

José Manuel Matias Vieira de Sousa

EFEITOS QUÍMICOS NA SOLUBILIDADE DE GASES EM LÍQUIDOS

Tese de Doutoramento em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Isabel Maria Almeida Fonseca e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

José Manuel Matias Vieira de Sousa

Efeitos químicos na solubilidade de gases em líquidos

Tese de Doutoramento em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para obtenção do grau de Doutor

Orientadora:

Professora Doutora Isabel Maria Almeida Fonseca

Instituições:

CIEPQPF - Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra

Coimbra

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“A experiência nunca falha, apenas as nossas opiniões falham, ao esperar da experiência aquilo que ela não é capaz de oferecer.”

Leonardo da Vinci.

Ao meu pai, e irmãos Sérgio e Rui (*in memorium*), à minha mãe e ao meu irmão Vítor.

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação marca o final de uma importante etapa da minha vida académica. É com muita satisfação que expresso aqui o mais profundo agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Em primeiro lugar quero expressar o meu sincero agradecimento à Professora Doutora Isabel Fonseca, pela orientação científica, pela revisão crítica desta dissertação, enfim, por todo o contributo prestado para o resultado final do trabalho.

Ao Professor Doutor Abel Ferreira e ao Doutor António José Queimada pela sua disponibilidade e sugestões no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Engenheiro Horácio Fachada, pelo trabalho realizado no desenvolvimento do aparelho de medição da solubilidade gás/líquido, ao implementar o sistema de controlo da pressão e o sistema de medição do gás dissolvido.

Ao José Pedro Almeida pelo seu contributo na parte experimental no início deste trabalho e ao José Granjo pelos momentos de trabalho referentes aos líquidos iónicos.

Ao senhor Amaro Feliciano do Departamento de Química e ao senhor José Santos, das oficinas do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pela sua prontidão nas reparações na linha de vácuo e no aparelho de medição da solubilidade.

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pela disponibilização das condições materiais necessárias e indispensáveis ao desenvolvimento do trabalho experimental e ao Departamento de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, pelo incentivo e por na medida do possível oferecer-me as condições temporais para a realização deste trabalho de tese.

Por último, agradeço à minha esposa Vera, por todo o seu amor e carinho que tem demonstrado por mim e que sempre me apoiou e incentivou nas horas mais difíceis. Aos meus filhos, Catarina e José Miguel, pelos momentos vividos ao longo de todos estes anos.

RESUMO

Existem muito poucos estudos sobre o efeito das forças químicas na solubilidade dos gases em líquidos, devido sobretudo à inerente dificuldade em caracterizar quantitativamente essas forças, onde as ligações por pontes de hidrogénio representam o efeito químico mais comum em soluções termodinâmicas. No entanto, os efeitos químicos na solubilidade gás/líquido podem também resultar de outros tipos de forças de ligação, levando à formação de complexos entre espécies dadoras de eletrões e espécies aceitadoras de eletrões. Neste trabalho, foi efetuado o estudo do efeito da associação entre as moléculas do soluto e do solvente na solubilidade de gases em líquidos, em particular na solubilidade de halocarbonetos em solventes orgânicos. Dos gases estudados salientam-se os hidrofluorcarbonetos que são compostos organofluorados com propriedades peculiares que os tornam atrativos na indústria química.

Os valores experimentais da solubilidade gás/líquido para os sistemas halocarbonetos / solventes orgânicos são escassos, ou mesmo inexistentes na literatura. Razão pela qual foi determinada experimentalmente a solubilidade de halocarbonetos gasosos em três classes diferentes de solventes orgânicos: os álcoois, considerados líquidos associados através de ligações de hidrogénio, sendo o efeito químico previsível na solubilidade nestes sistemas (halocarbonetos/álcoois), a existência de ligações de hidrogénio entre o oxigénio do álcool e o hidrogénio dos halocarbonetos; os solventes aromáticos onde a natureza do grupo substituinte no anel benzénico desempenha uma função importante na solubilidade, devido à existência de grupos dadores de eletrões que favorecem a formação de complexos, ou a existência de grupos sacadores de eletrões do anel que impedem a formação de complexos; e, por último, os líquidos iónicos, que devido à sua complexidade ao apresentarem uma combinação multifacetada de interações resultantes da sua carga elétrica, polaridade e estrutura molecular e eletrónica, dificulta o estudo dos efeitos químicos na solubilidade de gases nestes solventes.

As medições foram efetuadas à pressão atmosférica e na gama de temperaturas [284; 313 K], numa instalação de vácuo que incorpora um método volumétrico. Os valores experimentais da solubilidade obtidos permitiram o desenvolvimento de correlações para a solubilidade do tetrafluormetano e dos hidrofluorcarbonetos nos álcoois, as quais são função de alguns parâmetros de natureza química característicos do solvente e/ou do soluto. As solubilidades dos halocarbonetos em solventes orgânicos foram descritas usando um modelo que inclui a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong com a adição de um termo associativo, modelo este designado por *Cubic-Plus-Association*. Além deste modelo foi também utilizada a teoria das soluções regulares para o desenvolvimento de um modelo capaz de descrever as solubilidades dos hidrofluorcarbonetos em líquidos iónicos.

ABSTRACT

There are few systematic studies of the effect of the chemical forces on gas solubility, primarily because of the inherent difficulty to characterize these forces in a quantitative way, where the hydrogen-bonding is probably the most common chemical effect in thermodynamic solutions. However chemical effects may also result from other kinds of bonding forces, leading to the formation of complexes between electron donors/acceptors compounds. In this work, we have studied the effect of the association between the solute and the solvent molecules on the solubility of gases in liquids, particularly the solubility of halocarbons in organic solvents. From the gases studied we can stressed the hydrofluorocarbons that are fluoro-organic compounds with peculiar properties which make them attractive to the chemical industry.

The experimental gas/liquid solubility values for the systems halocarbons/organic solvents are scarce or even non-existent in literature. Therefore the solubility of gaseous halocarbons was experimentally determined in three different types of organic solvents: the lower alcohols, considered associated liquids by means of hydrogen-bonding, where the predictable chemical effect on the solubility in these systems is the existence of the hydrogen bond between the oxygen of the alcohol and the hydrogen of the halocarbons; the aromatic solvents where the nature of the substitution group on the benzene ring plays an important role in the solubility, due to the existence of the electron-donating groups which promote the formation of complexes, or the existence of electron-withdraw groups which have the opposite effect to the complex formation; and, finally, the ionic liquids, where the study of the chemical effects on the solubility of gases in these solvents becomes a harder task, essentially due to the complexity of ionic liquids that present a multifaceted combination of interactions that result from its electric charge, polarity and the molecular and electronic structures.

The measurements were made at atmospheric pressure and a in the temperature range [284; 313 K], in a vacuum apparatus using a volumetric method. The obtained experimental solubility values allowed the development of correlations to the solubility of the tetrafluoromethane and the hydrofluorocarbons in alcohols, which are function of some chemical parameters characteristic of the solvent and/or the solute. The solubilities of halocarbons in organic solvents were described using a model that includes the Soave-Redlich-Kwong cubic equation of state with the addition of an associative term, known as Cubic-Plus-Association. Besides this model, the regular-solution theory was also used for the development of a model able to describe the solubilities of the hydrofluorocarbons in ionic liquids.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Listam-se a seguir as publicações que resultaram do trabalho de investigação desenvolvido nesta Tese.

Publicações em revistas internacionais com arbitragem

J.M.M.V. Sousa, A.G.M. Ferreira, H.C.Fachada, I.M.A. Fonseca. *Solubility of CF₄ in lower alcohols*. Fluid Phase Equilib. 296 (2010) 95 – 98.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.007>

J.M.M.V. Sousa, J.P.B. Almeida, A.G.M. Ferreira, H C. Fachada, I.M.A. Fonseca. *Solubility of HFCs in lower alcohols*. Fluid Phase Equilib. 303 (2011) 115 – 119.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.01.003>

J.M.M.V. Sousa, A.J. Queimada, E.A. Macedo, I.M.A. Fonseca. *Solubility of hydrofluorocarbons in aromatic solvents and alcohols: Experimental data and modeling with CPA EoS*. Fluid Phase Equilib. 337 (2013) 60 – 66.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.013>

José M.M.V. Sousa, José F.O. Granjo, António J. Queimada, Abel G.M. Ferreira, Nuno M.C. Oliveira, Isabel M.A. Fonseca. *Solubilities of hydrofluorocarbons in ionic liquids: Experimental and modelling study*. J. Chem. Thermodyn. 73 (2014) 36 – 43.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.013>

José M.M.V. Sousa, José F.O. Granjo, António J. Queimada, Abel G.M. Ferreira, Nuno M.C. Oliveira, Isabel M.A. Fonseca. *Solubilities of hydrofluorocarbons in phosphonium-based ionic liquids: experimental and modelling study*. J. Chem. Thermodyn. 79 (2014) 184 – 191.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2014.08.001>

J.M.M.V. Sousa, I.M.A. Fonseca *Solubility of hydrofluorocarbons in halobenzene solvents*. J. Chem. Eng. Data 59 (2014) 3605 – 3609.

<http://dx.doi.org/10.1021/je500525q>

Comunicações em conferências

J.M.M.V. Sousa, A.G.M. Ferreira, H.C. Fachada, I.M.A. Fonseca. “*Solubility of CF₄ in lower alcohols*”. VIII IberoAmerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design– EQUIFASE 2009, Praia da Rocha, Portugal.

J.M.M.V. Sousa, A.G.M. Ferreira, H.C. Fachada, I.M.A. Fonseca. “*Solubility of HFCs in aromatic solvents*”. Thermodynamics 2011 Conference, Atenas, Grécia.

J.M.M.V. Sousa, A.G.M. Ferreira, H.C. Fachada, I.M.A. Fonseca. “*Solubility of CH₃X (X=F, Cl, Br) in lower alcohols*”. Chempor 2011 Conference, Costa da Caparica, Portugal.

J.M.M.V. Sousa, I.M.A. Fonseca. “*Solubility of hydrofluorocarbons in halobenzene solvents*”. Thermodynamics 2013 Conference, Manchester, Reino Unido.

