temos analisando a constante de Henry são referentes a aspectos qualitativos, por exemplo, é possível saber qual gás é mais solúvel em um determinado líquido, a uma determinada condição de temperatura e pressão, apenas analisando o valor da constante de Henry. Gases pouco solúveis apresentam uma constante de Henry de elevada magnitude e gases bastante solúveis apresentam uma constante de Henry de baixa magnitude. Outro aspecto que pode ser avaliado analisando a constante de Henry é o comportamento da solubilidade com a temperatura, se a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, a constante de Henry diminui com o aumento da temperatura e, em contrapartida, se a solubilidade diminui com o aumento da temperatura, a constante de Henry irá aumentar com o aumento da temperatura.

Constatou-se experimentalmente que, para as condições estudadas, o dióxido de carbono é mais solúvel que o metano nos glicóis investigados; essa constatação está em concordância com os resultados obtidos da constante de Henry. Os valores da constante de Henry dos gases investigados, na pressão de saturação do solvente, para as soluções binárias investigadas são apresentados na Tabela 6.17 com incerteza de $\pm 3\%$. Como é observado, os valores para soluções contendo dióxido de carbono são menores que para soluções contendo metano.

Em relação ao comportamento da solubilidade com a temperatura, os resultados obtidos para a constante de Henry também estão de acordo com o esperado. A solubilidade do dióxido de carbono mostrou ser decrescente com o aumento da temperatura, e a constante de Henry do dióxido de carbono apresentou valores crescentes com o aumento da temperatura. Para o metano, os resultados mostraram que a solubilidade do gás aumenta com o aumento da temperatura, no intervalo estudado, e a constante de Henry diminui com o aumento da temperatura.

Tabela 6.17: Constante de Henry do soluto no solvente na pressão de saturação do solvente para todas as temperaturas estudadas

T (K)	$H_{2,1}(P_1^{sat})$ (MPa)	T (K)	$H_{2,1}(P_1^{sat})$ (MPa)	T (K)	$H_{2,1}(P_1^{sat})$ (MPa)
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH		CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH		CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH	
303,15	79	303,15	50	303,15	131
323,15	83	323,15	53	323,15	151
373,15	92	373,15	58	373,15	203
398,15	96	398,15	60	398,15	225
423,15	99	423,15	62	423,15	249
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH		CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH		CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH	
303,15	969	303,15	544	303,15	691
323,15	818	323,15	490	323,15	640
373,15	567	373,15	377	373,15	534
398,15	481	398,15	332	398,15	492
423,15	416	423,15	298	423,15	460

6.2.5 Efeito do líquido iônico na solubilidade

Para todas as soluções estudadas observou-se que a adição de uma pequena quantidade de um terceiro componente não provocou modificações no comportamento da solubilidade do gás com a temperatura e com a pressão, ou seja, a solubilidade dos gases ainda aumentam com o aumento da pressão e, no caso do metano ainda aumenta com o aumento da temperatura e, no caso do dióxido de carbono ainda diminuem com o aumento da temperatura.

Em relação a efeitos específicos, *salting-in* ou *salting-out*, uma comparação entre sistemas binários e ternários, permitiu observar que o líquido iônico provocou efeitos bastante diferentes nas soluções estudadas.

No caso do metano, observou-se que o eletrólito promove um efeito *salting-in* na solução contendo etilenoglicol e o efeito é evidenciado com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura.

Na solução contendo 1,2-propilenoglicol, o líquido iônico promove ambos os efeitos, *salting-in* e *salting-out*. Para pressões mais baixas o efeito predominante é *salting-out* e para pressões mais elevadas é *salting-in*. Para todas as isotermas estudadas, a faixa de pressão em que o efeito muda de *salting-out* para *salting-in* acontece entre 5,5 e 6,5 MPa. Na faixa de pressão em que acontece *salting-out*, o efeito é mais pronunciado com a diminuição da temperatura.

Na solução de 1,4-butilenoglicol, observa-se o efeito *salting-in* do metano para todas as isotermas estudadas com efeitos mais evidenciados para pressões e temperaturas mais elevadas.

No caso de soluções contendo dióxido de carbono e etilenoglicol não foi observada existência de efeito *salting-in* ou *salting-out* na faixa de pressão e temperatura estudadas.

Na mistura contendo 1,2-propilenoglicol foi verificado que o dióxido de carbono sofre efeito *salting-in* e *salting-out*. Nas temperaturas 303 e 323,15 K é observada a existência de efeito *salting-out*, sendo mais pronunciado a 303,15 K. Nas demais temperaturas é observada a existência de efeito *salting-in*, mostrando um efeito mais pronunciado com o aumento da temperatura e da pressão.

No 1,4-butilenoglicol, o líquido iônico promove efeito *salting-in* no dióxido de carbono. O efeito se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura.

Com a finalidade de ilustrar a influência do líquido iônico nas soluções estudadas, foram calculadas variações da solubilidade expressas como porcentagem. Os cálculos foram efetuados levando em consideração a menor e a maior pressão alcançada para soluções com e sem eletrólito. Os resultados são apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18: Influência da adição do líquido iônico nas soluções estudadas levando a um aumento ↑ ou diminuição ↓ da solubilidade do gás

Solução	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	$x_2^{\text{sem sal}}$	$x_2^{\text{com sal}}$	↓↑
HO(CH ₂) ₂ OH + CH ₄	303,15	1,3674	0,0013	0,0014	↑ 9,8%
		7,7074	0,0118	0,0139	↑ 18,3%
HO(CH ₂) ₂ OH + CH ₄	323,15	1,4894	0,0017	0,0018	↑ 6,6%
		8,7064	0,0130	0,0146	↑ 13,0%
HO(CH ₂) ₂ OH + CH ₄	373,15	1,7944	0,0031	0,0031	↑ 0,7%
		11,5622	0,0198	0,0211	↑ 6,1%
HO(CH ₂) ₂ OH + CH ₄	398,15	1,9469	0,0039	0,0039	↑ 0,8%
		12,9972	0,0248	0,0260	↑ 4,6%
HO(CH ₂) ₂ OH + CH ₄	423,15	2,6994	0,0061	0,0061	↑ 0,5%
		14,4322	0,0308	0,0320	↑ 3,8%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CH ₄	303,15	1,0385	0,0018	0,0002	↓ 88,9%
		6,9087	0,0130	0,0135	↑ 3,7%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CH ₄	323,15	1,1245	0,0023	0,0004	↓ 83,0%
		7,7729	0,0150	0,0160	↑ 6,5%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CH ₄	373,15	1,2687	0,0035	0,0017	↓ 51,6%
		9,9329	0,0236	0,0252	↑ 6,9%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CH ₄	398,15	1,3812	0,0043	0,0025	↓ 40,6%
		11,0129	0,0296	0,0314	↑ 6,0%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CH ₄	423,15	1,4937	0,0053	0,0036	↓ 31,9%
		12,0929	0,0367	0,0386	↑ 5,0%
HO(CH ₂) ₄ OH + CH ₄	303,15	1,0162	0,0014	0,0009	↓ 37,5%
		6,7263	0,0104	0,0115	↑ 10,9%

Tabela 6.18: Continuação

Solução	T (K)	P (MPa)	$x_2^{\text{sem sal}}$	$x_2^{\text{com sal}}$	$\downarrow\uparrow$
HO(CH ₂) ₄ OH + CH ₄	323,15	1,1062	0,0018	0,0013	\downarrow 28,1%
		7,6263	0,0121	0,0129	\uparrow 6,5%
HO(CH ₂) ₄ OH + CH ₄	373,15	1,3312	0,0024	0,0023	\downarrow 0,8%
		9,8763	0,0186	0,0202	\uparrow 8,7%
HO(CH ₂) ₄ OH + CH ₄	398,15	1,4437	0,0030	0,0031	\uparrow 3,1%
		11,0013	0,0236	0,0265	\uparrow 12,6%
HO(CH ₂) ₄ OH + CH ₄	423,15	1,5562	0,0037	0,0030	\downarrow 17,1%
		12,1263	0,0300	0,0373	\uparrow 24,5%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CO ₂	303,15	0,3621	0,0071	0,0040	\downarrow 43,8%
		2,8030	0,0920	0,0825	\downarrow 10,3%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CO ₂	323,15	0,4181	0,0069	0,0049	\downarrow 28,9%
		3,2750	0,0842	0,0830	\downarrow 1,4%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CO ₂	373,15	0,6705	0,0088	0,0088	\uparrow 0,3%
		4,4555	0,0767	0,0866	\uparrow 12,8%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CO ₂	398,15	0,6281	0,0070	0,0072	\uparrow 3,7%
		5,0450	0,0763	0,0894	\uparrow 17,1%
HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + CO ₂	423,15	0,6981	0,0073	0,0080	\uparrow 9,3%
		5,6350	0,0774	0,0928	\uparrow 19,9%
HO(CH ₂) ₄ OH + CO ₂	303,15	0,3423	0,0014	0,0063	\uparrow 350,0%
		1,9815	0,0444	0,0489	\uparrow 10,2%
HO(CH ₂) ₄ OH + CO ₂	323,15	0,4323	0,0007	0,0056	\uparrow 700,0%
		2,5775	0,0360	0,0428	\uparrow 19,1%
HO(CH ₂) ₄ OH + CO ₂	373,15	0,6573	0,0003	0,0045	\uparrow 1400,0%

Tabela 6.18: Continuação

Solução	T (K)	P (MPa)	$x_2^{\text{sem sal}}$	$x_2^{\text{com sal}}$	$\downarrow\uparrow$
		4,0675	0,0243	0,0330	\uparrow 35,8%
HO(CH ₂) ₄ OH + CO ₂	398,15	0,7698	0,0002	0,0040	\uparrow 1718,2%
		4,8125	0,0222	0,0307	\uparrow 38,0%
HO(CH ₂) ₄ OH + CO ₂	423,15	0,8823	0,0002	0,0041	\uparrow 1950,0%
		5,5575	0,0210	0,0298	\uparrow 41,6%

Como pode ser observado analisando a Tabela 6.18, para todas as soluções estudadas a existência de efeito *salting-in* é superior ao efeito *salting-out*. Essa constatação é bastante interessante pois a existência de efeito *salting-in* é bastante raro. Infelizmente, a maneira como um líquido iônico interage com uma molécula polar, especialmente a temperaturas e pressões mais elevadas, não é conhecida, dificultando uma explicação acurada dos efeitos observados, todavia, pode-se abordar o efeito salino sob duas abordagens.

A primeira é relacionada a uma variação na pressão interna do solvente. Ao adicionar-se um eletrólito a um solvente, a interação entre as moléculas dos dois componentes podem levar a uma contração ou a uma expansão no volume total da solução. A contração do volume provocará um aumento na pressão interna fazendo com que uma molécula gasosa tenha dificuldade de inserção na estrutura e, desta forma, provocando um efeito *salting-out*. Em contrapartida, uma expansão no volume total leva a uma diminuição na pressão interna da solução, facilitando assim a introdução de uma molécula gasosa na estrutura e conseqüentemente, levando ao efeito *salting-in*.

Uma segunda abordagem é relacionada ao fato da solubilidade do gás ser diferente, tanto no solvente puro como no eletrólito puro. Caso o gás seja mais solúvel no solvente, este apresentará efeito *salting-out* quando submetido a uma solução contendo o eletrólito e, caso o gás seja mais solúvel no eletrólito, o mesmo sofrerá efeito *salting-in* quando em uma solução contendo solvente e eletrólito.

Apesar de estudos da influência de eletrólitos na solubilidade de gases em líquidos serem raros, observa-se que, nos estudos existentes o uso de um sal inorgânico provoca uma diminuição na solubilidade do gás. Essa constatação está em concordância com o parágrafo anterior. Os sais, sólidos para uma extensa faixa de temperatura, apresentam uma capacidade nula de solubilizar um gás, e desta forma, quando em solução provocam efeito *salting-out*.

Neste trabalho observou-se que o uso do líquido iônico provocou, de maneira geral, um aumento da solubilidade dos gases. Apesar de não existir registro da solubilidade de gases no brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio, trabalhos publicados na literatura como **Kim et al. (2005)** e **Cadena et al. (2004)** mostram que líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio tem uma elevada afinidade por gases, especialmente em se tratando do dióxido de carbono. Trabalhos como de **Anthony et al. (2002)** e **Anthony et al. (2005)** mostram que a solubilidade de alguns gases em líquidos iônicos é maior do que em alguns solventes orgânicos. A constatação de que líquidos iônicos tem elevada afinidade por gases, e que alguns líquidos iônicos apresentam maior capacidade de solubilização do que alguns solventes, levam a conclusão que a solubilização de alguns líquidos iônicos em alguns solventes provavelmente provocariam um efeito *salting-in*.