José M.M.V. Sousa, Isabel M.A. Fonseca. “*Solubility of methyl halides (CH₃X with X=F, Cl, Br) in aromatic solvents* “.20th European Conference on Thermophysical Properties Thermodynamics (ECTP 2014), Porto, Portugal.

ÍNDICE DE CONTEÚDOS

| | |
|--|-----------|
| RESUMO | ix |
| ABSTRACT | x |
| LISTA DE PUBLICAÇÕES | xi |
| ÍNDICE DE CONTEÚDOS | xiii |
| ÍNDICE DE TABELAS | xvi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xxi |
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| 1.1. IMPORTÂNCIA E MOTIVAÇÃO | 1 |
| 1.2. OBJETIVOS | 4 |
| CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 2.1. INTRODUÇÃO | 7 |
| 2.1.1. SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES ALIFÁTICOS | 8 |
| 2.1.2. SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES AROMÁTICOS | 11 |
| 2.1.3. SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS | 13 |
| 2.2. MÉTODOS DE PREVISÃO DA SOLUBILIDADE GÁS/LÍQUIDO | 16 |
| 2.2.1. CORRELAÇÕES | 16 |
| 2.2.2. MODELOS PREDITIVOS | 17 |
| 2.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DE GASES EM LÍQUIDOS | 19 |
| 2.3.1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 2.3.2. MÉTODO GRAVIMÉTRICO | 20 |
| 2.3.2.1. MICROBALANÇA GRAVIMÉTRICA | 20 |
| 2.3.2.2. MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO | 21 |
| 2.3.3. CROMATOGRAFIA GASOSA | 21 |
| 2.3.4. MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA DE MASSA | 22 |
| 2.3.5. MÉTODOS MANOMÉTRICOS / VOLUMÉTRICOS | 22 |
| CAPÍTULO 3. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE G/L | 29 |
| 3.1. INTRODUÇÃO | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 30 |
| 3.2.1. MATERIAIS | 30 |
| 3.2.2. APARELHO EXPERIMENTAL | 34 |
| 3.2.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A MEDIÇÃO DA SOLUBILIDADE G/L.. | 35 |
| 3.3. CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE G/L..... | 37 |
| 3.3.1. PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS..... | 38 |
| 3.3.2. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS..... | 43 |
| 3.3.3. ALGORITMO DE CÁLCULO DA SOLUBILIDADE G/L | 44 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO..... | 49 |
| 4.1. INTRODUÇÃO | 49 |
| 4.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HALOCARBONETOS EM ÁLCOOIS | 50 |
| 4.2.1. SOLUBILIDADE DO CF ₄ E HIDROFLUORCARBONETOS EM ÁLCOOIS | 50 |
| 4.2.2. SOLUBILIDADE DE CH ₃ X (X= F, Cl, Br) EM ÁLCOOIS | 57 |
| 4.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES AROMÁTICOS C ₆ H _(6-n) (CH ₃) _n (n = 0, 1, 2, 3)..... | 62 |
| 4.3.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DO CF ₄ E HFCs EM C ₆ H _(6-n) (CH ₃) _n (n = 0, 1, 2, 3) | 62 |
| 4.3.2. SOLUBILIDADE DE CH ₃ X (X= F, Cl, Br) EM C ₆ H _(6-n) (CH ₃) _n (n = 0, 1, 2, 3).. | 68 |
| 4.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HALOCARBONETOS EM HALOBENZENOS | 72 |
| 4.4.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DO CF ₄ E HFCs EM HALOBENZENOS [C ₆ H ₅ X COM X=F, Cl, Br] | 73 |
| 4.4.2. SOLUBILIDADE DE CH ₃ X EM HALOBENZENOS C ₆ H ₅ X COM X=F, Cl, Br]..... | 79 |
| 4.5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HFCs EM LÍQUIDOS IÔNICOS | 83 |
| 4.6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HFCs EM LÍQUIDOS IÔNICOS COM CATIONES FOSFÔNIO | 87 |
| CAPÍTULO 5. CORRELAÇÕES | 93 |
| 5.1. INTRODUÇÃO | 93 |
| 5.2. CORRELAÇÃO PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DO CF ₄ EM ÁLCOOIS | 94 |
| 5.3. CORRELAÇÃO PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DE HFCs EM ÁLCOOIS | 96 |

| | |
|--|------------|
| CAPÍTULO 6. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO CPA | 99 |
| 6.1. INTRODUÇÃO..... | 99 |
| 6.2. PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS DA EQUAÇÃO DE ESTADO CPA..... | 100 |
| 6.3. PARAMETRIZAÇÃO | 104 |
| 6.3.1. ESQUEMA DE ASSOCIAÇÃO | 104 |
| 6.3.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS COMPOSTOS PUROS USADOS NA CPA | 105 |
| 6.4. RESULTADOS DA MODELIZAÇÃO E DISCUSSÃO | 110 |
| 6.4.1. INTRODUÇÃO | 110 |
| 6.4.2. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM ÁLCOOIS..... | 110 |
| 6.4.3. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES AROMÁTICOS | 113 |
| 6.4.4. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HIDROFLUORCARBONETOS EM RTILs | 118 |
| CAPÍTULO 7. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HFCs EM RTILs USANDO A TEORIA DAS SOLUÇÕES REGULARES..... | 123 |
| 7.1. INTRODUÇÃO..... | 123 |
| 7.2. RESULTADOS DA MODELIZAÇÃO COM A RST E DISCUSSÃO..... | 126 |
| CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES | 135 |
| REFERÊNCIAS | 141 |
| APÊNDICE A. PROPRIEDADES DOS HALOCARBONETOS E SOLVENTES | 153 |
| APÊNDICE B. VALORES EXPERIMENTAIS PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DOS HFCs EM TOLUENO | 159 |
| APÊNDICE C. CORRELAÇÕES PARA A DENSIDADE MÁSSICA DOS RTILs VERSUS TEMPERATURA. | 161 |
| APÊNDICE D. RESULTADOS NUMÉRICOS DA MODELIZAÇÃO COM A RST..... | 165 |
| APÊNDICE E. REFERÊNCIAS DOS APÊNDICES | 171 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Solubilidade de halocarbonetos, x_2 (fração molar), em solventes alifáticos à pressão atmosférica. | 10 |
| Tabela 2.2. Solubilidade de halocarbonetos, x_2 (fração molar), em solventes aromáticos à pressão atmosférica. | 13 |
| Tabela 2.3. Solubilidade de halocarbonetos, x_2 (fração molar), em líquidos iônicos à pressão atmosférica. | 14 |
| Tabela 2.4. Principais características dos aparelhos de medição de solubilidades de gases em líquidos referidos neste trabalho. | 28 |
| Tabela 3.1. Halocarbonetos | 31 |
| Tabela 3.2. Álcoois | 31 |
| Tabela 3.3. Solventes aromáticos..... | 32 |
| Tabela 3.4. Líquidos iônicos..... | 33 |
| Tabela 4.1. Resultados experimentais da solubilidade do CF_4 em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 51 |
| Tabela 4.2. Resultados experimentais da solubilidade do CHF_3 em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 52 |
| Tabela 4.3. Resultados experimentais da solubilidade do CH_2F_2 em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 53 |
| Tabela 4.4. Resultados experimentais da solubilidade do CH_3F em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 54 |

| | |
|--|----|
| Tabela 4.5. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T + C \ln(T)$, para a solubilidade de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em álcoois. | 55 |
| Tabela 4.6. Comparação de valores da solubilidade obtidos neste trabalho com os valores retirados da literatura. | 57 |
| Tabela 4.7. Resultados experimentais da solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 58 |
| Tabela 4.8. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T + C \ln(T)$, para a solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em álcoois. | 59 |
| Tabela 4.9. Energia molar de Gibbs da solução, ΔG_2^0 , entalpia molar da solução, ΔH_2^0 e entropia molar da solução, ΔS_2^0 , a 298 K e à pressão de 1 atm, para os sistemas G/L (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em álcoois). | 61 |
| Tabela 4.10. Resultados experimentais da solubilidade do CF_4 em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 63 |
| Tabela 4.11. Resultados experimentais da solubilidade do CHF_3 em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$; à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 64 |
| Tabela 4.12. Resultados experimentais da solubilidade do CH_2F_2 em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 65 |
| Tabela 4.13. Resultados experimentais da solubilidade do CH_3F em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 66 |
| Tabela 4.14. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$ para a solubilidade de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em solventes aromáticos [$C_6H_{(6-n)}(CH_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$)]. | 67 |
| Tabela 4.15. Resultados experimentais da solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 69 |

| | |
|---|----|
| Tabela 4.16. Parâmetros da Equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em solventes aromáticos [$\text{C}_6\text{H}_{(6-n)}(\text{CH}_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$)]. | 70 |
| Tabela 4.17. Resultados experimentais da solubilidade do CF_4 em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T . | 73 |
| Tabela 4.18. Resultados experimentais da solubilidade do CHF_3 em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T . | 74 |
| Tabela 4.19. Resultados experimentais da solubilidade do CH_2F_2 em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T . | 75 |
| Tabela 4.20. Resultados experimentais da solubilidade do CH_3F em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T . | 76 |
| Tabela 4.21. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em halobenzenos [$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ com $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$]. | 77 |
| Tabela 4.22. Resultados experimentais da solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura. | 80 |
| Tabela 4.23. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade de CH_3Cl e CH_3Br em halobenzenos [$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ com ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)]. | 81 |
| Tabela 4.24. Solubilidades experimentais, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, para o CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em RTILs, a 1 atm e em função da temperatura. | 84 |
| Tabela 4.25. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade do CH_3F , CH_2F_2 e CHF_3 , em RTILs. | 85 |
| Tabela 4.26. Solubilidades experimentais, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, para CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em RTILs com catiões fosfônio, a 1 atm e em função da temperatura. | 88 |
| Tabela 4.27. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade do CH_3F , CH_2F_2 e CHF_3 em RTILs com catiões fosfônio. | 88 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.1. Número Aceitador de Gutmann, AN, dos álcoois..... | 95 |
| Tabela 5.2. Parâmetros para as moléculas CHF ₃ , CH ₂ F ₂ e CH ₃ F, usados na equação (5.2). | 98 |
| Tabela 6.1. Esquemas de associação (Huang e Radosz, 1990)..... | 104 |
| Tabela 6.2. Parâmetros (a_0 , c_1 , b , ε , β) dos compostos puros usados na CPA, quando os compostos são tratados com não-associados (NA) ou como associados com o esquema de <i>dois-sites</i> (2B) e desvio médio absoluto percentual (AAD) da pressão de vapor, P^σ e da densidade molar, ρ_{liq} | 107 |
| Tabela 6.3. Parâmetros (a_0 , c_1 , b , ε , β) dos RTILs puros usados na CPA, quando os compostos são tratados com não-associados (NA) ou como associados com os esquemas de <i>um-site</i> (1A) e <i>dois-sites</i> (2B). Desvio médio absoluto percentual (AAD) da pressão de vapor, P^σ e da densidade molar ρ_{liq} | 109 |
| Tabela 6.4. Parâmetros k_{ij} e β_{ij} usados na CPA para a modelização da solubilidade de halocarbonetos em álcoois e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%). | 112 |
| Tabela 6.5. Parâmetro k_{ij} usado na equação de estado SRK para a modelização da solubilidade de halocarbonetos em hidrocarbonetos aromáticos e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%). | 115 |
| Tabela 6.6. Parâmetro k_{ij} usado na equação de estado SRK para a modelização da solubilidade de halocarbonetos em halobenzenos e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%). | 116 |
| Tabela 6.7. Desvios médios absolutos da solubilidade, AAD (%), obtidos com o modelo preditivo da CPA para os sistemas HFCs / RTILs, quando os RTILs são tratados com não-associados (NA) ou como associados com os esquemas de associação (1A) e (2B). | 118 |
| Tabela 6.8. Desvios médios absolutos da solubilidade usando a CPA com parâmetros de interação k_{ij} ou β_{ij} , determinados por ajuste aos valores experimentais da solubilidade para cada sistema HFC/RTIL. Os RTILs são tratados como compostos não-associados (NA) ou como associados com os esquemas de associação de <i>um-site</i> (1A) e de <i>dois-sites</i> (2B). . | 121 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 7.1. Valores médios dos parâmetros de solubilidade δ_1 calculados para os RTILs. | 127 |
| Tabela 7.2. Parâmetros de solubilidade δ_2 dos HFCs à temperatura de vaporização obtidos de Yaws, (1999). | 127 |
| Tabela 7.3. Valores dos parâmetros D e E da equação (7.5) e os desvios médios absolutos da solubilidade, AAD (%), para cada HFC. | 130 |
| Tabela 7.4. Valores de (A/R) da equação (7.10) para os sistemas HFCs/RTILs e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%), do conjunto de solubilidades de cada HFC. | 131 |
| Tabela 7.5. Massa molar (Mm), parâmetros d_a e d_b para o cálculo da densidade mássica (ρ_m), volume molar ($V_{m,1}^L$) a 25°C para o RTIL estudado. | 132 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Aparelho de Ben-Naim e Baer, (1963)..... | 25 |
| Figura 2.2. Aparelho de Tominaga <i>et al.</i> (1986)..... | 26 |
| Figura 2.3. Aparelho de medição de solubilidade de gases em líquidos de Fonseca <i>et al.</i> (2007)..... | 27 |
| Figura 2.4. Parte da montagem do aparelho de Fonseca <i>et al.</i> (2007), inserida no tanque | 27 |
| Figura 3.1. Representação esquemática do aparelho de medição de solubilidade de gases em líquidos, Fonseca <i>et al.</i> (2007)..... | 34 |
| Figura 3.2. Fluxograma para o cálculo de x_2 | 47 |
| Figura 3.3. Diagrama para o cálculo de x_2 em líquidos iônicos..... | 48 |
| Figura 4.1. Solubilidade de CF ₄ , CHF ₃ , CH ₂ F ₂ e CH ₃ F em (a) metanol, (b) etanol, (c) 1-propanol e (d) 1-butanol em função da temperatura; os símbolos representam os resultados experimentais, as curvas a função $x_2 = \exp[(A + B/T + C \cdot \ln(T))/R]$ | 56 |
| Figura 4.2. Solubilidade do CH ₃ F, CH ₃ Cl e CH ₃ Br em (a) metanol, (b) etanol, (c) 1-propanol e (d) 1-butanol em função da temperatura; os símbolos representam resultados experimentais, as linhas representam a função $x_2 = \exp[(A + B/T + C \cdot \ln(T))/R]$ | 60 |
| Figura 4.3. Energia molar de Gibbs da solução a 298 K em função da solubilidade do CF ₄ , CHF ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F, CH ₃ Cl e CH ₃ Br em álcoois..... | 62 |
| Figura 4.4. Solubilidade de CF ₄ ($\mu=0$ D), CHF ₃ ($\mu=1.65$ D), CH ₂ F ₂ ($\mu=1.98$ D) e CH ₃ F ($\mu=1.85$ D) em (a) benzeno, (b) tolueno, (c) m-xileno e (d) mesitileno em função da temperatura; os símbolos representam os resultados experimentais, as curvas representam a função $x_2 = \exp[(A + B/T)/R]$, sendo μ o momento dipolar, (Gray e Gubbins, 1980)..... | 68 |
| Figura 4.5. Solubilidade do CH ₃ F, CH ₃ Cl e CH ₃ Br em (a) benzeno, (b) tolueno, (c) m-xileno e (d) mesitileno em função da temperatura; os símbolos representam resultados experimentais, as linhas representam a função $x_2 = \exp[(A + B/T)/R]$ | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.6. Energia molar de Gibbs da solução a 298 K em função da solubilidade do CF ₄ , CHF ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F, CH ₃ Cl e CH ₃ Br em solventes aromáticos. | 72 |
| Figura 4.7. Solubilidade do CF ₄ ($\mu=0$ D), CHF ₃ ($\mu=1.65$ D), CH ₂ F ₂ ($\mu=1.98$ D) e CH ₃ F ($\mu=1.85$ D) em (a) fluorbenzeno, (b) clorobenzeno e (c) bromobenzeno em função da temperatura; os símbolos representam os resultados experimentais, as curvas representam a função $x_2 = \exp[(A + B / T) / R]$, μ , momento dipolar expresso em Debye (Gray e Gubbins, 1980). | 78 |
| Figura 4.8. Solubilidade do CH ₃ F, CH ₃ Cl e CH ₃ Br em (a) fluorbenzeno, (b) clorobenzeno e (c) bromobenzeno em função da temperatura; os símbolos representam resultados experimentais, as curvas representam a função, $x_2 = \exp[(A+B/T)/R]$ | 81 |
| Figura 4.9. Energia molar de Gibbs da solução a 298 K em função da solubilidade do CF ₄ , CHF ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F, CH ₃ Cl e CH ₃ Br em halobenzenos. | 83 |
| Figura 4.10. Solubilidade de HFCs em RTILs ([C ₂ mim][NTf ₂], [P _{6,6,6,14}][NTf ₂], [m-2-HEA][Pr] e [m-2-HEA][P]): (a) CHF ₃ , (b) CH ₂ F ₂ e (c) CH ₃ F, em função da temperatura e à pressão atmosférica; os símbolos representam resultados experimentais, as curvas representam a função, $x_2 = \exp[(A+B/T)/R]$ | 86 |
| Figura 4.11. Solubilidade de HFCs em RTILs com catiões fosfônio ([P _{6,6,6,14}] [NTf ₂], [P _{6,6,6,14}] [Cl], [P _{4,4,4,1}] [C ₁ SO ₄] e [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄]): (a) CHF ₃ , (b) CH ₂ F ₂ e (c) CH ₃ F em função da temperatura e à pressão atmosférica; os símbolos representam resultados experimentais, as curvas representam a função, $x_2 = \exp[(A+B/T)/R]$ | 89 |
| Figura 4.12. Rácios (RS) da solubilidade experimental, (a) CHF ₃ , (b) CH ₂ F ₂ e (c) CH ₃ F em [P _{6,6,6,14}][Cl] (□), [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] (○), [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] (◇), [m-2-HEA][P] (▲) [C ₂ mim][NTf ₂] (●) e [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] (■). $RS = x_2$ (no RTIL) / x_2 (no [m-2-HEA][Pr]). ... | 91 |
| Figura 5.1. Solubilidade do CF ₄ a 298 K e à pressão parcial $P_2 = 101.325$ kPa em álcoois, em função do número aceitador de Gutmann (AN). Os valores da solubilidade do 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol e 1-decanol foram retirados de Clever <i>et al.</i> (2005). Os valores de AN foram obtidos de Marcus, (1998). | 95 |
| Figura 5.2. Energia livre molar de Gibbs da solução, ΔG_2^0 , a 298 K em função da solubilidade do CF ₄ em álcoois e alcanos. | 96 |

Figura 5.3. Solubilidade, x_2 , do CH_3F ($\mu^*=1.504$), CH_2F_2 ($\mu^*=1.476$) e CHF_3 ($\mu^*=1.139$) em função do número aceitador de Gutmann (AN) dos álcoois e do momento dipolar reduzido dos gases (μ^*). Os símbolos representam os valores experimentais, as curvas representam os valores obtidos pela equação (5.3). 97

Figura 6.1. Modelização da solubilidade dos halocarbonetos com a CPA [(a) CF_4 , (b) CHF_3 , (c) CH_2F_2 , (d) CH_3F , (e) CH_3Cl e (f) CH_3Br] em álcoois [metanol (\blacktriangle , \cdots , Δ), etanol (\blacklozenge , \cdots , \diamond), 1-propanol (\blacksquare , \cdots , \square), 1-butanol (\bullet , $---$, \circ)] em função da temperatura. Os símbolos a cheio representam as solubilidades experimentais; as curvas referem-se às solubilidades obtidas pela CPA com k_{ij} e β_{ij} ; os símbolos abertos referem-se às solubilidades obtidas com o modelo da CPA preditivo. 111

Figura 6.2. Modelização da solubilidade com a equação de estado SRK, do [CF_4 (\bullet , \cdots), CHF_3 (\blacklozenge , \cdots), CH_3F (\blacktriangle , \cdots), CH_2F_2 (\blacksquare , $---$)] no m-xileno em função da temperatura. Os símbolos representam as solubilidades experimentais; as curvas contínuas referem-se às solubilidades obtidas da SRK com k_{ij} e as curvas a tracejado referem-se às solubilidades obtidas com o modelo preditivo da SRK. 114