Capítulo 7

Modelagem da solubilidade de gases em líquidos

Neste capítulo é apresentada uma abordagem para correlacionar os dados de solubilidade para as soluções binárias e ternárias estudadas. A modelagem desenvolvida tem como ponto de partida o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa, estabelecida pela igualdade do potencial químico dos componentes envolvidos em ambas as fases e pelas igualdades de temperatura e pressão. O modelo utiliza, além dos critérios de equilíbrio de fases, uma equação de estado explícita no volume e um modelo de coeficiente de atividade. Para soluções ternárias o modelo incorpora a influência do efeito salino no potencial químico do gás dissolvido.

7.1 Potencial Químico

O conceito de potencial químico foi introduzido por Josiah Willard Gibbs em seu trabalho intitulado *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* publicado em duas partes, em 1876 e 1878. A princípio Gibbs se referia à nova grandeza como simplesmente potencial, e posteriormente, com a finalidade de diferenciá-la de outros potenciais como elétrico e gravitacional, chamou-a de potencial intrínseco. Em nenhum de seus trabalhos aparece a colocação potencial químico, sendo esta feita por Wilder Dwight Bancroft, fundador do *Journal of Physical Chemistry* e que se correspondeu com Gibbs entre 1898 e 1899.

Apesar da grande contribuição de Gibbs, o uso do potencial químico na termodinâmica clássica é pouco explorado e até visto com certa desconfiança pela comunidade científica, **Job e Herrmann (2006)** classificam o potencial químico como sendo uma grandeza em busca de reconhecimento. Nesse trabalho os pesquisadores colocam de forma simples, conceito e algumas aplicações do potencial químico.

O formalismo envolvendo potencial químico é pouco comum em livros atuais de termodinâmica, alguns autores apenas o ignoram. Conceitos e equacionamentos introdutórios sobre o assunto podem ser encontrados em livros de físico-química como *Fundamentos de Físico-Química*, publicado por **Castellan (1986)**. Para o desenvolvimento da modelagem apresentada neste trabalho, o estudo de *Chemical Thermodynamics*, publicado por **McGlashan (1979)** foi de grande importância.

7.2 Modelagem para as soluções binárias

Quando um sistema bifásico atinge o equilíbrio líquido-vapor, tem-se a igualdade dos potenciais químicos dos componentes envolvidos.

$$\mu_i^{Fase Líquida} = \mu_i^{Fase Gás} \quad (7.1)$$

Antes de apresentar o equacionamento envolvido, é importante explicar a primeira simplificação realizada. Levando em consideração a baixa pressão de vapor dos glicóis, as quantidades de gás utilizadas e os resultados experimentais da composição das fases, assume-se que a fase em equilíbrio com o líquido é formada somente pelo gás. Essa simplificação implica que a igualdade dos potenciais químicos toma a seguinte forma.

$$\mu_2^{Fase Líquida} = \mu_2^{Gás Puro} \quad (7.2)$$

O potencial químico é uma grandeza parcial molar que é expressa como sendo uma função da temperatura, da pressão e da composição da solução. Sua forma matemática mais utilizada é expressa como energia de Gibbs parcial molar. Para um componente i em uma fase α :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (7.3)$$

Dentre as relações termodinâmicas fundamentais, a dependência da energia de Gibbs com a temperatura, pressão e quantidade de matéria, equação (7.4), desempenha um papel importante, a derivada parcial dessa relação, equação (7.5), mostra como varia a energia de Gibbs com a pressão.

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i^n \mu_i^\alpha dn_i \quad (7.4)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial P}\right)_{T, n_{i \dots n}} = V^\alpha \quad (7.5)$$

Utilizando-se das relações (7.3) e (7.5) e aplicando a regra de diferenciação cruzada, a derivada do potencial químico em relação a pressão com temperatura constante é o volume parcial molar do componente na fase em questão \bar{v}_i^α .

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial P}\right)_T = \bar{v}_i^\alpha \quad (7.6)$$

Integrando a relação acima, obtêm-se a relação que possibilita determinar a diferença dos potenciais químicos entre dois estados isotérmicos, em uma fase de composição fixa, avaliando o volume parcial molar do componente para a faixa de pressão..

$$\mu_i^\alpha(T_a, P_b) - \mu_i^\alpha(T_a, P_a) = \int_{P_a}^{P_b} \bar{v}_i^\alpha dP \quad (7.7)$$

A equação que governa o potencial químico de um gás real puro, como uma função da temperatura e da pressão, pode ser determinada aplicando a seguinte identidade.

$$\begin{aligned} \mu(\text{gás}, T, P) &= \mu(\text{gás ideal}, T, P^\theta) + \{\mu(\text{gás ideal}, T, P) - \mu(\text{gás ideal}, T, P^\theta)\} \\ &\quad - \{\mu(\text{gás ideal}, T, P) - \mu(\text{gás ideal}, T, P \rightarrow 0)\} \\ &\quad + \{\mu(\text{gás}, T, P) - \mu(\text{gás}, T, P \rightarrow 0)\} \end{aligned} \quad (7.8)$$

Aplicando a relação (7.7) na identidade (7.8), rearranjando e integrando, o potencial químico de um gás real puro toma a forma expressa pela equação (7.9) em que θ é a condição de referência. Na condição de referência o componente é um gás na T e P^θ .

$$\mu(\text{gás}, T, P) = \mu^\theta(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\theta} \right) + \int_0^P \left(v(\text{gás}) - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (7.9)$$

A abordagem aplicada para um gás puro também pode ser feita para qualquer componente presente em uma solução. Caso o componente seja um soluto a identidade pode ser escrita pela expressão (7.10) em que * representa o componente puro.

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{soluto}, T, P, x_i) &= \mu^*(\text{soluto}, T, P^\theta) - \{ \mu^*(\text{soluto}, T, P) - \mu_i(\text{soluto}, T, P, x_i) \} \\ &\quad - \{ \mu^*(\text{soluto}, T, P^\theta) - \mu^*(\text{soluto}, T, P) \} \end{aligned} \quad (7.10)$$

Resolvendo a identidade e lembrando que, em se tratando de um soluto, a quantidade é expressa geralmente como molalidade e não fração molar, o potencial químico de um soluto em uma solução é escrito como:

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{soluto}, T, P, m_i) &= \mu^\theta(\text{soluto}, T, 1 M) + RT \ln \left(\frac{m_{\text{soluto}} \gamma_{\text{soluto}}}{m^\theta} \right) \\ &\quad - \int_P^{P^\theta} \bar{v}^\infty(\text{soluto}, T, P) dP \end{aligned} \quad (7.11)$$

Na equação (7.11) a condição de referência é o gás dissolvido na concentração de 1 M e na T e P^θ .

Feita a definição das equações do potencial químico de um gás puro e de um soluto em uma solução, a aplicação de ambas na condição de equilíbrio (7.2) leva a equação básica do modelo e sua representação é feita pela expressão (7.12).

$$\begin{aligned} \mu^\theta(\text{soluto}, T, 1 M) + RT \ln \left(\frac{m_{\text{soluto}} \gamma_{\text{soluto}}}{m^\theta} \right) - \int_P^{P^\theta} \bar{v}^\infty(\text{soluto}, T, P) dP \\ = \mu^\theta(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\theta} \right) + \int_0^P \left(v(\text{gás}) - \frac{RT}{P} \right) dP \end{aligned} \quad (7.12)$$

A segunda simplificação feita na modelagem consiste em considerar o volume parcial molar do soluto na solução como sendo independente da pressão. Como os dados de solubilidade apresentados nesta tese são dispostos como fração molar, é conveniente que a equação acima também o seja. Aplicando a segunda simplificação, transformando molalidade em fração molar, e lembrando que o subscrito 2 representa o gás (soluto) e o subscrito 1 representa o solvente, a equação da igualdade dos potenciais químicos para um sistema formado por dois componentes toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mu^\theta(\text{soluto}, T, 1 M) + RT \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right) - RT \ln(M_1 m^\theta) + RT \ln \gamma_2 - \bar{v}_2^\infty (P^\theta - P) \\ = \mu^\theta(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\theta} \right) + \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \end{aligned} \quad (7.13)$$

Na equação acima M é a massa molar do solvente em kg.mol^{-1} , a pressão de referência P^θ é 10^5 Pa e a molalidade de referência m^θ é 1mol.kg^{-1} .

Analisando-se a equação (7.13), observa-se que sua resolução depende de dois valores de potencial químico em sua respectiva condição de referência. Infelizmente esses valores são raros na literatura. A simplificação que é aplicada nesta tese consiste em considerar que os valores são iguais e desta forma, os potenciais químicos de referência

podem ser desconsiderados. A falta de valores experimentais não permitem avaliar se a simplificação introduzida é drástica ou não para as soluções estudadas. No apêndice de **Sandler (1999)** são apresentados valores de potencial químico a 25°C e pressão de referência para alguns componentes puros e para alguns componentes em solução aquosa com concentração de 1 molal. Por exemplo, o dióxido de carbono possui um potencial químico de -394,4 kJ/mol quando puro e de -386,0 kJ/mol quando em solução aquosa; a diferença existente entre os dois valores é pequena e nesse caso, a consideração de que são iguais não confere uma simplificação ruim. Em contrapartida, pode-se avaliar os valores para o gás sulfídrico; quando puro seu potencial químico é de -33,6 kJ/mol e em solução aquosa de -27,8 kJ/mol, a diferença entre os dois valores é significativa e uma aproximação de igualdade não seria uma boa escolha. Infelizmente, em se tratando de soluções, os poucos valores apresentados na literatura correspondem a soluções aquosas, não existindo resultados para soluções com glicóis. Para resolver a equação proposta nessa tese, o potencial químico de referência do componente em solução poderia ser um parâmetro ajustável, porém, essa abordagem aumentaria o número de parâmetros do modelo.

Neste ponto do desenvolvimento da modelagem é importante comentar que o potencial químico de um soluto em uma solução não é afetado pela escala de composição utilizada. Porém, o coeficiente de atividade depende da escala de concentração. A equação (7.14), disponível em **Prausnitz et al. (1999)**, mostra que a conversão do coeficiente de atividade em escala de molalidade, para coeficiente de atividade em escala de fração molar, depende da concentração do soluto na solução e da massa molar do solvente.

$$\gamma_2^{(x)} = \gamma_2^{(m)}(1 + 0,001M_s m_2) \quad (7.14)$$

Para exemplificar a equação (7.14), pode-se utilizar uma condição limite. No experimento com etilenoglicol foi colocada na célula 1,1606 mol.kg⁻¹ de metano. Considerando a solubilização total do metano, a conversão do coeficiente de atividade para esta condição pode ser feito pela relação (7.15).

$$\gamma_2^{(m)} = 0,99993\gamma_2^{(x)} \quad (7.15)$$

De acordo com o resultado em uma condição limite, mostrado pela relação (7.15), igualar o coeficiente de atividade na escala de molalidade com o coeficiente de atividade em escala de fração molar é adequado para as quantidades envolvidas nesta tese.

Estabelecida a relação de igualdade dos potenciais químicos, utiliza-se uma equação de estado explícita no volume para ser aplicada na equação (7.13). Foi escolhida a equação virial, truncada após o terceiro coeficiente de virial e que é formada pelas expressões (7.16) a (7.18).

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 \quad (7.16)$$

$$B' = \frac{B_{virial}(T)}{RT} \quad (7.17)$$

$$C' = \frac{C_{virial}(T) - B_{virial}^2(T)}{(RT)^2} \quad (7.18)$$

De acordo com **Prausnitz et al. (1999)**, a validade da equação virial está condicionada a densidade do componente. A equação apresenta bons resultados até metade da densidade crítica. Para valores mais elevados de densidade, limitados até a densidade crítica, a equação virial apresenta desempenho razoável. Com a finalidade de avaliar o uso da equação virial nesta tese, foram estimados valores de densidade para os gases utilizados. Os valores obtidos apresentaram concordância com o intervalo de validade da equação.

Após aplicar a equação de estado e rearranjar os termos a equação do modelo toma a forma como apresentado pela equação (7.19).

$$RT \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right) + RT \ln \gamma_2 = RT \ln \frac{P M_1 m^\theta}{P^\theta} + \frac{P^2}{2RT} (C_{virial} - B_{virial}^2) + P (B_{virial} - \bar{v}_2^\infty) + \bar{v}_2^\infty P^\theta \quad (7.19)$$

Aplicando a equação de Margules a dois sufixos para calcular o coeficiente de atividade do soluto na solução γ_2 , a equação (7.19) toma a forma final para correlacionar a solubilidade de gases em soluções binárias como escrito pela expressão a seguir.

$$\begin{aligned} & \ln\left(\frac{x_2}{1-x_2}\right) + \frac{A}{RT}(1-x_2)^2 \\ &= \ln\frac{PM_1m^\theta}{P^\theta} + \frac{1}{2}\left(\frac{P}{RT}\right)^2 (C_{virial} - B_{virial}^2) + \frac{P}{RT}(B_{virial} - \bar{v}_2^\infty) \\ &+ \frac{\bar{v}_2^\infty P^\theta}{RT} \end{aligned} \quad (7.20)$$

A expressão acima possui dois parâmetros ajustáveis, o volume parcial molar do soluto a diluição infinita \bar{v}_2^∞ e o parâmetro ajustável da equação de Margules A . Resolvendo a equação (7.20) iterativamente, os dados experimentais da solubilidade do metano e do dióxido de carbono nos glicóis estudados podem ser correlacionados utilizando apenas dois parâmetros ajustáveis.

Para o cálculo do segundo e terceiro coeficientes viriais foram utilizadas as equações proposta por **Meng et al. (2004)** que para componentes apolares são descritas pelas equações (7.21) a (7.25) como funções de grandezas críticas, fator acêntrico e temperatura reduzida.

$$\frac{B_{virial}P_c}{RT_c} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (7.21)$$

$$f^{(0)} = 0,13356 - \frac{0,30252}{T_r} - \frac{0,15668}{T_r^2} - \frac{0,00724}{T_r^3} - \frac{0,00022}{T_r^8} \quad (7.22)$$

$$f^{(1)} = 0,17404 - \frac{0,15581}{T_r} + \frac{0,38183}{T_r^2} - \frac{0,44044}{T_r^3} - \frac{0,00541}{T_r^8} \quad (7.23)$$

$$C_{virial} \left(\frac{P_c}{RT_c} \right)^2 = 5,476 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{BP_c}{RT_c} - 0,0936 \right)^2 f_0(T_r) \quad (7.24)$$

$$f_0(T_r) = 1094,051 - \frac{3334,145}{T_r^{0,1}} + \frac{3389,848}{T_r^{0,2}} - \frac{1149,580}{T_r^{0,3}} \quad (7.25)$$

7.3 Função objetivo

A determinação dos parâmetros ajustáveis que melhor resolvem a equação proposta foi feita por uma implementação simples de busca direta, desenvolvida em MATLAB[®], em que a função objetivo a ser minimizada segue as expressões (7.26) a (7.28).

$$Erro = \sqrt{\frac{\sum_1^n |F - G|^2}{n - (m + 1)}} \quad (7.26)$$

$$F = \ln \left(\frac{x_2}{1 - x_2} \right) + \frac{A}{RT} (1 - x_2)^2 \quad (7.27)$$

$$G = \ln \frac{PM_1 m^\theta}{P^\theta} + \frac{1}{2} \left(\frac{P}{RT} \right)^2 (C_{virial} - B_{virial}^2) + \frac{P}{RT} (B_{virial} - \bar{v}_2^\infty) + \frac{\bar{v}_2^\infty P^\theta}{RT} \quad (7.28)$$

Na equação (7.26) n representa o número de dados experimentais e m é o número de parâmetros ajustáveis.

7.4 Resultados da modelagem para soluções binárias

A Tabela 7.1 apresenta os valores dos parâmetros ajustáveis A e \bar{v}_2^∞ para as soluções binárias estudadas. O parâmetro ajustável da equação de Margules é apresentado sob a forma adimensional.

Tabela 7.1: Valores dos parâmetros ajustáveis $A/(RT)$ e \bar{v}_2^∞ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para as soluções avaliadas

	303,15 K	323,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$					
$A/(RT)$	3,51	3,76	4,19	4,33	4,46
\bar{v}_2^∞	30,8	32,8	34,5	32,0	31,8
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$					
$A/(RT)$	3,35	3,56	3,95	4,07	4,18
\bar{v}_2^∞	30,8	31,6	30,6	31,8	32,0
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$					
$A/(RT)$	4,00	4,49	5,35	5,58	5,78
\bar{v}_2^∞	32,8	32,4	30,0	31,6	33,4
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$					
$A/(RT)$	6,03	5,98	5,82	5,78	5,69
\bar{v}_2^∞	32,6	33,3	32,1	29,5	28,5
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$					
$A/(RT)$	5,94	5,93	5,72	5,67	5,57
\bar{v}_2^∞	32,6	32,4	33,7	30,2	29,8
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$					
$A/(RT)$	6,33	6,26	6,22	6,09	5,99
\bar{v}_2^∞	27,7	27,1	28,2	31,4	30,2

Nas Tabelas 7.2 e 7.3 a seguir, são apresentados os resultados da solubilidade obtidos pelo modelo em comparação com os valores experimentais para as soluções

contendo dióxido de carbono e metano respectivamente. As Tabelas também mostram o desvio absoluto e o desvio relativo dos resultados da modelagem em relação aos valores experimentais.

Tabela 7.2: Comparação dos valores da solubilidade experimental com os valores da modelagem para as soluções contendo dióxido de carbono

CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (303,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0045	0,0119	0,0223	0,0465
x_2 (Eq. 7.20)	0,0065	0,0122	0,0223	0,0459
Desv. absoluto	0,0020	0,0003	0,0000	0,0006
Desv. rel. (%)	44,4	2,5	0,0	1,3
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (323,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0045	0,0118	0,0222	0,0464
x_2 (Eq. 7.20)	0,0062	0,0122	0,0226	0,0475
Desv. absoluto	0,0017	0,0004	0,0004	0,0011
Desv. rel. (%)	37,8	3,4	1,8	2,4
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (373,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0047	0,0122	0,0231	0,0485
x_2 (Eq. 7.20)	0,0059	0,0124	0,0235	0,0517
Desv. absoluto	0,0012	0,0002	0,0004	0,0032
Desv. rel. (%)	25,5	1,6	1,7	6,6
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH (398,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0050	0,0128	0,0241	0,0508
x_2 (Eq. 7.20)	0,0060	0,0128	0,0246	0,0553
Desv. absoluto	0,0010	0,0000	0,0005	0,0045

Tabela 7.2: Continuação

Desv. rel. (%)	20,0	0,0	2,1	8,9
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (423,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0053	0,0135	0,0254	0,0538
x_2 (Eq. 7.20)	0,0060	0,0131	0,0254	0,0585
Desv. absoluto	0,0007	0,0004	0,0000	0,0047
Desv. rel. (%)	13,2	3,0	0,0	8,7
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (303,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0063	0,0184	0,0344	0,0588
x_2 (Eq. 7.20)	0,0098	0,0190	0,0344	0,0611
Desv. absoluto	0,0035	0,0006	0,0000	0,0023
Desv. rel. (%)	55,6	3,3	0,0	3,9
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (323,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0063	0,0181	0,0338	0,0577
x_2 (Eq. 7.20)	0,0092	0,0188	0,0346	0,0622
Desv. absoluto	0,0029	0,0007	0,0008	0,0045
Desv. rel. (%)	46,0	3,9	2,4	7,8
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (373,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0065	0,0181	0,0339	0,0581
x_2 (Eq. 7.20)	0,0084	0,0188	0,0353	0,0655
Desv. absoluto	0,0019	0,0007	0,0014	0,0074
Desv. rel. (%)	29,2	3,9	4,1	12,7
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (398,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0068	0,0186	0,0347	0,0596

Tabela 7.2: Continuação

x_2 (Eq. 7.20)	0,0084	0,0194	0,0369	0,0692
Desv. absoluto	0,0016	0,0008	0,0022	0,0096
Desv. rel. (%)	23,5	4,3	6,3	16,1
CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (423,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0072	0,0193	0,0360	0,0619
x_2 (Eq. 7.20)	0,0084	0,0199	0,0383	0,0729
Desv. absoluto	0,0012	0,0006	0,0023	0,0110
Desv. rel. (%)	16,7	3,1	6,4	17,8
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (303,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0071	0,0151	0,0247	
x_2 (Eq. 7.20)	0,0097	0,0158	0,0222	
Desv. absoluto	0,0026	0,0007	0,0025	
Desv. rel. (%)	36,6	4,6	10,1	
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (323,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0057	0,0125	0,0209	
x_2 (Eq. 7.20)	0,0076	0,0127	0,0181	
Desv. absoluto	0,0019	0,0002	0,0028	
Desv. rel. (%)	33,3	1,6	13,4	
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (373,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0037	0,0085	0,0150	
x_2 (Eq. 7.20)	0,0050	0,0085	0,0123	
Desv. absoluto	0,0013	0,0000	0,0027	
Desv. rel. (%)	35,1	0,0	18,0	

Tabela 7.2: Continuação

CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (398,15 K)			
x_2 (Exp)	0,0023	0,0076	0,0137
x_2 (Eq. 7.20)	0,0046	0,0080	0,0116
Desv. absoluto	0,0023	0,0004	0,0021
Desv. rel. (%)	100,0	5,3	15,3
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH (423,15 K)			
x_2 (Exp)	0,0032	0,0074	0,0133
x_2 (Eq. 7.20)	0,0044	0,0076	0,0110
Desv. absoluto	0,0012	0,0002	0,0023
Desv. rel. (%)	37,5	2,7	17,3

Tabela 7.3: Comparação dos valores da solubilidade experimental com os valores da modelagem para as soluções contendo metano

CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (303,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0015	0,0035	0,0060	0,0084	0,0119
x_2 (Eq. 7.20)	0,0020	0,0041	0,0060	0,0080	0,0105
Desv. absoluto	0,0005	0,0006	0,0000	0,0004	0,0014
Desv. rel. (%)	33,3	17,1	0,0	4,8	11,8
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (323,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0018	0,0042	0,0068	0,0094	0,0130
x_2 (Eq. 7.20)	0,0023	0,0048	0,0071	0,0096	0,0127
Desv. absoluto	0,0005	0,0006	0,0003	0,0002	0,0003
Desv. rel. (%)	27,8	14,3	4,4	2,1	2,3

Tabela 7.3: Continuação

	CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (373,15 K)				
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0031	0,0066	0,0103	0,0141	0,0192
<i>x</i>₂ (Eq. 7.20)	0,0033	0,0072	0,0110	0,0153	0,0210
Desv. absoluto	0,0002	0,0006	0,0007	0,0012	0,0018
Desv. rel. (%)	6,5	9,1	6,8	8,5	9,4
	CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (398,15 K)				
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0038	0,0082	0,0127	0,0175	0,0237
<i>x</i>₂ (Eq. 7.20)	0,0038	0,0084	0,0131	0,0185	0,0260
Desv. absoluto	0,0000	0,0002	0,0004	0,0010	0,0023
Desv. rel. (%)	0,0	2,4	3,1	5,7	9,7
	CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH (423,15 K)				
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0047	0,0101	0,0156	0,0215	0,0291
<i>x</i>₂ (Eq. 7.20)	0,0045	0,0102	0,0162	0,0233	0,0334
Desv. absoluto	0,0002	0,0001	0,0006	0,0018	0,0043
Desv. rel. (%)	4,3	1,0	3,8	8,4	14,8
	CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (303,15 K)				
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0018	0,0041	0,0066	0,0096	0,0132
<i>x</i>₂ (Eq. 7.20)	0,0019	0,0043	0,0071	0,0099	0,0131
Desv. absoluto	0,0001	0,0002	0,0005	0,0003	0,0001
Desv. rel. (%)	5,6	4,9	7,6	3,1	0,8
	CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (323,15 K)				
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0021	0,0048	0,0078	0,0112	0,0150
<i>x</i>₂ (Eq. 7.20)	0,0021	0,0048	0,0081	0,0115	0,0153

Tabela 7.3: Continuação

Desv. absoluto	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0003
Desv. rel. (%)	0,0	0,0	3,8	2,7	2,0
	CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (373,15 K)				
x₂ (Exp)	0,0033	0,0074	0,0124	0,0176	0,0234
x₂ (Eq. 7.20)	0,0032	0,0075	0,0131	0,0192	0,0266
Desv. absoluto	0,0001	0,0001	0,0007	0,0016	0,0032
Desv. rel. (%)	3,0	1,4	5,6	9,1	13,7
	CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (398,15 K)				
x₂ (Exp)	0,0040	0,0092	0,0154	0,0220	0,0293
x₂ (Eq. 7.20)	0,0037	0,0089	0,0157	0,0236	0,0335
Desv. absoluto	0,0003	0,0003	0,0003	0,0016	0,0042
Desv. rel. (%)	7,5	3,3	1,9	7,3	14,3
	CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH (423,15 K)				
x₂ (Exp)	0,0049	0,0113	0,0190	0,0272	0,0363
x₂ (Eq. 7.20)	0,0045	0,0109	0,0196	0,0301	0,0437
Desv. absoluto	0,0004	0,0004	0,0006	0,0029	0,0074
Desv. rel. (%)	8,2	3,5	3,2	10,7	20,4
	CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH (303,15 K)				
x₂ (Exp)	0,0015	0,0031	0,0053	0,0079	0,0091
x₂ (Eq. 7.20)	0,0016	0,0033	0,0055	0,0079	0,0089
Desv. absoluto	0,0001	0,0002	0,0002	0,0000	0,0002
Desv. rel. (%)	6,7	6,5	3,8	0,0	2,2
	CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH (323,15 K)				

Tabela 7.3: Continuação

x_2 (Exp)	0,0018	0,0038	0,0064	0,0093	0,0106
x_2 (Eq. 7.20)	0,0019	0,0040	0,0068	0,0098	0,0112
Desv. absoluto	0,0001	0,0002	0,0004	0,0005	0,0006
Desv. rel. (%)	5,6	5,3	6,2	5,4	5,7
CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH (373,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0023	0,0054	0,0097	0,0142	0,0164
x_2 (Eq. 7.20)	0,0024	0,0053	0,0095	0,0142	0,0166
Desv. absoluto	0,0001	0,0001	0,0002	0,0000	0,0002
Desv. rel. (%)	4,3	1,9	2,1	0,0	1,2
CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH (398,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0029	0,0070	0,0122	0,0180	0,0210
x_2 (Eq. 7.20)	0,0030	0,0068	0,0123	0,0187	0,0221
Desv. absoluto	0,0001	0,0002	0,0001	0,0007	0,0011
Desv. rel. (%)	3,4	2,9	0,8	3,9	5,2
CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH (423,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0038	0,0085	0,0153	0,0227	0,0270
x_2 (Eq. 7.20)	0,0036	0,0084	0,0156	0,0241	0,0290
Desv. absoluto	0,0002	0,0001	0,0003	0,0014	0,0020
Desv. rel. (%)	5,3	1,2	2,0	6,2	7,4

7.4.1 Discussão dos resultados

Analisando os resultados das Tabelas 7.2 e 7.3, observa-se que o modelo proposto foi capaz de correlacionar os resultados de solubilidade das soluções binárias

satisfatoriamente. Os piores resultados foram encontrados para soluções de dióxido de carbono e 1,4-butilenoglicol. Com a finalidade de avaliar cada isoterma separadamente, calculou-se o desvio relativo médio entre os dados experimentais e os resultados da modelagem, esses valores estão dispostos na Tabela 7.4.