Figura 6.3. Modelização da solubilidade com a equação de estado SRK, do CH_3Cl e CH_3Br em hidrocarbonetos aromáticos [Benzeno (\blacklozenge , \diamond), tolueno (\blacktriangle , Δ), m-xileno (\blacksquare , \square), mesitileno (\bullet , \circ)] em função da temperatura. Os símbolos representam as solubilidades experimentais (cheios para o CH_3Cl , abertos para o CH_3Br); as curvas referem-se às solubilidades obtidas da equação de estado SRK com a utilização de k_{ij} 117

Figura 6.4. Modelização da solubilidade dos HFCs com a CPA [(a) CHF_3 , (b) CH_2F_2 e (c) CH_3F] em RTILs ([m-2-HEA] [Pr] (\bullet , \cdots), [m-2-HEA] [P] (\blacklozenge , \cdots), [C₂mim] [NTf₂] (\blacksquare , \cdots), [P_{6,6,6,14}] [NTf₂] (\blacktriangle , $---$)) em função da temperatura. Os símbolos representam as solubilidades experimentais e as curvas referem-se às solubilidades obtidas com o modelo preditivo da CPA. 119

Figura 7.1. Variação de $\ln H_{2,1}$ em função de $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ para o CHF_3 em RTILs, à temperatura de referência T_{ref} de 288.15 K. A reta representa a função descrita pela equação (7.5) e os pontos dentro da elipse não são representados por esta equação. 128

Figura 7.2. Variação de $\ln H_{2,1}$ em função de $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ para o CH_2F_2 em RTILs, à temperatura de referência T_{ref} de 288.15 K. A reta representa a função descrita pela equação (7.5) e os pontos dentro da elipse não são representados por esta equação. 129

Figura 7.3. Variação de $\ln H_{2,1}$ em função de $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ para o CH_3F em RTILs, à temperatura de referência T_{ref} de 288.15 K. A reta representa a função descrita pela equação (7.5) e os pontos dentro da elipse não são representados por esta equação. 129

Figura 7.4. Constante de Henry do CHF_3 versus volume molar líquido do RTIL à potência (-4/3) e à temperatura de 25 °C do $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ (\square), $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (\circ), $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ (\diamond), $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ (\blacktriangle), $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (\bullet) e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (\blacksquare). A região sombreada representa o intervalo de confiança de 95% no modelo RST (reta). 133

Figura 7.5. Constante de Henry do CH_2F_2 versus volume molar líquido do RTIL à potência (-4/3) e à temperatura de 25 °C do $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ (\square), $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (\circ), $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ (\diamond), $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ (\blacktriangle), $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (\bullet) e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (\blacksquare). A região sombreada representa o intervalo de confiança de 95% no modelo RST (reta). 133

Figura 7.6. Constante de Henry do CH_3F versus volume molar líquido do RTIL à potência (-4/3) e à temperatura de 25 °C do $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ (\square), $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (\circ), $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ (\diamond), $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ (\blacktriangle), $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (\bullet) e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (\blacksquare). A região sombreada representa o intervalo de confiança de 95% no modelo RST (reta). 134

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO GERAL

1.1. IMPORTÂNCIA E MOTIVAÇÃO

O conhecimento das propriedades termodinâmicas, em especial a solubilidade de gases em líquidos tem-se revelado ser de grande importância na biologia, medicina e engenharia química, além de permitir alargar a base de estudo sobre as forças intermoleculares existentes numa mistura. No entanto, os conhecimentos fundamentais para a descrição do equilíbrio gás/líquido está ainda longe de ser completo. Sabendo-se que nas misturas líquidas, os desvios ao comportamento ideal podem ser interpretados em termos de forças intermoleculares existentes no interior da mistura, onde o solvente nunca é uma substância inerte que apenas tem a função de envolver o soluto, mas sim uma substância que interage com o soluto. Pelo que é conveniente distinguir essas forças intermoleculares entre forças (químicas) atrativas fortes, principais responsáveis pela formação das espécies químicas e forças (físicas) atrativas fracas, chamadas forças de van der Waals. Contudo essa distinção não é fácil de visualizar, uma vez que todas as moléculas têm forças que atuam entre elas,

sendo o conjunto de todas estas forças o responsável pela maior ou menor solubilidade do gás no líquido (Prausnitz *et al.*, 1999).

É razoável considerar que as forças químicas estão ausentes nas soluções líquidas simples de moléculas não polares, já não sendo razoável desprezar estas forças nas misturas líquidas onde as ligações de hidrogénio ou as forças de interação por transferência de carga (*i.e.* interações por deslocalização eletrónica, entre as orbitais de uma molécula dadora de carga e as orbitais de uma molécula recetora) são apreciáveis.

As ligações de hidrogénio podem ocorrer em moléculas que contêm um hidrogénio ligado a um átomo eletronegativo, como por exemplo, os álcoois, os quais têm tendência a associarem-se e a solvatarem-se com outras moléculas que possuem átomos eletronegativos. A energia das ligações de hidrogénio encontra-se na gama de 8 a 40 kJ mol⁻¹, enquanto que a energia usual das ligações covalentes varia de 200 a 400 kJ mol⁻¹. Como resultado, a ligação de hidrogénio é quebrada com mais facilidade (Prausnitz *et al.*, 1986).

É de prever a existência de forças químicas (ligações de hidrogénio ou a transferência de carga) entre solventes líquidos (com um átomo de hidrogénio ligado a um átomo eletronegativo, ou com capacidades dadoras/aceitadoras de eletrões) e gases polares, mais especificamente os halocarbonetos. Destes gases salientam-se os hidrofluorcarbonetos que são compostos organofluorados com propriedades físicas e químicas específicas, o que faz com que estes compostos tenham larga aplicação na indústria química (produtos farmacêuticos, agrotóxicos, química fina, etc.) essencialmente devido à ligação covalente C – F. Esta ligação C – F é uma das mais fortes em química orgânica (uma energia de ligação de ≈ 480 kJ/mol), o que é bastante mais forte do que as energias de ligação do carbono com outros halogéneos (uma energia média de ligação, por exemplo do C – Cl é 320 kJ / mol), o que faz com que os compostos organofluorados tenham uma alta estabilidade térmica e química (Kirsch, 2004). Além disso, o átomo de flúor tem a mais alta eletronegatividade de todos os elementos (3.98 na escala de Pauling). Isto faz com que a elevada eletronegatividade do flúor conduza a uma polarização menos covalente e a um carácter mais eletrostático para a ligação C – F, causando um momento dipolar da ligação relativamente grande (1,41 D (Kirsch, 2004)). O dipolo interage com outros dipolos que se aproximem, de tal forma que, as conformações preferidas dos compostos organofluorados podem ser frequentemente interpretadas por interações eletrostáticas (O'Hagan, 2008).

O estudo dos efeitos químicos na solubilidade de gases em líquidos iônicos é uma tarefa difícil de efetuar, essencialmente porque os líquidos iônicos são líquidos altamente complexos, apresentando uma combinação multifacetada de interações específicas (Coulombicas, van der Waals, ligações de hidrogénio, e interações $\pi \cdot \cdot \pi$) resultado da sua carga elétrica, polaridade e estrutura molecular e eletrónica (Freire *et al.*, 2010).

Grande parte dos valores de solubilidade para halocarbonetos gasosos encontrados na literatura referem-se à água pura ou a água dos oceanos, existindo um vazio de dados experimentais destes freons em solventes orgânicos, onde os efeitos químicos entre soluto e solvente são dominantes. Além disso, muitas das teorias para a previsão da solubilidade gás/líquido não são aplicáveis nestes casos em que as moléculas são complexas.

Pelas razões apontadas, aumenta a importância da realização de um estudo experimental da solubilidade destes gases em solventes orgânicos, assim como a modelização da solubilidade destes sistemas e o desenvolvimento de correlações desta propriedade com alguns parâmetros de natureza química e física característicos do solvente e/ou do soluto.

Neste trabalho foi utilizado um procedimento experimental descrito na referência Fonseca *et al.* (2007) para a medição da solubilidade de gases em líquidos. Os sistemas G/L estudados são constituídos por gases organofluorados (tetrafluormetano e hidrofluorcarbonetos) dado o interesse destes gases em diversas áreas de investigação, e por solventes orgânicos voláteis (álcoois e compostos aromáticos) e por solventes pouco voláteis (líquidos iônicos). Para além destes gases organofluorados, também foram estudados dois outros gases, o clorometano e o bromometano. O trabalho teórico foi dividido em três partes: a primeira, que consiste no desenvolvimento de correlações para a solubilidade em função de parâmetros de natureza físicos e/ou químicos característicos do soluto e do solvente; a segunda, no uso da equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA) para a correlação e previsão das solubilidades; e por último na terceira parte é efetuado o desenvolvimento de um modelo semi-empírico baseado na teoria das soluções regulares para a modelização das solubilidades dos HFCs em líquidos iônicos.

1.2. OBJETIVOS

Um dos principais objetivos desta tese é o estudo dos efeitos químicos na solubilidade de gases em líquidos através da determinação experimental da solubilidade de halocarbonetos em solventes orgânicos à pressão atmosférica. Este estudo representa mais um passo na investigação do comportamento das soluções, uma vez que os valores da solubilidade são uma excelente ferramenta para essa investigação.

O capítulo 2, começa por apresentar uma revisão bibliográfica profunda sobre o estado atual do tema objeto deste estudo, focando-se na solubilidade de halocarbonetos em solventes orgânicos, onde é apresentada uma recolha de valores experimentais existentes na literatura da solubilidade do CF_4 e dos hidrofluorcarbonetos (CH_3F , CH_2F_2 e CHF_3) em solventes orgânicos e à pressão atmosférica. Neste mesmo capítulo são efetuadas referências a correlações e a modelos preditivos para o cálculo da solubilidade G/L. Por último, são abordados os diferentes métodos experimentais para a medição da solubilidade de gases em líquidos.