Tabela 7.4: Desvio relativo médio dos resultados da modelagem

303,15 K	323,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
CO ₂ + HO(CH ₂) ₂ OH				
12,1	11,3	8,9	7,7	6,2
CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH				
15,7	15,0	12,5	12,6	11,0
CO ₂ + HO(CH ₂) ₄ OH				
17,1	16,1	17,7	40,2	19,2
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH				
13,4	10,2	8,0	4,2	6,4
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH				
4,4	1,7	6,6	6,9	9,2
CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH				
3,8	5,6	1,9	3,3	4,4

De acordo com valores da Tabela 7.4, nota-se que para 16 isotermas o desvio relativo médio foi menor que 10%, para 8 isotermas o desvio relativo médio ficou entre 10% e 15% e para 6 isotermas o desvio relativo médio ficou maior que 15%.

Em relação ao comportamento dos parâmetros ajustáveis, dispostos na Tabela 7.1 (página 125), observa-se que o parâmetro ajustável da equação de Margules apresenta

dependência com a temperatura, em relação a soluções que contém dióxido de carbono os valores aumentam com o aumento da temperatura e, para soluções que contém metano os valores diminuem com o aumento da temperatura. Para o volume parcial molar do gás a diluição infinita não foi observado dependência com a temperatura, porém os valores são coerentes com a realidade física, pois se espera que o volume parcial molar de um gás em um líquido a diluição infinita apresente resultados típicos do volume molar de um líquido puro.

Com a finalidade de ilustrar graficamente o comportamento do modelo desenvolvido, as figuras a seguir apresentam a disposição de dados experimentais e resultados do modelo para duas soluções escolhidas. A Figura 7.1 mostra a dependência da solubilidade do metano em etilenoglicol com a pressão a 398,15 K e a Figura 7.2 mostra a dependência da solubilidade do dióxido de carbono em etilenoglicol com a pressão a 423,15 K.

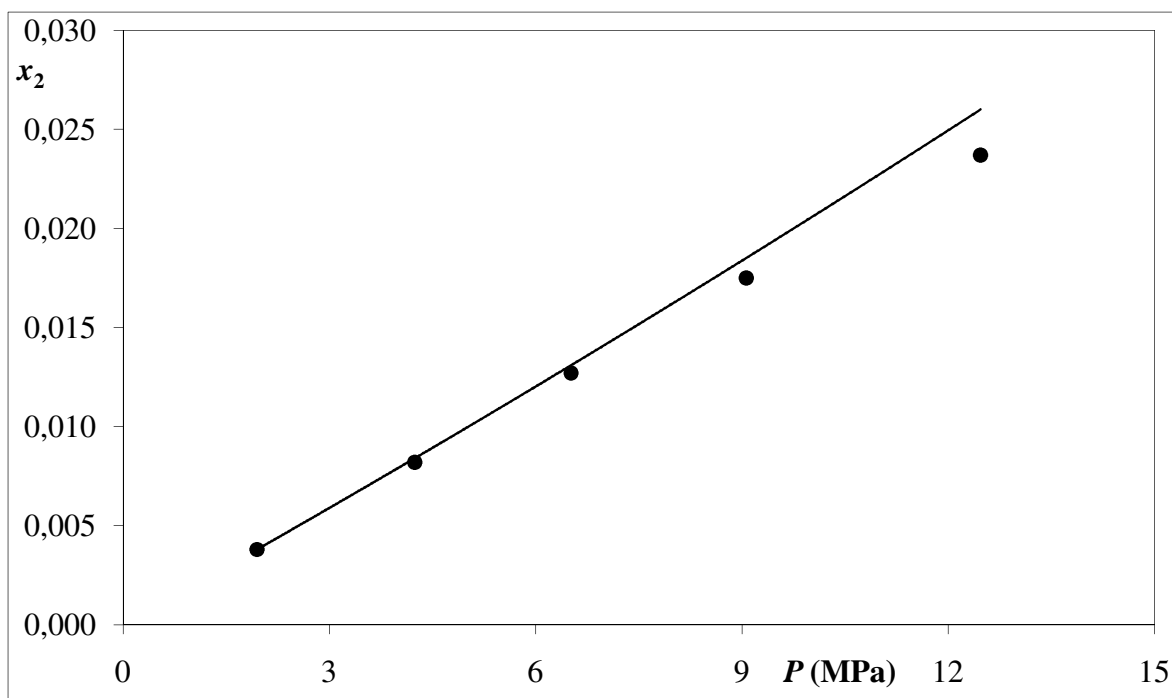


Figura 7.1: Dependência da solubilidade do metano em etilenoglicol com a pressão a 398,15 K: ● dados experimentais, — modelagem

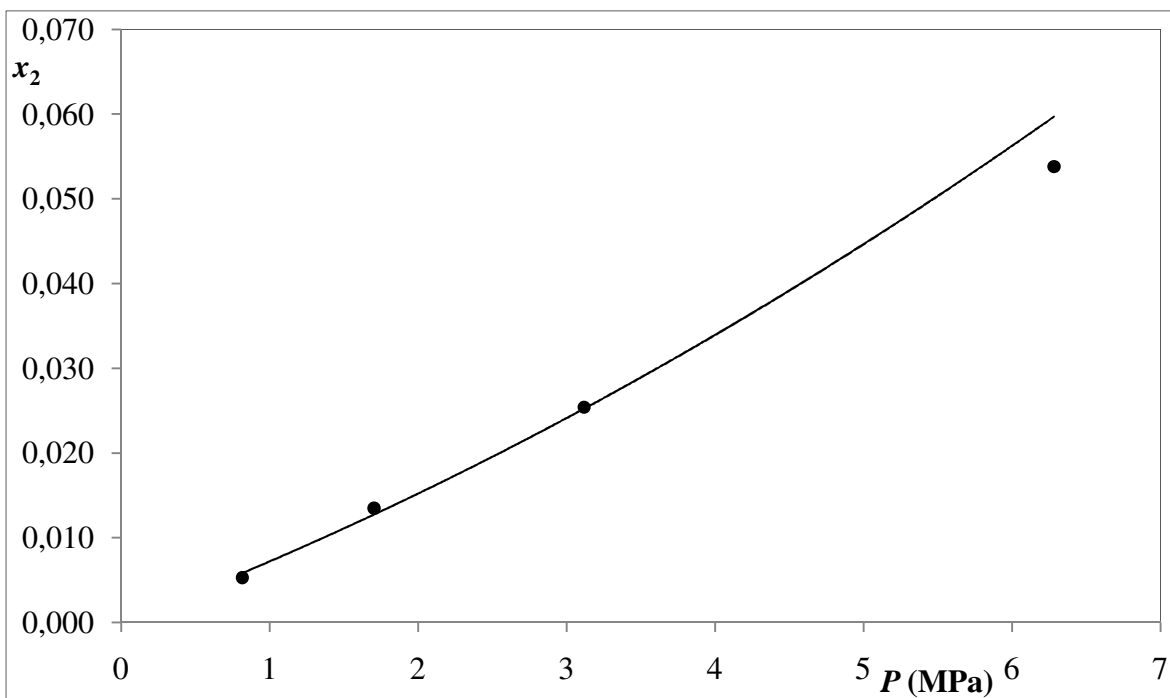


Figura 7.2: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em etilenoglicol com a pressão a 423,15 K: ● dados experimentais, — modelagem

7.5 Modelagem para as soluções ternárias

Considerando que um gás se encontra dissolvido em um líquido em uma condição bifásica de equilíbrio líquido-vapor, o potencial químico de cada componente será o mesmo em ambas as fases. Se um terceiro componente, um eletrólito, for adicionado a solução, a fugacidade dos componentes originalmente presentes na solução será modificada e consequentemente também será o seu potencial químico.

Para o caso do gás dissolvido, dois efeitos podem ser observados no potencial químico. A adição do eletrólito pode aumentar a fugacidade do gás dissolvido e nesse caso o novo potencial químico do gás dissolvido será maior do que era na ausência do eletrólito, o sistema buscará uma nova condição de equilíbrio e parte do gás dissolvido será transferido para a fase vapor provocando um efeito *salting-out*. No caso de uma diminuição da fugacidade do gás dissolvido, o potencial químico do gás na fase vapor será maior e a remoção do sistema para uma nova condição de equilíbrio faz com que uma parte do gás na fase vapor seja transferida para a fase líquida provocando um efeito *salting-in*.

Uma abordagem que pode ser feita para avaliar a mudança do potencial químico do gás dissolvido é considerar a existência de um efeito do eletrólito no potencial químico e desta forma, o potencial químico de um gás dissolvido em uma solução de solvente e eletrólito é constituído por duas contribuições, a primeira é o potencial químico do gás dissolvido no líquido na ausência de eletrólito, e a segunda consiste no efeito do eletrólito no potencial químico $\Delta\mu$ que pode depender tanto de propriedades do solvente como do eletrólito.

$$\mu_2(T, P, x_2, x_3) = \mu_2(T, P, x_2) + \Delta\mu \quad (7.29)$$

Neste trabalho propõe-se que o efeito do eletrólito no potencial químico seja calculado pela equação semi-empírica (7.29) em que E é um parâmetro ajustável empírico, N_A é o número de Avogrado, ρ_S é a massa específica do solvente, $m_{elet.}$ é a concentração molal do eletrólito dissolvido no líquido, Z_i representa a valência das espécies iônicas na solução e α_j representa a polarizabilidade dos íons na solução.

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = EN_A\rho_S m_{elet.} \sum_i \sum_j Z_i^2 \alpha_j \quad (7.30)$$

A contribuição sugerida para o cálculo da influência do eletrólito no potencial químico, apesar de ser semi-empírica, foi inspirada na lei limite de Debye-Huckel que utiliza a valência do íon para o cálculo da força iônica da solução, e no trabalho proposto por **Long e McDevit (1952)** para o cálculo do coeficiente de atividade de um não eletrólito em uma solução eletrolítica.

A polarizabilidade é uma propriedade fundamental das substâncias que representa com que facilidade os elétrons de uma molécula são reorientados quando submetidos a um campo elétrico. No sistema internacional, a polarizabilidade tem como unidade $C^2.J^{-1}.m^2$ todavia, a grandeza é comumente apresentada em unidade de volume e desta forma deve ter sua unidade corrigida como escrito pela seguinte relação.

$$\alpha = \alpha'(4\pi\varepsilon_0) \quad (7.31)$$

Na expressão (7.31) ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo e tem como valor $8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

A polarizabilidade do íon Br^- utilizado neste trabalho foi $5,22 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ que é o mesmo valor utilizado por **Harvey e Prausnitz (1989)**. Para o cátion 1-butil-3-metilimidazólio, sua polarizabilidade não foi encontrada na literatura e assim, procurou-se por valores de um cátion semelhante. Utilizou-se o valor de $11,43 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ do cátion 1-etil-3-metilimidazólio publicado por **Yan et al. (2004)**.

Aplicando as equações (7.30) e (7.29), considerando que o eletrólito utilizado se encontra presente apenas na fase líquida, e que em equilíbrio com a fase líquida está uma fase formada apenas pelo gás, a igualdade do potencial químico do componente 2 é escrita como apresentado pela equação (7.32).

$$\begin{aligned} & \ln\left(\frac{x_2}{1-x_2}\right) + \frac{A}{RT}(1-x_2)^2 \\ &= \ln\frac{PM_1m^\theta}{P^\theta} + \frac{1}{2}\left(\frac{P}{RT}\right)^2 (C_{virial} - B_{virial}^2) + \frac{P}{RT}(B_{virial} - \bar{v}_2^\infty) + \frac{\bar{v}_2^\infty P^\theta}{RT} \\ &+ RTEN_A\rho_S m_{elet.} \sum_i \sum_j Z_i^2 \alpha_j \end{aligned} \quad (7.32)$$

A equação (7.32) é a forma final do modelo desenvolvido para correlacionar a solubilidade de um gás em um líquido na presença de um eletrólito dissolvido utilizando-se apenas três parâmetros ajustáveis.