No capítulo 3, é descrito o procedimento experimental utilizado, o qual consiste num método volumétrico para a medição da solubilidade de gases em líquidos. Neste mesmo capítulo são descritos os halocarbonetos gasosos e os solventes usados nesta tese, assim como é apresentado o algoritmo para o cálculo da solubilidade experimental.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, da dissolução de halocarbonetos gasosos (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br) em dois tipos diferentes de solventes, os álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol) e os solventes aromáticos (benzeno, tolueno, m-xileno, mesitileno, fluorbenzeno, clorobenzeno e bromobenzeno), à pressão atmosférica e na gama de temperaturas [284, 313 K]. Neste mesmo capítulo são também apresentadas e discutidas as solubilidades experimentais à pressão atmosférica e na gama de temperaturas de 288 a 310 K, dos hidrofluorcarbonetos (CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F) nos seguintes líquidos iónicos: (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$)), amónios (pentanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio ($[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$), propanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio ($[\text{m-2-HEA}][\text{Pr}]$)), e fosfónios (bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfónio ($[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$), cloreto de trihexiltetradecilfosfónio

([P_{6,6,6,14}][Cl]), metilsulfato de tributimetilfosfônio ([P_{4,4,4,1}][C₁SO₄]) e dietilfosfato de tributietilfosfônio ([P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄])).

A modelização das solubilidades dos sistemas G/L estudados nesta tese é apresentada nos capítulos 5, 6 e 7. No capítulo 5, são desenvolvidas correlações entre a solubilidade do gás e alguns parâmetros característicos do solvente e/ou do soluto. No capítulo 6, é usada a equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA), para a modelização das solubilidades usando o modelo preditivo e o modelo correlativo. Por último no capítulo 7, é efetuada a modelização da solubilidade dos hidrofluorcarbonetos em líquidos iônicos, com um modelo semi-empírico baseado na teoria das soluções regulares.

As principais conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 8.

CAPÍTULO 2.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INTRODUÇÃO

Na literatura existem poucos estudos sobre o efeito das forças químicas na solubilidade de gases em líquidos, principalmente por causa da dificuldade em caracterizar estas forças de forma quantitativa, em que a ligação de hidrogénio é provavelmente o efeito químico mais comum em soluções termodinâmicas. Estes efeitos químicos também podem existir a partir de outros tipos de forças de ligação conduzindo à formação de complexos entre os doadores de eletrões e aceitadores de eletrões, que por vezes são chamados de "complexos de transferência de carga" (Prausnitz *et al.*, 1999).

Atualmente existem na literatura alguns trabalhos importantes que estudam a importância do efeito da associação em soluções líquidas, no caso particular através do estudo da solubilidade experimental dos halocarbonetos em vários solventes.

2.1.1. SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES ALIFÁTICOS

Zelhoefer *et al.* (1938) determinaram a solubilidade do CHFCl_2 (freon-21) numa variedade de solventes, distribuídos de uma forma um pouco grosseira em três grupos: um primeiro grupo (constituído por glicóis) em que a solubilidade é menor do que a ideal (desvios positivos à lei de Raoult), um segundo grupo formado essencialmente por solventes aromáticos (descrito em 2.1.2) que apresentam baixos desvios à lei de Raoult e por último um terceiro grupo (constituído por éteres e amidas) em que a solubilidade é maior que a ideal (desvios negativos à lei de Raoult) (Prausnitz *et al.*, 1999). Os valores da solubilidade obtidos foram interpretados qualitativamente através do conceito da ligação de hidrogénio entre as moléculas das espécies presentes na solução líquida, uma vez que o freon-21 tem um átomo de hidrogénio ácido e sempre que o solvente atua como um aceitador de protões proveniente do soluto pode considerar-se de certa forma um bom solvente. No caso dos glicóis, que são líquidos associados essencialmente através de ligações de hidrogénio ($\text{O-H}\cdots\text{O}$), são considerados maus solventes para solutos, tais como o CHFCl_2 (freon-21), conseguindo formar apenas ligações de hidrogénio fracas. Em relação aos solventes aromáticos, as forças químicas destes solventes (causam desvios negativos à lei de Raoult) são suficientemente fortes para se sobreporem às forças físicas (que usualmente provocam desvios positivos à lei de Raoult), com o resultado de a solubilidade ser próxima da ideal (Prausnitz *et al.*, 1999). No entanto, nestes solventes a introdução de grupos metilo no anel benzénico aumenta a sua capacidade para atuarem como aceitadores de protões. Para o terceiro grupo relativo aos éteres e amidas, verifica-se que o átomo de oxigénio nos éteres e o átomo de nitrogénio nas amidas são bons aceitadores de protões provenientes das moléculas do soluto, uma vez que os éteres e amidas não se associam numa extensão apreciável, como acontece com os glicóis. Este mesmo autor e seus colaboradores indicaram que na série de solutos, CH_3X , CH_2X_2 , CHX_3 , CX_4 , em que X é um átomo de halogénio, as solubilidades destes solutos em solventes que contêm átomos dadores (oxigénio ou nitrogénio) aumentam na ordem $\text{CH}_3\text{X} < \text{CH}_2\text{X}_2 < \text{CHX}_3$, diminuindo acentuadamente na passagem para o CX_4 (Zelhoefer *et al.*, 1938). Isto deve-se ao facto de o processo de dissolução do gás no solvente ser realizado através da formação de um complexo entre o

halocarboneto (com hidrogénios) e as moléculas de solvente por meio de ligações de hidrogénio, $C-H \cdots O$, onde a presença de átomos de halogéneo fortemente atratores de elétrons ligados ao carbono da molécula de soluto torna o(s) hidrogénio(s) disponíveis para coordenação com o átomo dador da molécula de solvente. Este cenário foi confirmado por cálculos *ab-initio* (Urata *et al.*, 2004) sobre interações intermoleculares entre hidrofluorcarbonetos (HFCs) e éteres fluorados, que mostraram, que os átomos de flúor do HFC polarizam a ligação C-H, aumentando assim a interação $C-H \cdots O$. Os resultados destes cálculos *ab initio* permitem concluir que a interação $F_n H_{(3-n)} C-H \cdots O$ ($n = 1, 2, 3$) aumenta substancialmente com o aumento do número de átomos de flúor. Outro estudo teórico por cálculos *ab initio* sobre a formação de interações sob a forma de pontes de hidrogénio ($C-H \cdots O$) nos sistemas H_2O / CH_3F , H_2O / CH_2F_2 e H_2O / CHF_3 indicaram que a inclusão de átomos de flúor nos HFCs provoca um aumento da força da ligação de hidrogénio (Alkota e Maluendes, 1995).

A Tabela 2.1 apresenta uma revisão bibliográfica dos dados de solubilidade de halocarbonetos em solventes alifáticos. Verificando-se uma escassez de valores experimentais da solubilidade dos HFCs neste tipo de solventes, com a exceção do CF_4 . No entanto, este gás não apresenta interações intermoleculares do tipo das forças químicas.

Tabela 2.1. Solubilidade de halocarbonetos, x_2 (fração molar), em solventes alifáticos à pressão atmosférica.

| Soluto (Gás) | Solvente | Temperatura /K | n° p ^{tos} | $x_2/10^{-4}$ | Ref. | |
|--|---|-----------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Alcanos | | | | | | |
| CF ₄ | Heptano (C ₇ H ₁₆) | [277.95-307.08] | 4 | [22.57 – 21.12] | Archer e Hildebrand, 1963 | |
| | Octano (C ₈ H ₁₈) | [297.48-308.51] | 4 | [19.65-19.57] | Wilhelm <i>et al.</i> , 1971 | |
| | | [283.21-298.21] | 2 | [20.47-20.00] | Wilcock <i>et al.</i> , 1978 | |
| | 2,2,4-Trimetilpentano (C ₈ H ₁₈) | 298.15 | 1 | 26.25 | Hesse <i>et al.</i> , 1999 | |
| | | [277.80-297.65] | 3 | [31.61-29.23] | Archer e Hildebrand, 1963 | |
| | Decano (C ₁₀ H ₂₂) | 298.12 | 1 | 18.73 | Wilcock <i>et al.</i> , 1978 | |
| | Tetraclorometano (CCl ₄) | [279.51-307.54] | 4 | [11.91-11.99] | Archer e Hildebrand, 1963 | |
| | Cicloalcanos | | | | | |
| | Ciclohexano (C ₆ H ₁₂) | 298.15 | 1 | 10.30 | Dymond e Hildebrand, 1967 | |
| | | [278.14-308.15] | 4 | [10.22-10.32] | Archer e Hildebrand, 1963 | |
| | Metilciclohexano (C ₇ H ₁₄) | [284.40-313.25] | 3 | [12.97-13.26] | Field <i>et al.</i> , 1974 | |
| cis-1,2-dimetilciclohexano (C ₈ H ₁₆) | [297.90-312.99] | 2 | [12.54-12.38] | Geller <i>et al.</i> , 1976 | | |
| trans-1,2-dimetilciclohexano (C ₈ H ₁₆) | [298.07-313.03] | 2 | [14.92-14.86] | Geller <i>et al.</i> , 1976 | | |
| trans-1,3-dimetilciclohexano (C ₈ H ₁₆) | [298.11-312.98] | 2 | [15.19-14.99] | Geller <i>et al.</i> , 1976 | | |
| Bromociclohexano (C ₆ H ₁₁ Br) | [263.15-303.15] | 5 | [3.88-4.33] | Lopez <i>et al.</i> , 1987 | | |
| Clorociclohexano (C ₆ H ₁₁ Cl) | [263.15-303.15] | 5 | [5.88-6.13] | Lopez <i>et al.</i> , 1987 | | |
| ciclooctano (C ₈ H ₁₆) | [289.11-313.43] | 3 | [6.43-7.79] | Wilcock <i>et al.</i> , 1977 | | |
| 1,4-dioxano (C ₄ H ₈ O) | [285.15-303.15] | 5 | [3.22-3.46] | Gallardo <i>et al.</i> , 1983 | | |
| Oxano (C ₅ H ₁₀ O) | [273.15-303.15] | 5 | [7.24-7.40] | Gibanel <i>et al.</i> , 1994 | | |
| Tetrahidro-2-metil-furano (C ₅ H ₁₀ O) | [273.15-303.15] | 5 | [9.76-9.78] | Gibanel <i>et al.</i> , 1993a | | |
| Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O) | [273.15-303.15] | 5 | [6.19-6.71] | Gibanel <i>et al.</i> , 1993b | | |
| Cetonas | | | | | | |
| CF ₄ | Ciclohexanona (C ₆ H ₁₀ O) | [273.15-303.15] | 5 | [3.77-3.97] | Gallardo <i>et al.</i> , 1987 | |