7.6 Resultados da modelagem para soluções ternárias

A concepção da modelagem para correlacionar a solubilidade de gases em soluções ternárias sugere que, de posse dos parâmetros para soluções binárias, a influência do eletrólito na solubilidade seria correlacionada apenas por um parâmetro ajustável. Essa

expectativa foi confirmada para algumas soluções, porém, de uma forma geral, os resultados não foram satisfatórios. Dessa forma, preferiu-se aplicar o modelo com três parâmetros ajustáveis para correlacionar as soluções ternárias.

A Tabela 7.5 apresenta os valores dos parâmetros ajustáveis E , A e \bar{v}_2^∞ para as soluções ternárias avaliadas. O parâmetro ajustável da equação de Margules é apresentado sob a forma adimensional.

Tabela 7.5: Valores dos parâmetros ajustáveis E , $A/(RT)$ e \bar{v}_2^∞ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para as soluções avaliadas

	303,15 K	323,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$					
$E \times 10^{-8}$	2,99	5,02	3,07	3,49	4,28
$A/(RT)$	3,57	3,74	4,02	4,13	4,20
\bar{v}_2^∞	30,0	29,5	31,7	30,8	30,0
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$					
$E \times 10^{-8}$	4,23	3,76	3,09	4,64	4,81
$A/(RT)$	3,72	4,18	4,83	5,08	5,26
\bar{v}_2^∞	29,0	29,7	29,4	30,1	29,7
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$					
$E \times 10^{-8}$	3,07	3,78	4,14	3,29	4,03
$A/(RT)$	5,91	5,99	5,86	5,81	5,73
\bar{v}_2^∞	30,1	28,7	30,4	29,5	29,7
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$					
$E \times 10^{-8}$	3,11	3,15	2,30	2,89	3,36
$A/(RT)$	5,98	5,96	5,86	5,80	5,94

Tabela 7.5: Continuação

	303,15 K	323,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
\bar{v}_2^∞	27,9	30,1	24,9	24,1	29,8
CH ₄ + HO(CH ₂) ₄ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹)					
$E \times 10^{-8}$	3,20	3,11	3,47	2,97	2,52
$A/(RT)$	6,35	6,32	6,15	6,02	5,98
\bar{v}_2^∞	28,0	28,0	29,0	31,5	29,5

Nas Tabelas 7.6 e 7.7, para soluções contendo respectivamente dióxido de carbono e metano, são apresentados os resultados da solubilidade obtidos pelo modelo em comparação com os valores experimentais. As Tabelas também mostram os desvios absoluto e relativo dos resultados da modelagem em relação aos valores experimentais.

Tabela 7.6: Comparação dos valores da solubilidade experimental com os valores da modelagem para as soluções ternárias contendo dióxido de carbono

CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (303,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0100	0,0281	0,0537	0,0832
x_2 (Eq. 7.32)	0,0118	0,0264	0,0511	0,0821
Desv. absoluto	0,0018	0,0017	0,0026	0,0011
Desv. rel. (%)	18,0	6,0	4,8	1,3
CO ₂ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (323,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0101	0,0283	0,0540	0,0836
x_2 (Eq. 7.32)	0,0112	0,0259	0,0511	0,0838
Desv. absoluto	0,0011	0,0024	0,0029	0,0002

Tabela 7.6: Continuação

Desv. rel. (%)	10,9	8,5	5,4	0,2
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (373,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0107	0,0294	0,0560	0,0871
x_2 (Eq. 7.32)	0,0107	0,0265	0,0545	0,0930
Desv. absoluto	0,0000	0,0029	0,0015	0,0059
Desv. rel. (%)	0,0	9,9	2,7	6,8
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (398,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0112	0,0303	0,0578	0,0899
x_2 (Eq. 7.32)	0,0107	0,0271	0,0568	0,0983
Desv. absoluto	0,0005	0,0032	0,0010	0,0084
Desv. rel. (%)	4,5	10,6	1,7	9,3
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (423,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0117	0,0315	0,0601	0,0933
x_2 (Eq. 7.32)	0,0109	0,0284	0,0606	0,1062
Desv. absoluto	0,0008	0,0031	0,0005	0,0129
Desv. rel. (%)	6,8	9,8	0,8	13,8
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (303,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0063	0,0157	0,0311	0,0488
x_2 (Eq. 7.32)	0,0085	0,0158	0,0321	0,0520
Desv. absoluto	0,0022	0,0001	0,0010	0,0032
Desv. rel. (%)	34,9	0,6	3,2	6,6
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (323,15 K)				
x_2 (Exp)	0,0056	0,0139	0,0274	0,0425

Tabela 7.6: Continuação

x_2 (Eq. 7.32)	0,0066	0,0127	0,0260	0,0423
Desv. absoluto	0,0010	0,0012	0,0014	0,0002
Desv. rel. (%)	17,9	8,6	5,1	0,5
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (373,15 \text{ K})$				
x_2 (Exp)	0,0045	0,0109	0,0214	0,0326
x_2 (Eq. 7.32)	0,0050	0,0101	0,0207	0,0338
Desv. absoluto	0,0005	0,0008	0,0007	0,0012
Desv. rel. (%)	11,1	7,3	3,3	3,7
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (398,15 \text{ K})$				
x_2 (Exp)	0,0042	0,0102	0,0199	0,0302
x_2 (Eq. 7.32)	0,0045	0,0092	0,0189	0,0310
Desv. absoluto	0,0003	0,0010	0,0010	0,0008
Desv. rel. (%)	7,1	9,8	5,0	2,6
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (423,15 \text{ K})$				
x_2 (Exp)	0,0041	0,0099	0,0193	0,0293
x_2 (Eq. 7.32)	0,0043	0,0089	0,0183	0,0302
Desv. absoluto	0,0002	0,0010	0,0010	0,0009
Desv. rel. (%)	4,9	10,1	5,2	3,1

Tabela 7.7: Comparação dos valores da solubilidade experimental com os valores da modelagem para as soluções ternárias contendo metano

$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1}) \quad (303,15 \text{ K})$					
x_2 (Exp)	0,0019	0,0040	0,0071	0,0104	0,0137

Tabela 7.7: Continuação

x_2 (Eq. 7.32)	0,0024	0,0045	0,0072	0,0094	0,0120
Desv. absoluto	0,0005	0,0005	0,0001	0,0010	0,0017
Desv. rel. (%)	26,3	12,5	1,4	9,6	12,4
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (323,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0022	0,0046	0,0079	0,0113	0,0146
x_2 (Eq. 7.32)	0,0025	0,0047	0,0076	0,0101	0,0130
Desv. absoluto	0,0003	0,0001	0,0003	0,0012	0,0016
Desv. rel. (%)	13,6	2,2	3,8	10,6	11,0
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (373,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0036	0,0070	0,0117	0,0163	0,0208
x_2 (Eq. 7.32)	0,0036	0,0070	0,0117	0,0160	0,0213
Desv. absoluto	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005
Desv. rel. (%)	0,0	0,0	0,0	1,8	2,4
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (398,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0044	0,0086	0,0145	0,0200	0,0256
x_2 (Eq. 7.32)	0,0042	0,0083	0,0143	0,0197	0,0267
Desv. absoluto	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0011
Desv. rel. (%)	4,5	3,5	1,4	1,5	4,3
CH ₄ + HO(CH ₂) ₂ OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (423,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0054	0,0106	0,0178	0,0245	0,0315
x_2 (Eq. 7.32)	0,0050	0,0101	0,0176	0,0248	0,0343
Desv. absoluto	0,0004	0,0005	0,0002	0,0003	0,0028
Desv. rel. (%)	7,4	4,7	1,1	1,2	8,9

Tabela 7.7: Continuação

CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (303,15 K)					
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0002	0,0025	0,0058	0,0086	0,0128
<i>x</i>₂ (Eq. 7.32)	0,0003	0,0023	0,0055	0,0084	0,0115
Desv. absoluto	0,0001	0,0002	0,0003	0,0002	0,0013
Desv. rel. (%)	50,0	8,0	5,2	2,3	10,2
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (323,15 K)					
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0006	0,0034	0,0068	0,0103	0,0149
<i>x</i>₂ (Eq. 7.32)	0,0004	0,0030	0,0060	0,0098	0,0128
Desv. absoluto	0,0002	0,0004	0,0008	0,0005	0,0021
Desv. rel. (%)	33,3	11,8	11,8	4,9	14,1
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (373,15 K)					
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0020	0,0063	0,0111	0,0166	0,0229
<i>x</i>₂ (Eq. 7.32)	0,0029	0,0065	0,0108	0,0163	0,0218
Desv. absoluto	0,0009	0,0002	0,0003	0,0003	0,0011
Desv. rel. (%)	45,0	3,2	2,7	1,8	4,8
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (398,15 K)					
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0028	0,0080	0,0139	0,0207	0,0282
<i>x</i>₂ (Eq. 7.32)	0,0034	0,0077	0,0130	0,0200	0,0272
Desv. absoluto	0,0006	0,0003	0,0009	0,0007	0,0010
Desv. rel. (%)	21,4	3,8	6,5	3,4	3,5
CH ₄ + HOCH ₂ CH(CH ₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg ⁻¹) (423,15 K)					
<i>x</i>₂ (Exp)	0,0054	0,0106	0,0178	0,0245	0,0315
<i>x</i>₂ (Eq. 7.32)	0,0050	0,0101	0,0177	0,0249	0,0344

Tabela 7.7: Continuação

Desv. absoluto	0,0004	0,0005	0,0001	0,0004	0,0029
Desv. rel. (%)	7,4	4,7	0,6	1,6	9,2
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (303,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0016	0,0037	0,0062	0,0093	0,0118
x_2 (Eq. 7.32)	0,0020	0,0039	0,0061	0,0085	0,0109
Desv. absoluto	0,0004	0,0002	0,0001	0,0008	0,0009
Desv. rel. (%)	25,0	5,4	1,6	8,6	7,6
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (323,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0020	0,0042	0,0073	0,0105	0,0130
x_2 (Eq. 7.32)	0,0023	0,0044	0,0071	0,0101	0,0121
Desv. absoluto	0,0003	0,0002	0,0002	0,0004	0,0009
Desv. rel. (%)	15,0	4,8	2,7	3,8	6,9
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (373,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0034	0,0067	0,0112	0,0163	0,0204
x_2 (Eq. 7.32)	0,0034	0,0068	0,0112	0,0165	0,0205
Desv. absoluto	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002	0,0001
Desv. rel. (%)	0,0	1,5	0,0	1,2	0,5
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (398,15 K)					
x_2 (Exp)	0,0044	0,0086	0,0150	0,0216	0,0265
x_2 (Eq. 7.32)	0,0043	0,0087	0,0146	0,0220	0,0276
Desv. absoluto	0,0001	0,0001	0,0004	0,0004	0,0011
Desv. rel. (%)	2,3	1,2	2,7	1,9	4,2
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$ (423,15 K)					

Tabela 7.7: Continuação

x_2 (Exp)	0,0054	0,0110	0,0193	0,0301	0,0375
x_2 (Eq. 7.32)	0,0049	0,0102	0,0176	0,0280	0,0360
Desv. absoluto	0,0005	0,0008	0,0017	0,0021	0,0015
Desv. rel. (%)	9,3	7,3	8,8	7,0	4,0

7.6.1 Discussão dos resultados

Analisando os resultados das Tabelas 7.6 e 7.7, observa-se que o modelo proposto foi capaz de correlacionar os valores de solubilidade dos gases nas soluções ternárias satisfatoriamente. Com a finalidade de avaliar o desempenho do modelo para cada isoterma estudada, calculou-se o desvio relativo médio entre os dados experimentais e os resultados da modelagem, esses valores estão dispostos na Tabela 7.8.

Tabela 7.8: Desvio relativo médio dos resultados da modelagem

303,15 K	323,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
$\text{CO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$				
7,6	6,2	4,8	6,5	7,8
$\text{CO}_2 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$				
11,3	8,0	6,4	6,2	5,8
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$				
12,4	8,2	0,8	3,0	4,7
$\text{CH}_4 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$				
15,1	15,2	11,5	7,7	4,7
$\text{CH}_4 + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + [\text{bmim}][\text{Br}](0,1 \text{ mol. kg}^{-1})$				
9,6	6,6	0,6	2,4	7,3

Observando os resultados apresentados na Tabela 7.8, observa-se que de todos os sistemas ternários avaliados, 23 apresentaram desvio relativo médio inferior a 12,5 % e 2 apresentaram desvio relativo médio inferior a 15,3 %. Os valores mostram que o modelo obteve melhor performance quando aplicado às soluções ternárias. Essa constatação não surpreende pois, para soluções ternárias o modelo utiliza três parâmetros ajustáveis e para soluções binárias o modelo utiliza dois parâmetros ajustáveis.