| | | | | | |
|--------------------------------|---|-----------------|----|---------------|---------------------------------|
| | 2,6-dimetilciclohexanona (C ₈ H ₁₄ O) | [273.15-303.15] | 5 | [7.5-7.43] | Gallardo <i>et al.</i> , 1990 |
| Álcoois | | | | | |
| | 1- Butanol (C ₄ H ₁₀ O) | [263.15-303.15] | 6 | [6.318-5.711] | Pardo <i>et al.</i> , 1995 |
| | 2- Butanol (C ₄ H ₁₀ O) | [263.15-303.15] | 6 | [7.693-6.693] | Pardo <i>et al.</i> , 1997 |
| | 2-metil-1-propanol (C ₄ H ₁₀ O) | [263.15-303.15] | 6 | [8.173-6.652] | Pardo <i>et al.</i> , 1997 |
| | 1-octanol (C ₈ H ₁₇ O) | [282.66-313.48] | 3 | [7.022-7.298] | Wilcock <i>et al.</i> , 1978 |
| | 1-decanol (C ₁₀ H ₂₁ O) | [282.61-313.37] | 3 | [7.747-7.948] | Wilcock <i>et al.</i> , 1978 |
| | 2,2,2-Trifluoroetanol (C ₂ H ₃ F ₃ O) | [268.15-298.15] | 3 | [16.87-13.14] | Mainar <i>et al.</i> , 1996 |
| | 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (C ₃ H ₂ F ₆ O) | [268.15-298.15] | 3 | [38.76-32.15] | Mainar <i>et al.</i> , 1998 |
| Éteres | | | | | |
| | Tri(etileno glicol) éter dimetílico (C ₈ H ₁₈ O ₄) | 298.15 | 1 | 5.696 | Iglesia <i>et al.</i> , 2003 |
| | Tetra(etileno glicol) éter dimetílico (C ₁₀ H ₂₂ O ₅) | 298.15 | 1 | 5.215 | Iglesia <i>et al.</i> , 2003 |
| Ésteres | | | | | |
| | Carbonato de dimetilo (C ₃ H ₆ O ₃) | 298.15 | 1 | 6.871 | Iglesia <i>et al.</i> , 2003 |
| | Carbonato dietílico (C ₅ H ₁₆ O ₃) | 298.15 | 1 | 10.72 | Iglesias <i>et al.</i> , 2003 |
| CH ₂ F ₂ | Metanol (CH ₃ OH) | [289.16-302.26] | 4 | [261-99] | Takenouchi <i>et al.</i> , 2001 |
| | Etanol (C ₂ H ₅ OH) | [283.17-312.95] | 4 | [278-134] | Takenouchi <i>et al.</i> , 2001 |
| | 2-propanol (C ₃ H ₇ OH) | [283.16-313.18] | 4 | [210-116] | Takenouchi <i>et al.</i> , 2001 |
| CH ₃ F | Metanol (CH ₃ OH) | [288.82-300.21] | 6 | [15.35-1.16] | Silva <i>et al.</i> , 1996 |
| | Etanol (C ₂ H ₅ OH) | [283.90-301.51] | 10 | [20.76-11.24] | Silva <i>et al.</i> , 1996 |
| | 1-propanol (C ₃ H ₇ OH) | [284.94-300.21] | 9 | [30.38-26.22] | Silva <i>et al.</i> , 1996 |
| | 1-butanol (C ₄ H ₉ OH) | [281.07-300.47] | 10 | [31.36-29.03] | Silva <i>et al.</i> , 1996 |

2.1.2. SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES AROMÁTICOS

A solubilidade de halocarbonetos gasosos em solventes aromáticos está muito pouco divulgada na literatura. Todavia, uma extensa quantidade de trabalho tem sido efetuada para simular a existência de interações do tipo de ligações de hidrogénio entre os compostos aromáticos e os compostos inorgânicos dadores de hidrogénios. Cheney *et al.* (1988)

utilizaram cálculos *ab initio* para calcular as energias de ligação entre o benzeno e o fluoreto de hidrogénio, cloreto de hidrogénio, água, sulfureto de hidrogénio e amónia. Bredas e Street (1988) confirmaram também a existência de ligações por pontes de hidrogénio entre o fluoreto de hidrogénio e o anel do composto aromático, através de cálculos *ab initio* realizados em várias conformações das duas moléculas.

Como referido em 2.1.1., Zelhoefer *et al.* (1938) determinaram a solubilidade do CHFCl_2 nos seguintes solventes aromáticos: anilina, benzotrifluoreto, nitrobenzeno, benzociclohexano e dimetilnilina. Em relação aos quatro primeiros solventes aromáticos, as forças químicas destes solventes (causam desvios negativos à lei de Raoult) são suficientemente fortes para se sobreporem às forças físicas (que usualmente provocam desvios positivos à lei de Raoult), com o resultado de a solubilidade ser próxima da ideal. No entanto, nestes solventes a introdução de grupos metilo no anel benzénico (dimetilnilina vs. anilina) aumenta a capacidade destes solventes atuarem como aceitadores de prótons.

Em 1952, Brown e Brady determinaram a solubilidade experimental do cloreto de hidrogénio gasoso em soluções heptano com hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, m-xileno, mesitileno, clorobenzeno e benzotrifluoreto), concluindo que o aumento da solubilidade do gás é resultado das propriedades das moléculas aromáticas dadoras de eletrões que, por causa dos seus eletrões- π , podem atuar como bases de Lewis (Prausnitz *et al.*, 1999). Os grupos metilo como substituintes no anel benzénico aumentam a densidade eletrónica na molécula aromática enquanto os grupos com halogéneos no anel benzénico diminuem a sua densidade eletrónica. Por conseguinte, em relação ao benzeno, o tolueno é uma base de Lewis mais forte, e o clorobenzeno uma base mais fraca.

A Tabela 2.2 apresenta uma revisão bibliográfica dos dados de solubilidade de halocarbonetos em solventes aromáticos. Verificando-se mais uma vez, a escassez de valores experimentais da solubilidade dos HFCs neste tipo de solventes, com a exceção para o CF_4 .

Tabela 2.2. Solubilidade de halocarbonetos, x_2 (fração molar), em solventes aromáticos à pressão atmosférica.

| Soluto (Gás) | Solvente | Temperatura /K | n° p ^{tos} | $x_2/10^{-4}$ | Ref. |
|-----------------|--|-----------------|------------------------|---------------|----------------------------|
| CF ₄ | Benzeno (C ₆ H ₆) | [287.88-297.84] | 5 | [5.00-5.32] | Evans e Battino, 1971 |
| | | [280.82-305.66] | 4 | [5.41-5.96] | Archer e Hildebrand, 1963 |
| | Tolueno (C ₇ H ₈) | [283.46-313.40] | 3 | [6.16-6.82] | Field <i>et al.</i> , 1974 |
| | <i>o</i> -xileno (C ₈ H ₁₀) | [283.22-313.17] | 5 | [6.34-6.59] | Byrne <i>et al.</i> , 1975 |
| | <i>m</i> -xileno (C ₈ H ₁₀) | [283.11-313.75] | 4 | [7.35-7.57] | Byrne <i>et al.</i> , 1975 |
| | <i>p</i> -xileno (C ₈ H ₁₀) | [287.95-313.18] | 5 | [7.67-7.93] | Byrne <i>et al.</i> , 1975 |
| | Hexafluorbenzeno (C ₆ F ₆) | [282.91-297.83] | 4 | [50.69-45.56] | Evans e Battino, 1971 |

2.1.3. SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs) aparecem como solventes, pertencentes a uma classe de substâncias de sais fundidos com baixos pontos de fusão (<100 °C) e baixa pressão de vapor (Wasserscheid e Welton, 2008), os quais fornecem um ambiente favorável à existência de solvatação, e por conseguinte um certo número de solutos orgânicos e inorgânicos poderão aí ser dissolvidos (Pereiro *et al.*, 2012). Esse ambiente deve-se essencialmente ao equilíbrio existente entre a natureza iônica dos RTILs (dominado pelas forças eletrostáticas entre iões) e a possibilidade de outros tipos de interações (dispersão, dipolares, pontes de hidrogénio) entre os iões ou entre os iões e solventes moleculares (Araújo *et al.*, 2013).

Os RTILs são exclusivamente constituídos por grandes catiões orgânicos tais como, amónio, imidazólio, piridínio e fosfónio, que são combinados com aniões inorgânicos ou orgânicos de menor tamanho e de forma mais simétrica (Heintz, 2005). As suas propriedades podem

ser ajustadas a partir de uma grande variedade de combinações possíveis, alterando os iões/grupos funcionais de acordo com as propriedades desejadas para o uso numa aplicação em particular (Holbrey e Seddon, 1999), como por exemplo, na substituição de solventes orgânicos voláteis convencionais.

O crescente uso destes solventes levou à necessidade da determinação das suas propriedades termofísicas, incluindo-se neste estudo a solubilidade de gases em líquidos iónicos.

A solubilidade experimental de vários compostos fluorados, tais como, clorofluorcarbonetos (CFCs), hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs), hidrofluorcarbonetos (HFCs), fluorcarbonetos (FCs) e hidroéteres fluorados (HFECs), tem sido determinada em vários RTILs (a maioria à base de imidazólios), tendo como principal objetivo fornecer conhecimentos de base para o desenvolvimento de aplicações, tais como colunas de arrefecimento e de absorção (Yokozeki, 2001; Yokozeki e Shiflett, 2006; Shiflett *et al.*, 2006; Shiflett e Yokozeki, 2006a, 2006b; Kumelan *et al.*, 2008).

A Tabela 2.3 apresenta uma revisão bibliográfica dos dados de solubilidade de halocarbonetos em líquidos iónicos. Dos solventes descritos nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, verifica-se um maior interesse pelo estudo da solubilidade dos HFCs em líquidos iónicos, principalmente para o CH_2F_2 que é um dos refrigerantes mais usados na indústria de refrigeração.

Tabela 2.3. Solubilidade de halocarbonetos, x_2 (fração molar), em líquidos iónicos à pressão atmosférica.

| Soluto (Gás) | Solvente (RTIL) | Temperatura /K | nº p ^{tos} | $x_2/10^{-2}$ | Ref. |
|--------------------------------|--|----------------|---------------------|---------------|-------------------------------|
| CF ₄ | [P _{6,6,6,14}] [NTf ₂] | 303.43 | 1 | 0.0297 | Pison <i>et al.</i> , 2008 |
| CHF ₃ | [Bmim] [PF ₆] | [282.8-348.1] | 4 | [2.8-0.8] | Yokozeki e Shiflett, 2006 |
| CH ₂ F ₂ | [Bmim] [Ac] | 298.15 | 1 | 7.7 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Bmim] [BF ₄] | [283.1-348.1] | 4 | [7.1-2.4] | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Bmim] [FS] | 298.15 | 1 | 9.2 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Bmim] [HFPS] | 298.15 | 1 | 10.4 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Bmim] [MeSO ₄] | 298.15 | 1 | 6.8 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |

| | | | | | |
|-------------------|----------------------------|-----------------|---|------------|-------------------------------|
| | [Bmim] [PF ₆] | [283.2-348.2] | 4 | [10.6-4.6] | Shiflett e Yokozeki, 2006a |
| | [Bmim] [SCN] | 298.15 | 1 | 4.1 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Bmim] [TFES] | 298.15 | 1 | 7.2 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Bmim] [TfO] | [273.21-348.12] | 4 | [14.0-3.3] | Dong <i>et al.</i> , 2011 |
| | [Bmim] [TPES] | 298.15 | 1 | 10.2 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Bmim] [TTES] | 298.15 | 1 | 9.6 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [BMPY] [NTf ₂] | 298.15 | 1 | 10.0 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Dmim] [TFES] | 298.15 | 1 | 7.4 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Dmpim] [BMeI] | 298.15 | 1 | 9.0 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Dmpim] [TMeM] | [283.15-348.05] | 4 | [13.6-3.1] | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Emim] [TFES] | 298.05 | 1 | 5.4 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [Emim] [TfO] | [273.19-348.14] | 4 | [12.3-2.9] | Dong <i>et al.</i> , 2011 |
| | [Hmim][TFES] | 298.05 | 1 | 8.1 | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| | [PMPY] [BMeI] | [283.15-348.05] | 4 | [14.0-3.7] | Shiflett <i>et al.</i> , 2006 |
| CH ₃ F | [Bmim] [PF ₆] | [283.18-348.16] | 4 | [4.4-1.4] | Shiflett e Yokozeki, 2006b |

Abreviaturas:

Catiões:

[P_{6,6,6,14}], trihexiltetradecilfosfônio; [Bmim], 1-butil-3-metilimidazólio; [BMPY], 1-butil-3-metilpiridínio; [Dmim], 1-dodecil-3-metilimidazólio; [Dmpim], 1,3-dimetil-3-propilimidazólio; [Emim], 1-etil-3-metilimidazólio; [HMIM], 1-hexil-3-metilimidazólio; [PMPY], 1-propil-3-metilpiridínio.

Aniões:

[NTf₂], bis(trifluorometil sulfonil)imida; [PF₆], hexafluorofosfato; [Ac], acetato; [BF₄], tetrafluoroborato; [FS], 2-(1,2,2,2-tetrafluoroetoxi)-1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; [HFPS], 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato; [MeSO₄], metilsulfato; [SCN], tiocianato; [TFES], 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; [TfO], trifluorometanosulfonato; [TPES], 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato; [TTES], 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometoxi)etanosulfonato; [BMeI], bis(trifluorometil sulfonil)imida; [TMeM], tris(trifluorometil sulfonil)metano.

2.2. MÉTODOS DE PREVISÃO DA SOLUBILIDADE GÁS/LÍQUIDO

O conhecimento da solubilidade de gases em líquidos é uma excelente ferramenta na investigação das forças intermoleculares soluto-solvente existentes nas soluções líquidas, uma vez que as interações soluto-soluto são praticamente inexistentes. No entanto, devido à morosidade na obtenção de resultados experimentais e à grande diversidade de sistemas G/L, proporcionou o desenvolvimento de correlações e modelos que possibilitam a previsão da solubilidade para sistemas ainda não estudados, assim como para outras temperaturas diferentes de 25°C, uma vez que a grande maioria dos resultados existentes na literatura referem-se a esta temperatura (Prausnitz *et al.*, 1999). Por outro lado, através do conhecimento da solubilidade de gases em líquidos, é possível analisar a capacidade de resposta dos modelos de previsão e correlações existentes e obter informações que poderão contribuir para o desenvolvimento de novos modelos (Serra, 2002).

2.2.1. CORRELAÇÕES

Têm sido propostas diversas correlações para a determinação da solubilidade de gases, na maioria dos casos, a solubilidade aparece em função de um ou mais parâmetros característicos do gás ou do solvente. Abraham *et al.* (1994) desenvolveram uma correlação para descrever a solubilidade (expressa pelo coeficiente de Ostwald) de 408 gases e vapores em água à temperatura de 298 K, através do uso de cinco parâmetros relativos ao soluto: o excesso do índice de refração molar, a razão momento dipolar/polarizabilidade, a acidez efetiva da ligação de hidrogénio, a basicidade efetiva da ligação de hidrogénio e, por último, o volume característico de McGowan. Dos diversos dados de solubilidade existentes na literatura foram também determinadas correlações para a solubilidade de gases não polares em solventes não polares à temperatura de 298 K e à pressão de 1 atmosfera, sendo as mais usuais, a solubilidade em função do parâmetro de energia do potencial de Lennard-Jones do gás (ϵ/k), a solubilidade em função da polarizabilidade do solvente (α), a solubilidade em função da entalpia de vaporização normal do gás ($\Delta_L^G H_b$) e a solubilidade em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ_l) (Wilhelm e Battino, 1973).

Demyanovich e Lynn (1991) apresentaram uma correlação empírica à temperatura de 298 K entre a constante de Henry em função de um parâmetro químico, o número dador de Gutmann, DN, que traduz a capacidade de uma molécula ceder elétrons para outra molécula aceitadora (Gutmann, 1978). Através do uso da referida correlação foi possível estimar a constante de Henry para o SO₂ em vários solventes orgânicos para os quais o número dador de Gutmann se encontra tabelado.

Campanell *et al.* (2010) apresentaram correlações lineares do logaritmo da solubilidade vs. polarizabilidade ($\ln(x_2)$ vs α), verificando-se que na maior parte dos casos, a solubilidade do gás aumenta com o aumento da polarizabilidade do gás. O estudo efetuado permitiu concluir que o uso da polarizabilidade do gás falha na determinação da solubilidade de gases em água, mas descreve com sucesso a solubilidade de gases em outros solventes (benzeno, hexano, octanol e etanol).

2.2.2. MODELOS PREDITIVOS

Ao longo das últimas décadas, uma grande variedade de modelos têm sido propostos com o objetivo de obter correlações válidas dos resultados experimentais, assim como efetuar a previsão de resultados satisfatórios para o estudo do equilíbrio líquido-vapor, onde se insere neste caso a solubilidade de gases em líquidos. Dos modelos mais usados, salientam-se, os modelos da energia livre de Gibbs, as equações de estado e as equações de estado combinadas com os modelos da energia livre de Gibbs.

Os modelos da energia livre de Gibbs incluem por exemplo, o modelo UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) (Abrams e Prausnitz, 1975), o modelo NRTL (Non-Random Two Liquid) (Renon e Prausnitz, 1968), o modelo do coeficiente de atividade de Wilson (Wilson, 1964) ou o modelo UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975). Os três primeiros modelos mencionados são usados essencialmente para a obtenção de correlações de solubilidades, enquanto o modelo UNIFAC é um dos mais conhecidos e usados nos métodos termodinâmicos preditivos nos cálculos de equilíbrio de fases (neste caso a solubilidade G/L), uma vez que neste modelo as moléculas dos componentes do sistema são divididas num conjunto de grupos estruturais caracterizados por parâmetros próprios, podendo por isso ser aplicado a diversos sistemas que tenham esses grupos estruturais.

As equações de estado desempenham um papel importante em projetos na área da engenharia, especialmente no estudo do equilíbrio de fases de fluidos e suas misturas. A equação de estado de van der Waals proposta em 1873, foi a primeira a descrever com sucesso o equilíbrio líquido-vapor (Rowlinson, 1988), sendo esta equação depois substituída por um vasto número de outras equações de maior precisão. Podendo salientar-se as equações de estado cúbicas, de Peng Robinson (PR) (Peng e Robinson, 1976) e de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972).

As equações de estado cúbicas tradicionais demonstraram ter boas capacidades preditivas para fluidos não-associados, mas falham na descrição de sistemas que envolvem fluidos associados. Esta desvantagem foi superada com os avanços na mecânica estatística e com o aumento do poder computacional, que permitiram o desenvolvimento de equações de estado para fluidos associados que têm em consideração as interações específicas entre moléculas idênticas (auto-associação) e moléculas diferentes (associação cruzada) (Villiers *et al.*, 2011).

As equações de estado baseadas no modelo molecular, tal como a SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) (Chapman *et al.*, 1990; Huang e Radosz, 1990; Wertheim, 1986) e as equações derivadas da SAFT, como a LJ-SAFT (Banaszak *et al.*, 1994), a PC-SAFT (Tumakaka e Sadowski, 2004) e a VR-SAFT (Gil-Villegas *et al.*, 1997) apenas para mencionar algumas, têm sido utilizadas com sucesso no estudo do equilíbrio de fases de um vasto conjunto de sistemas, assim como permitiram a obtenção de uma percepção mais clara sobre as interações moleculares dos sistemas constituídos por fluidos associados. Os modelos mencionados tratam as moléculas envolvidas no sistema em estudo, como uma cadeia molecular constituída por uma mistura de segmentos em que cada um tem uma força de associação. Isto faz com que estes modelos sejam numericamente intensivos.

Na comunidade da engenharia, as equações de estado híbridas têm sido utilizadas com bastante frequência. Essas equações combinam termos de interação de energia provenientes de diferentes teorias. Como exemplo, pode mencionar-se os investigadores Carnahan e Starling (1972) que combinaram a sua própria equação do termo repulsivo da esfera rígida com o termo atrativo da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (Hemptonne *et al.*, 2006).