Com o objetivo de ilustrar graficamente o comportamento do modelo desenvolvido, as figuras a seguir apresentam a disposição de dados experimentais e resultados do modelo para duas soluções escolhidas. A Figura 7.3 mostra a dependência da solubilidade do dióxido de carbono em 1,4-butilenoglicol com a pressão a 323,15 K e a Figura 7.4 mostra a dependência da solubilidade do metano em 1,2-propilenoglicol com a pressão a 398,15 K.

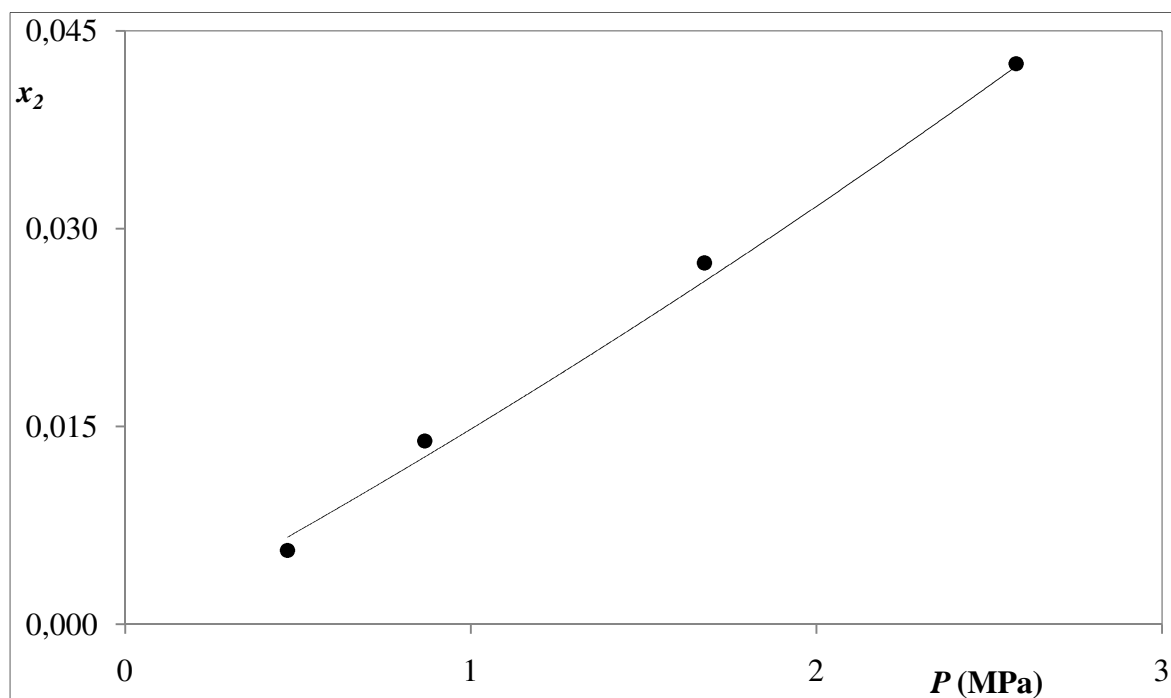


Figura 7.3: Dependência da solubilidade do dióxido de carbono em 1,4-butilenoglicol com a pressão a 323,15 K: ● dados experimentais, — modelagem

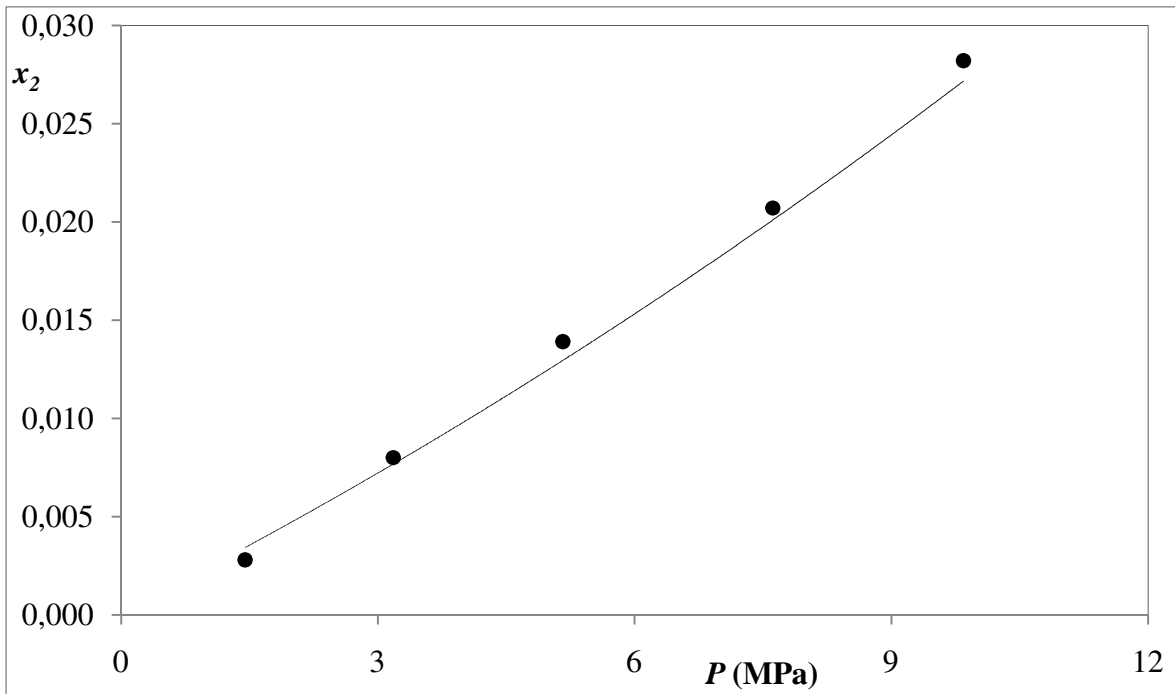


Figura 7.4: Dependência da solubilidade do metano em 1,2-propilenoglicol com a pressão a 398,15 K: ● dados experimentais, — modelagem

Capítulo 8

Conclusões

A investigação apresentada nesta tese consistiu na determinação da solubilidade dos gases, metano e dióxido de carbono, nos líquidos, etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol e 1,4-butilenoglicol a diferentes temperaturas e pressões moderadas.

A solubilidade de gases em líquidos é um tema bastante explorado na literatura, todavia, quando comparado com outros campos da termodinâmica de soluções a sua participação ainda é pequena, principalmente quando a investigação é realizada em condições de temperatura e pressão mais elevadas.

O método da pressão total determina indiretamente a solubilidade aplicando abordagem de equilíbrio de fases. Apesar de o método experimental ser simples e não possuir a inconveniência de amostrar as fases em equilíbrio, sua aplicação utiliza modelos para a determinação das grandezas envolvidas. A escolha dos modelos deve ser feita com critério, principalmente porque se trata de soluções envolvendo componentes de grau de agregação diferentes, um líquido e um gás. Além disso, é importante observar se as soluções em estudo são formadas por moléculas polares ou apolares, pois é comum encontrar modelos que não fornecem bons resultados quando aplicados a soluções contendo moléculas polares.

Para os intervalos de pressão e temperatura estudados concluiu-se que o dióxido de carbono é mais solúvel que o metano nos glicóis investigados, e que o 1,2-propilenoglicol foi o líquido que apresentou maior capacidade de solubilizar os dois gases estudados. Como o fenômeno de solubilização de um gás por um líquido depende das interações moleculares existentes entre soluto e solvente, pode-se sugerir que: como todos os líquidos estudados são polares, ambos os gases não apresentam momento dipolar e a polarizabilidade de ambos os gases é praticamente a mesma, a maior afinidade do dióxido de carbono pelos glicóis estudados está relacionado ao forte momento quadrupolar do dióxido de carbono. É importante considerar também a estrutura das moléculas dos gases, a molécula do dióxido de carbono além de ser maior que a molécula do metano, possui uma conformação linear enquanto que a molécula do metano possui uma conformação tetraédrica, essa diferença na estrutura sugeri que as moléculas lineares do dióxido de carbono interagem mais facilmente com as moléculas do líquido levando a uma maior solubilização.

Para todas as soluções estudadas observou-se um aumento da solubilidade do gás com o aumento da pressão, o comportamento mostrou ser coerente com o formalismo

termodinâmico. Aplicando-se a relação que descreve o comportamento da variação da solubilidade com a variação da pressão, os resultados indicam a possibilidade da solubilidade passar por um ponto de máximo.

Observou-se também que a solubilidade do metano é diretamente proporcional a temperatura para todos os glicóis estudados e que a solubilidade do dióxido de carbono é inversamente proporcional a temperatura para todos os glicóis estudados. O comportamento dos dois gases com a temperatura foi interpretado através de relações termodinâmicas. Os resultados mostram que os resultados do formalismo estão de acordo com o observado experimentalmente. As relações também indicam que a solubilização do dióxido de carbono nos glicóis estudados é acompanhada por uma liberação de energia e que a solubilização do metano nos glicóis estudados é acompanhada por uma absorção de energia. De acordo com os valores obtidos das variações da entalpia e da entropia parcial molar do soluto na solução, o formalismo termodinâmico indica que tanto a solubilidade do metano como do dióxido de carbono podem passar por um ponto de mínimo, no caso do metano a uma temperatura inferior as estudadas, e no caso do dióxido de carbono a uma temperatura superior as estudadas.

Além de estudos envolvendo soluções binárias, estudou-se a influência de um terceiro componente, o líquido iônico brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio com a finalidade de avaliar os efeitos específicos *salting-in* e *salting-out*. Em relação a efeitos específicos devido à utilização de uma pequena quantidade do terceiro componente, pode-se dizer que, apesar da existência de efeito *salting-out* em alguns intervalos, os efeitos *salting-in* são dominantes. Essa observação pode ser consequência de dois fenômenos. Primeiro o líquido iônico interage com os glicóis provocando uma expansão na estrutura do líquido, essa expansão leva a valores positivos de volume em excesso. Segundo, os gases investigados podem apresentar maior afinidade com o líquido iônico do que com os glicóis.

Foi desenvolvido um modelo baseado no critério de igualdade do potencial químico do componente presente nas fases gasosa e líquida. Apesar da pouca aplicação direta do conceito de potencial químico em cálculos de termodinâmica clássica, o modelo desenvolvido mostrou capacidade de correlacionar os dados experimentais de soluções binárias e ternárias apresentando desvios aceitáveis. O modelo, que também utiliza uma equação de estado explícita no volume e uma equação para o coeficiente de atividade é

simples e pode ser resolvido facilmente. As duas simplificações que foram utilizadas apresentam concordância com a realidade física do experimento. O modelo foi desenvolvido buscando trabalhar com um número mínimo de parâmetros ajustáveis. Para soluções binárias, dois parâmetros, e para soluções ternárias com eletrólito, três parâmetros. A contribuição sugerida para o cálculo da influência do eletrólito no potencial químico foi desenvolvida baseando-se que, a mesma depende apenas de propriedades do solvente e do eletrólito. Dos três parâmetros ajustáveis utilizados, apenas um possui significado físico, o volume parcial molar do soluto a diluição infinita cujos valores mostraram resultados coerentes com a realidade física.

Para estudos futuros sugere-se algumas modificações no equipamento utilizado:

- adaptação de um sistema de resfriamento que permita operar o equipamento a temperaturas inferiores a temperatura ambiente
- troca do termopar utilizado para monitoramento da temperatura no interior da célula de equilíbrio por um termômetro de resistência com conexão adequada para pressões mais elevadas
- troca do sistema de monitoramento da pressão existente por um dispositivo eletrônico
- adaptação do equipamento para aquisição dos dados de temperatura e pressão via computador

As modificações sugeridas acima tem por objetivo proporcionar maior flexibilidade ao equipamento tornando-o capaz de ser utilizado não só para estudos de solubilidade de gases em líquidos, como também para outros tipos de ensaios, como por exemplo, determinação de curvas críticas de soluções binárias.

Referências bibliográficas

- Anderson, J.L., Dixon, J.K., Maginn, E.J., Brennecke, J.F. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p.15059-15062, 2006.
- Anthony, J.L., Anderson, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F. Anion effects on gas solubility in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p.6366-6374, 2005.
- 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. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p.7315-7320, 2002.
- Apostolou, D.A., Kalospiros, N.S., Tassios, D.P. Prediction of gas solubilities using the LCVM equation of state/excess Gibbs energy model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p.948-957, 1995.
- Battino, R., Clever, H.L. The solubility of gases in liquids. *Chemical Reviews*, v. 66, p.395-463, 1966.
- Boukouvalas, C., Spiliotis, N., Coutsikos, P., Tzouvaras, N., Tassios, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules couples with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 92, p.75-106, 1994.
- Breman, B.B., Beenackers, A.A.C.M., Rietjens, E.W.J., Stege, R.J.H. Gas-liquid solubilities of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, water, 1-alcohols ($1 \leq n \leq 6$), and n-paraffins ($2 \leq n \leq 6$) in hexadecane, octacosane, 1-hexadecanol, phenanthrene and tetraethylene glycol at pressures up to 5.5 MPa and temperatures from 293 to 553 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 39, p.647-666, 1994.
- Cai, H.Y., Shaw, J.M., Chung, K.H. Hydrogen solubility measurements in heavy oil and bitumen cuts. *Fuel*, v. 80, p.1055-1063, 2001.
- Cadena, C., Anthony, J.L., Shah, J.K., Morrow, T.I., Brennecke, J.F., Maginn, E.J. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, p.5300-5308, 2004.
- Carroll, J. What is Henry's law? *Chemical Engineering Progress*, v. 87, p.48-52, 1991.
- Castellan, G. *Fundamentos de físico-química*, Livros Técnicos e Científicos, 1986.

- Chang, C.J. The solubility of carbon dioxide in organic solvents at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 74, p.235-242, 1992.
- Chapoy, A., Mokraoui, S., Valtz, A., Richon, D., Mohammadi, A.H., Tohidi, B. Solubility measurements and modeling for the system propane-water from 277.62 to 368.16 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 226, p.213-220, 2004.
- Chen, Y., Zhang, S., Yuan, X., Zhang, Y., Zhang, X., Dai, W., Mori, R. Solubility of CO₂ in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids. *Thermochimica Acta*, v. 441, p.42-44, 2006.
- Costa Gomes, M.F., Deschamps, J., Menz, D.-H. Solubility of dioxygen in seven fluorinated liquids. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 125, p.1325-1329, 2004.
- d'Angelo, J.V.H. Estudo experimental da solubilidade de hidrogênio em álcoois, de 298,15 a 523,15 K e de 4 a 10 MPa, em sistemas com e sem eletrólitos e modelagem da fase líquida. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas – SP, 1998.
- d'Angelo, J.V.H., Francesconi, A.Z. Salt effect in the solubility of hydrogen in n-alcohols at pressures up to 10 MPa and temperatures up to 498.15 K. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, p.497-505, 2000.
- d'Angelo, J.V.H., Francesconi, A.Z. Gas-liquid solubility of hydrogen in n-alcohols ($1 \leq n \leq 4$) at pressures from 3.6 MPa to 10 MPa and temperatures from 298.15 K to 525.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 46, p.671-674, 2001.
- Darwish, N.A., Gasem, K.A.M., Robinson Jr., R.L. Solubility of methane in benzene, naphthalene, phenanthrene and pyrene at temperatures from 323 to 433 K and pressures to 11.3 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 39, p.781-784, 1994.
- Descamps, C., Coquelet, C., Bouallou, C., Richon, D. Solubility of hydrogen in methanol at temperatures from 248.41 to 308.20 K. *Thermochimica Acta*, v. 430, p.1-7, 2005.
- Dohrn, R., Brunner, G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988–1993). *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, p.213-282, 1995.

- Finotello, A., Bara, J.E., Camper, D., Noble, R.D. Room-temperature ionic liquids: temperature dependence of gas solubility selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p.3453-3459, 2008.
- Fischer, K., Gmehling, J. Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. *Fluid Phase Equilibria*, v. 121, p.185-206, 1996.
- Fischer, K., Wilken, M. Experimental determination of oxygen and nitrogen solubility in organic solvents up to 10 MPa at temperatures between 298 K and 398 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 33, p.1285-1308, 2001.
- Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 21, p.1086-1099, 1975.
- Gao, J., Zheng, D.-Q., Guo, T.-M. Solubilities of methane, nitrogen, carbon dioxide and a natural gas mixture in aqueous sodium bicarbonate solutions under high pressure and elevated temperature. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 42, p.69-73, 1997.
- Ghosh, P. Prediction of vapor-liquid equilibria using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong equations of state. *Chemical Engineering & Technology*, v. 22, p.379-399, 1999.
- Gmehling, J., Li, J., Fischer, K. Further development of the PSRK model for the prediction of gas solubilities and vapor-liquid equilibria at low and high pressures II. *Fluid Phase Equilibria*, v. 141, p.113-127, 1997.
- Harvey, A.H., Prausnitz, J.M. Thermodynamics of high pressure aqueous systems containing gases and salts. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 35, p.635-644, 1989.
- Hesse, P.J., Battino, R., Scharlin, P., Wilhelm, E. Solubility of gases in liquids. 20. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CH₄, CF₄ and SF₆ in n-alkanes n-C_xH_{2x+2} (6 ≤ x ≤ 16) at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 41, p.195-201, 1996.
- Hesse, P.J., Battino, R., Scharlin, P., Wilhelm, E. Solubility of gases in liquids. 21. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CH₄, CF₄ and SF₆ in 2,2,4-trimethylpentane at T = 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 31, p.1175-1181, 1999.

- Holderbaum, T., Gmehling, J. PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 70, p.251-265, 1991.
- Hong, G., Jacquemin, J., Deetlefs, M., Hardacre, C., Husson, P., Costa Gomes, M.F. Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl} imide anion. *Fluid Phase Equilibria*, v. 257, p.27-34, 2007.
- Horstmann, S., Jabloniec, A., Krafczyk, J., Fischer, K., Gmehling, J. PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, p.157-164, 2005.
- Horstmann, S., Grybat, A., Kato, R. Experimental determination and prediction of gas solubility data for oxygen in acetonitrile. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 36, p.1015-1018, 2004.
- Husson-Borg, P., Majer, V., Gomes, M.F.C. Solubility of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48, p.480-485, 2003.
- Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V., Gomes, M.F.C. Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium. *Fluid Phase Equilibria*, v. 240, p.87-95, 2006.
- Jacquemin, J., Gomes, M.F.C., Husson, P., Majer, V. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 38, p.490-502, 2006.
- Jalili, A.H., Mehdizadeh, A., Shokouhi, M., Ahmadi, A.N., Jenab, M.H., Fateminassab, F. Solubility and diffusion of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p.1298-1303, 2010.
- Job, G., Herrmann, F. Chemical potential – a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, v. 27, p.353-371, 2006.

- Jou, F.-Y., Schmidt, K.A.G., Mather, A.E. Vapor-liquid equilibrium in the system ethane + ethylene glycol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 240, p.220-223, 2006.
- Jou, F.-Y., Schmidt, K.A.G., Mather, A.E. Solubility of ethane in diethylene glycol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, p.1983-1985, 2005.
- Jou, F.-Y., Ng, H.J., Critchfield, J.E., Mather, A.E. Solubility of propane in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194, p.825-830, 2002.
- Jou, F.-Y., Otto, F.D., Mather, A.E. Solubility of H₂S and CO₂ in diethylene glycol at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 175, p.53-61, 2000.
- Jou, F.-Y., Otto, F.D., Mather, A.E. Solubility of methane in glycols at elevated pressures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 72, p.130-133, 1994.
- Jou, F.-Y., Otto, F.D., Mather, A.E. The solubility of propane in 1,2-ethanediol at elevated pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 25, p.37-40, 1993.
- Jou, F.-Y., Deshmukh, R.D., Otto, F.D., Mather, A.E. Vapor-liquid equilibria of H₂S and CO₂ and ethylene glycol at elevated pressures. *Chemical Engineering Communications*, v. 87, p.223-231, 1990.
- Jou, F.-Y., Deshmukh, R.D., Otto, F.D., Mather, A.E. Vapor-liquid equilibria for acid gases and lower alkanes in triethylene glycol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 36, p.121-140, 1987.
- Kamps, A.P.S., Tuma, D., Xia, J., Maurer, G. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48, p.746-749, 2003.
- Kim, Y.S., Choi, W.Y., Jang, J.H., Yoo, K.-P., Lee, C.S. Solubility measurements and prediction of carbon dioxide in ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 228-229, p.439-445, 2005.
- King Jr., A.D. The solubility of ethane, propane, and carbon dioxide in aqueous solutions of sodium cumene sulfonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, p.313-319, 2004.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of the single gases carbon monoxide and oxygen in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p.966-971, 2009.

- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Yokozeki, A., Shiflett, M.B., Maurer, G. Solubility of tetrafluoromethane in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, p.3040-3047, 2008.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of the single gases H₂ and CO in the ionic liquid [bmim][CH₃SO₄]. *Fluid Phase Equilibria*, v. 260, p.3-8, 2007.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of the single gases methane and xenon in the ionic liquid [bmim][CH₃SO₄]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, p.2319-2324, 2007.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of the single gases methane and xenon in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p.8236-8240, 2007.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of CO₂ in the ionic liquids [bmim][CH₃SO₄] and [bmim][PF₆]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, p.1802-1807, 2006.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of H₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, p.11-14, 2006.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of H₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, p.1364-1367, 2006.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 38, p.1396-1401, 2006.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Urukova, I., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of oxygen in the ionic liquid [bmim][PF₆]: Experimental and molecular simulation results. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 37, p.595-602, 2005.
- Kumelan, J., Kamps, A.P.S., Tuma, D., Maurer, G. Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF₆]. *Fluid Phase Equilibria*, v. 228-229, p.207-211, 2005.
- Kurz, F., Rumpf, B., Maurer, G. Simultaneous solubility of ammonia and carbon dioxide in aqueous solutions of ammonium sulfate and (ammonium sulfate + sodium sulfate) at temperatures from 313 K to 393 K and pressures to 10 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 28, p.497-520, 1996.

- Li, G., Zhou, Q., Zhang, X., Wang, L., Zhang, S., Li, J. Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, p.34-39, 2010.
- Li, J., Fischer, K., Gmehling, J. Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 143, p.71-82, 1998.
- Long, F.A., McDevit, W.F. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. *Chemical Reviews*, v. 51, p.119-169, 1952.
- Magoulas, K., Tassios, D. Thermophysical properties of n-alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones. *Fluid Phase Equilibria*, v. 56, p.119-140, 1990.
- Mathias, P.M., Copeman, T.W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p.91-108, 1983.
- McGarry, J. Correlation and prediction of the vapor pressure of pure liquids over large pressure ranges. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 22, p.313-322, 1983.
- McGlashan, M.L. *Chemical Thermodynamics*. Academic Press Inc., 1979.
- Meng, L., Duan, Y.-Y., Li, L. Correlations for second and third virial coefficients of pure fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 226, p.109-120, 2004.
- Michelsen, M.L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, p.213-219, 1990.
- Orbey, H., Sandler, S.I. A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, v. 132, p.1-14, 1997.
- Pardo, J., Mainar, A.M., López, M.C., Royo, F., Urieta, J.S. Solubility of gases in butanols IV. Solubility of nonpolar gases in 2-methyl-2-propanol at 303.15 K and 101.33 kPa partial pressure of gas. *Fluid Phase Equilibria*, v. 155, p.127-137, 1999.
- Peng, D-Y., Robinson, D.B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, p.59-64, 1976.

- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J. *The properties of gases and liquids*. Fifth Edition, McGraw-Hill, 2001.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd edition, Prentice-Hall Inc., 1999.
- Rettich, T.R., Battino, R., Wilhelm, E. Solubility of gases in liquids. 22. High-precision determination of Henry's law constants of oxygen in liquid water from T = 274 K to T = 328 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 32, p.1145-1156, 2000.
- Sandler, S.I., *Chemical and engineering thermodynamics*. 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., 1999.
- Smith, R.A., Porter, E.G., Miller, K.W. The solubility of anesthetic gases in lipid bilayers. *Biochimica et Biophysica Acta – Biomembranes*, v. 645, p.327-338, 1981.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. Terceira edição, Guanabara Koogan S.A., 1980.
- Soriano, A.N., Doma Jr., B.T., Li, M.-H. Carbon dioxide solubility in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 41, p.525-529, 2009.
- Soriano, A.N., Doma Jr., B.T., Li, M.-H. Solubility of carbon dioxide in 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethylsulfate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, p.1654-1660, 2008.
- Soriano, A.N., Doma Jr., B.T., Li, M.-H. Solubility of carbon dioxide in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, p.2550-2555, 2008.
- Sousa, J.M.M.V., Ferreira, A.G.M., Fachada, H.C., Fonseca I.M.A. Solubility of CF₄ in lower alcohols. *Fluid Phase Equilibria*, v. 296, p.95-98, 2010.
- Spencer, C.F., Danner, R.P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 17, p.236-241, 1972.
- Spiliotis, N., Boukouvalas, C., Tzouvaras, N., Tassios, D. Application of the LCVM model to multicomponent systems: Extension of the UNIFAC interaction parameter table

and prediction of the phase behavior of synthetic gas condensate and oil systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 101, p.187-210, 1994a.

- Spiliotis, N., Magoulas, K., Tassios, D. Prediction of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical CO₂ with EoS^E models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 102, p.121-141, 1994b.

- Steele, W.V., Chirico, R.D., Knipmeyer, S.E., Nguyen, A. Measurements of vapor pressure, heat capacity and density along the saturation line for ε-caprolactam, pyrazine, 1-2 propanediol, triethylene glycol, phenyl acetylene and diphenyl acetylene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, p.689-699, 2002.

- Stern, S.A., Charati, S.G., Onurval, N. Solubility of gases and vapors in biological media: a simple correlation. *Journal of Membrane Science*, v. 76, p.89-95, 1993.

- Van Ness, H.C., Abbott, M.M. A procedure for rapid degassing liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 17, p.66-67, 1978.

- Vidal, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. *Chemical Engineering Science*, v. 33, p.787-791, 1978.

- Voutsas, E.C., Boukouvalas, C.J., Kalospiros, N.S., Tassios, D.P. The performance of EoS/G^E models in the prediction of vapor-liquid equilibria in asymmetric systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, p.480-487, 1996.

- Wang, L.-K., Chen, G.-J., Han, G.-H., Guo, X.-Q., Guo, T.-M. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. *Fluid Phase Equilibria*, v. 207, p.143-154, 2003.

- Wilhelm, E., Battino, R., Wilcock, R.J. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical Reviews*, v. 77, p.219-262, 1977.

- Wilhelm, E. Solubility of gases in liquids: a critical review. *Pure & Applied Chemistry*, v. 57, p.303-322, 1985.

- Wilhelm, E., Battino, R. Precision methods for the determination of the solubility of gases in liquids. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 16, p.129-175, 1985.

- Wilson, G.M., VonNiederhausen, D.M., Giles, N.F. Critical point and vapor pressure measurements for nine compounds by a low residence time flow method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, p.761-764, 2002.
- Yakoumis, I.V., Vlachos, K., Kontogeorgis, G.M., Coutsikos, P., Kalospiros, N.S., Tassios, D., Kolisis, F.N. Application of the LCVM model to systems containing organic compounds and supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 9, p.88-98, 1996.
- Yan, T., Burnham, C.J., Del Pópolo, M.G., Voth, G.A. Molecular dynamics simulation of ionic liquids: the effect of electronic polarizability. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108 p.11877-11881, 2004.
- Yokoyama, C., Wakana, S., Kaminishi, G.-I., Takahashi, S. Vapor-liquid equilibria in the Methane-diethylene glycol-water system at 298.15 and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 33, p.274-276, 1988.
- Yuan, X., Zhang, S., Liu, J., Lu, X. Solubilities of CO₂ in hydroxyl ammonium ionic liquid at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 257, p.195-200, 2007.
- Zhang, S., Chen, Y., Ren, R.X.F., Zhang, Y., Zhang, J., Zhang, X. Solubility of CO₂ in sulfonate ionic liquids at high pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, p.230-233, 2005.
- Zheng, D.-Q, Ma, W.-D, Wei, R., Guo, T.-M. Solubility study of methane, carbon dioxide and nitrogen in ethylene glycol at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 155, p.277-286, 1999.

Apêndice

Resultados experimentais

primários

Neste apêndice é apresentada a Tabela A que contém as informações primárias obtidas experimentalmente e utilizadas para o cálculo da solubilidade do dióxido de carbono e metano nas soluções binárias e ternárias investigadas.

Tabela A – Temperaturas e pressões de equilíbrio das soluções estudadas e quantidades de soluto e solvente envolvidas.

CH₄ + HO(CH₂)₂OH			
Solvente (g): 969,90			
Primeira carga de soluto (g): 2,53		Segunda carga de soluto (g): 5,78	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
292,80	1,3432	293,91	2,7769
323,36	1,4845	323,66	3,1337
353,82	1,6595	352,91	3,5308
391,11	1,8951	390,31	4,1029
425,89	2,1576	424,48	4,6616
Terceira carga de soluto (g): 9,08		Quarta carga de soluto (g): 12,92	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
295,41	4,0962	293,61	5,5232
325,87	4,7693	324,06	6,4656
353,92	5,3886	354,42	7,4820
392,01	6,3242	390,00	8,7205
424,89	7,1925	424,18	10,0465
Quinta carga de soluto (g): 18,01			
T (K)	P (MPa)		
291,49	7,2733		

Tabela A – Continuação

323,76	8,6734		
352,31	10,0398		
391,71	12,0726		
424,28	13,9371		
CH₄ + HOCH₂CH(CH₃)OH			
Solvente (g): 967,79			
Primeira carga de soluto (g): 2,05		Segunda carga de soluto (g): 4,76	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
297,92	0,9258	302,62	2,1778
323,85	1,0470	323,85	2,4202
353,58	1,1816	357,89	2,7971
393,53	1,3499	393,23	3,1673
423,97	1,4980	426,37	3,5375
Terceira carga de soluto (g): 8,13		Quarta carga de soluto (g): 11,77	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
300,92	3,6519	296,32	5,0049
323,55	4,0760	323,35	5,7924
353,78	4,6616	353,48	6,6810
397,94	5,5299	393,13	7,8791
423,57	6,0146	425,07	8,8215
Quinta carga de soluto (g): 16,03			
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)		
299,62	6,7685		

Tabela A – Continuação

323,45	7,7781		
353,48	9,0436		
393,43	10,7937		
424,37	12,1534		
CH₄ + HO(CH₂)₄OH			
Solvente (g): 949,68			
Primeira carga de soluto (g): 1,62		Segunda carga de soluto (g): 3,74	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
295,31	1,0066	297,43	2,0096
324,97	1,1210	324,06	2,3259
355,73	1,2691	354,82	2,7029
394,43	1,4307	393,52	3,1538
426,39	1,6057	425,29	3,5241
Terceira carga de soluto (g): 6,74		Quarta carga de soluto (g): 9,99	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
296,72	3,4164	295,92	4,9780
325,67	4,0424	325,87	5,8800
353,52	4,6818	354,02	6,8627
395,03	5,6242	393,52	8,2157
424,38	6,3309	425,79	9,4542
Quinta carga de soluto (g): 11,97			
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)		
297,93	5,7251		

Tabela A – Continuação

325,87	6,7752		
353,42	7,8993		
394,03	9,6292		
425,29	11,0091		
CH₄ + HO(CH₂)₂OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg⁻¹)			
Solvente (g): 1040,79			
Primeira carga de soluto (g): 2,23		Segunda carga de soluto (g): 4,64	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
292,70	1,3903	292,00	2,6288
323,46	1,6124	323,66	3,0798
352,21	1,8211	353,42	3,5241
391,11	2,1240	391,11	4,1702
424,28	2,4336	424,28	4,7962
Terceira carga de soluto (g): 7,94		Quarta carga de soluto (g): 11,16	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
292,10	4,2510	291,49	5,5367
324,87	5,0588	323,46	6,6540
352,41	5,8126	353,11	7,7781
391,61	7,0041	390,91	9,3734
424,58	8,1012	423,98	10,9687
Quinta carga de soluto (g): 14,89			
T (K)	P (MPa)		
292,30	7,1656		

Tabela A – Continuação

323,66	8,6195		
352,91	10,1744		
390,91	12,4428		
423,88	14,7179		
CH₄ + HOCH₂CH(CH₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg⁻¹)			
Solvente (g): 917,72			
Primeira carga de soluto (g): 2,18		Segunda carga de soluto (g): 5,19	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
296,22	1,0066	293,61	2,1913
323,25	1,1210	323,66	2,4202
353,68	1,2355	352,11	2,6961
393,33	1,4172	391,51	3,1202
423,47	1,5518	424,28	3,4702
Terceira carga de soluto (g): 8,64		Quarta carga de soluto (g): 12,85	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
295,82	3,3692	296,62	4,9174
322,86	3,8741	323,76	5,6376
351,81	4,3789	352,01	6,3983
393,22	5,0857	391,71	7,4685
424,58	5,6242	422,47	8,2762
Quinta carga de soluto (g): 16,90			
T (K)	P (MPa)		
297,63	6,2636		

Tabela A – Continuação

321,85	7,1185		
350,30	8,1349		
391,21	9,6225		
422,27	10,7196		
CH₄ + HO(CH₂)₄OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg⁻¹)			
Solvente (g): 953,62			
Primeira carga de soluto (g): 2,45		Segunda carga de soluto (g): 5,06	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
293,30	1,2826	295,11	2,3932
324,67	1,4307	322,66	2,7634
353,21	1,6124	352,61	3,1673
390,71	1,8682	390,00	3,6991
423,58	2,1105	423,88	4,2039
Terceira carga de soluto (g): 8,23		Quarta carga de soluto (g): 12,19	
T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
293,61	3,8875	293,61	5,3886
322,66	4,4126	325,07	6,3309
352,91	5,0924	354,92	7,3877
390,11	5,9742	392,22	8,7340
424,18	6,8156	423,98	9,9456
Quinta carga de soluto (g): 15,02			
T (K)	P (MPa)		
295,52	6,4588		

Tabela A – Continuação

321,15	7,5089
351,40	8,8147
390,00	10,5783
423,88	12,2341

CO₂ + HO(CH₂)₂OH

Solvente (g): 1087,79

Primeira carga de soluto (g): 4,22

Segunda carga de soluto (g): 10,61

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
299,44	0,3402	295,11	0,5826
326,88	0,4075	324,67	0,8316
353,62	0,5220	353,62	1,1008
393,22	0,6835	391,61	1,4441
424,68	0,8114	424,58	1,7336

Terceira carga de soluto (g): 19,96

Quarta carga de soluto (g): 41,79

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
296,42	0,9999	297,32	1,9422
324,06	1,4711	323,76	2,8375
353,52	1,9692	354,62	3,9414
391,11	2,6019	393,32	5,3078
423,88	3,1067	425,49	6,3309

CO₂ + HOCH₂CH(CH₃)OH

Solvente (g): 954,92

Primeira carga de soluto (g): 5,10

Segunda carga de soluto (g): 13,25

Tabela A – Continuação

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
300,12	0,3402	301,32	0,6431
323,95	0,4075	325,35	0,8249
348,18	0,4749	354,49	1,0470
385,72	0,5960	394,13	1,3499
424,47	0,6768	427,27	1,5518
Terceira carga de soluto (g): 24,59		Quarta carga de soluto (g): 42,46	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
299,72	1,0807	300,42	1,7403
324,35	1,4037	324,95	2,3663
354,08	1,8211	354,49	3,0663
394,43	2,3596	394,63	3,9548
426,97	2,7298	426,77	4,5674
CO₂ + HO(CH₂)₄OH			
Solvente (g): 1032,17			
Primeira carga de soluto (g): 3,01		Segunda carga de soluto (g): 7,53	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
294,61	0,3470	294,01	0,5220
323,76	0,4075	323,16	0,7306
353,01	0,5354	353,01	1,0133
393,82	0,7778	392,82	1,3499
424,18	0,8989	423,88	1,5990
Terceira carga de soluto (g): 13,97		Quarta carga de soluto (g): 21,17	

Tabela A – Continuação

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
294,61	0,8114	293,30	1,0470
323,46	1,1682	325,77	1,6797
353,82	1,6259	354,42	2,3057
392,12	2,2048	391,61	3,0933
424,58	2,7298	423,68	3,8068
CO₂ + HO(CH₂)₂OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg⁻¹)			
Solvente (g): 1066,10			
Primeira carga de soluto (g): 4,73		Segunda carga de soluto (g): 11,32	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
295,01	0,3470	300,74	0,6768
324,77	0,4210	324,87	0,8787
354,12	0,5354	353,52	1,1345
391,11	0,6768	392,01	1,4778
423,88	0,7979	424,68	1,7538
Terceira carga de soluto (g): 20,30		Quarta carga de soluto (g): 29,81	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
294,91	0,9999	295,41	1,4105
323,26	1,4374	324,06	2,0903
353,42	1,9490	353,72	2,8442
392,32	2,5952	391,11	3,7395
424,48	3,0529	424,08	4,4664
CO₂ + HOCH₂CH(CH₃)OH + [bmim][Br](0,1 mol. kg⁻¹)			

Tabela A – Continuação**Solvente (g): 989,92****Primeira carga de soluto (g): 7,87****Segunda carga de soluto (g): 20,88**

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
298,82	0,5354	297,52	1,0605
323,95	0,6229	323,65	1,2893
353,38	0,6902	353,38	1,5518
394,43	0,8451	392,23	1,8345
424,17	0,9124	424,77	2,0903

Terceira carga de soluto (g): 39,99**Quarta carga de soluto (g): 62,62**

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
299,72	1,8278	299,42	2,6490
324,25	2,2923	323,95	3,3154
353,58	2,7634	354,08	4,1097
394,23	3,3558	392,53	4,9780
424,07	3,7260	425,57	5,6242

**Solvente (g): 951,91****Primeira carga de soluto (g): 5,94****Segunda carga de soluto (g): 12,78**

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
292,40	0,3672	294,01	0,6297
323,46	0,4277	322,25	0,8249
351,40	0,5354	354,62	1,1816
392,52	0,7643	392,62	1,5451

Tabela A – Continuação

425,19	0,9056	423,88	1,8076
Terceira carga de soluto (g): 25,45		Quarta carga de soluto (g): 40,23	
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)
294,31	1,1210	295,41	1,7066
325,37	1,6932	323,66	2,5615
354,22	2,2855	353,21	3,5106
390,31	2,9519	391,71	4,6616
424,58	3,5039	424,99	5,5299