Nesta linha, Kontogeorgis *et al.* (1996), desenvolveram um modelo diferente da equação de estado da SAFT, através do desenvolvimento de uma equação de estado cúbica com a inclusão de um termo associativo, a equação de estado Cubic-Plus-Association, a qual é baseada na combinação da equação de estado SRK ou da PR (que representa o termo físico), com o termo associativo proveniente da teoria de Wertheim. Sendo o termo físico da CPA matematicamente menos complexo quando comparado ao termo físico da equação de estado da SAFT, uma vez que a CPA modeliza a molécula com um todo, e não com uma cadeia de segmentos como no caso da equação de estado da SAFT (Gani *et al.*, 2006).

A CPA mostrou descrever razoavelmente os sistemas contendo compostos associados (água, álcoois, glicóis, ácidos e amins) e compostos inertes não-associados como por exemplo os hidrocarbonetos (Michelsen e Hendriks, 2001).

A solubilidade de alguns compostos fluorados em líquidos iônicos foi modelizada com sucesso através de uma equação de estado cúbica do tipo Redlich-Kwong modificada (Shiflett *et al.*, 2006; Shiflett e Yokozeki, 2006a, 2006b; Kumelan *et al.*, 2008) com as propriedades críticas dos líquidos iônicos estimadas pelo método de Vetere (Vetere, 1992).

Outros modelos preditivos que utilizam um reduzido número de parâmetros, os quais possuem um significado físico bem definido têm sido usados na descrição dos sistemas G/L; são exemplos os modelos baseados na teoria das soluções regulares (Hildebrand e Scott, 1962), a teoria das perturbações (Gray e Gubbins, 1984) e a teoria das cavidades (Pierotti, 1976).

2.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DE GASES EM LÍQUIDOS

2.3.1. INTRODUÇÃO

Existem muitos fatores que podem influenciar a exatidão dos resultados na medição da solubilidade de gases em líquidos. A pureza do gás e do líquido sob investigação é muito importante, porque as impurezas (por exemplo, vapor de água e gases dissolvidos no solvente) poderão afetar os resultados (Battino e Clever, 1966). Sendo portanto necessário efetuar a degaseificação total do solvente antes da experiência, para assegurar que a

medição do gás absorvido corresponda à verdadeira solubilidade do gás. A medição dos parâmetros relevantes, tais como temperatura, pressão, volume e/ou massa, bem como o controlo preciso de todos os parâmetros fixados (por exemplo, temperatura e pressão) são extremamente importantes. Um aspeto relevante para a medição da solubilidade do gás no líquido é o conhecimento do ponto de equilíbrio, isto é, quando a fase gasosa e líquida estão saturadas. Por outro lado, é necessário um método fiável para determinar a verdadeira quantidade de gás dissolvido para um sistema particular (Hefter e Tomkins, 2003). As técnicas mais utilizadas baseiam-se nos métodos físicos, devido sobretudo à elevada exatidão que lhes está associada e pelo facto de os métodos químicos apresentarem uma maior especificidade (Battino e Clever, 1966).

As secções seguintes irão abordar sucintamente vários métodos experimentais para a medição da solubilidade de gases em líquidos.

2.3.2. MÉTODO GRAVIMÉTRICO

No método gravimétrico, a solubilidade do gás é determinada através da medição da variação de peso da amostra (líquido + gás) depois da absorção. Esta técnica é normalmente usada para a adsorção de gases em suportes sólidos, mas raramente usada para a absorção de gases em líquidos, porque qualquer perda de líquido por evaporação afeta a massa final da amostra. No entanto, para líquidos muito pouco voláteis, que é o caso dos líquidos iónicos, esta técnica gravimétrica funciona bem (Shiflett e Yokozeki, 2005).

2.3.2.1. MICROBALANÇA GRAVIMÉTRICA

A microbalança gravimétrica foi inicialmente usada na medição da solubilidade de gases em polímeros (Lei, *et al.*, 2007; Sato, *et al.*, 1999, 2001), sendo depois estendida à medição da solubilidade e difusividade de gases em ILs. O método gravimétrico que utiliza a microbalança permite ao utilizador visualizar a variação de massa à medida que o tempo progride. Quando não houver mais variação de massa, pode-se garantir que se atingiu o equilíbrio, sendo assim possível determinar a quantidade de gás dissolvido através da

variação de massa, $\Delta m = m_f - m_i$. Este método é usualmente aplicado com eficiência para baixos valores de solubilidade a baixas e médias pressões (< 20 bar) e a temperaturas acima da temperatura ambiente (Lei *et al.*, 2014). Shiflett e Yokozeki (2006b) determinaram a solubilidade de HFCs em RTILs com uma exatidão de 0.6% molar.

2.3.2.2. MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

Quando o gás é dissolvido no líquido (não volátil), é detetado um desvio da frequência Δf , pela microbalança de cristal de quartzo, o qual é proporcional à variação de massa de um filme de líquido no cristal de quartzo, $\Delta f = -C_I \Delta m$, em que C_I é uma constante de proporcionalidade que depende do aparelho. Deste modo, pode ser obtida uma exatidão elevada (variações em massa ao nível do nanograma). No entanto, a frequência pode sofrer perturbações pelo ambiente. Assim, são necessárias condições rigorosas de funcionamento durante o procedimento experimental.

2.3.3. CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gás/líquido é usada como uma técnica analítica para analisar as fases líquido e vapor que estão em contacto durante uma experiência para a determinação da solubilidade de um gás. Na análise da fase líquida saturada com o gás, é usado um gás para purificar o líquido, retirando o soluto gasoso dissolvido. O gás de purificação e o soluto gasoso, depois de secos são analisados diretamente por cromatografia gasosa. No entanto, a fase líquida saturada também pode ser analisada diretamente após vaporização completa do líquido saturado com o soluto gasoso (Hefter e Tomkins, 2003). A exatidão desta técnica é de $\pm 1 - 2\%$. A teoria da cromatografia G/L quando aplicada ao tratamento do volume específico de retenção corrigido, pode ser utilizada para o cálculo de propriedades termodinâmicas, incluindo a constante da lei de Henry, o coeficiente de Ostwald e o coeficiente de atividade do soluto gasoso a diluição infinita no líquido do sistema G/L, onde o líquido representa a coluna de substrato (Hefter e Tomkins, 2003).

2.3.4. MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA DE MASSA

Este método usado na determinação da solubilidade de gases em líquidos, consiste na saturação do solvente pelo gás, sendo depois o gás analisado por espectroscopia de massa. Uma das principais vantagens deste método é a facilidade na determinação da razão entre o gás dissolvido e os efeitos isotópicos no gás dissolvido. Benson e Parker (1961) usaram este método para a medição das razões molares N_2/Ar e N_2/O_2 em água destilada e em água do mar, apresentando uma exatidão de $\pm 1\%$ (Battino e Clever, 1966).

2.3.5. MÉTODOS MANOMÉTRICOS / VOLUMÉTRICOS

Estes são os métodos mais comuns utilizados para medir a solubilidade de gases em líquidos, a uma temperatura constante. Na primeira técnica (método manométrico), muitas vezes referido como o método de queda de pressão, o volume é mantido constante e a queda de pressão é monitorizada enquanto o gás é absorvido pelo líquido. No segundo caso, frequentemente chamado de método volumétrico, a pressão é mantida constante e a variação do volume necessária para manter a pressão à medida que o gás é absorvido pelo líquido, é medida. Em ambos os casos, a pressão, temperatura e volume antes e após a absorção são conhecidos, sendo assim possível calcular a quantidade de gás absorvido pelo líquido, usando uma equação de estado. Em geral, a maior parte das medições de solubilidades de gases em líquidos (líquidos voláteis) relatados na literatura foram efetuadas utilizando os conceitos fundamentais envolvidos quer na técnica volumétrica, quer na técnica manométrica.

Ao longo dos anos muitas modificações têm sido feitas nos aparelhos usados nestas técnicas com a finalidade de melhorar os diferentes aspetos das medições, tais como, a diminuição do tempo necessário para alcançar o equilíbrio (alterando o método de agitação ou da superfície de interface gás / líquido), melhorar o método de desgaseificação do solvente e melhorar a medição e controlo da temperatura, volume ou pressão (Hefter e Tomkins, 2003).

Métodos manométricos:

O aparelho experimental usado no método manométrico, é constituído por um vaso de absorção com um tubo a ele ligado que mergulha numa quantidade de solvente conhecida; o gás passa através deste tubo indo borbulhar no líquido. O conjunto formado pelo vaso e tubo encontram-se num banho termostaticado. Este processo de borbulhamento decorre até que o solvente não absorva mais gás, altura em que o solvente fica saturado e a pressão total lida num manómetro acoplado ao aparelho não apresenta mais variações. A solução saturada é depois analisada por análises químicas, como por exemplo, titulação ácido-base, titulação de precipitação, espectrofotometria ou por gravimetria (Hefter e Tomkins, 2003).

Métodos volumétricos:

Nos métodos volumétricos, uma quantidade de gás, a uma dada pressão, entra em contacto com uma quantidade conhecida de solvente. O solvente sofre uma agitação de forma a garantir que se atinja o equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa. A temperatura é controlada através de um banho termostaticado no qual está colocado a célula de equilíbrio. A quantidade de gás absorvida é determinada pela diferença entre os volumes inicial e final do gás a uma pressão fixa, geralmente a pressão atmosférica (Hefter e Tomkins, 2003).

Quando se utiliza um aparelho do tipo volumétrico pode operar-se pelo método húmido ou pelo método seco. Saturando o gás com o vapor do solvente, ou seja, promovendo previamente o contacto entre o gás e o líquido obtêm-se melhores resultados, porque evita que o solvente vaporize e favorece o equilíbrio. Este método designa-se por método húmido (Fogg e Gerrard, 1991). Quando o gás puro entra em contacto com o solvente diretamente, está-se perante um método seco.

Em ambos os métodos tanto manométrico como volumétrico, a quantidade de gás dissolvida num solvente pode ser avaliada por uma técnica de extração ou de saturação.

Técnica de extração

A técnica de extração envolve a remoção completa do gás dissolvido existente numa solução saturada, conhecendo-se o volume, a pressão e a temperatura.

A instalação construída por Van Slyke é uma das mais representativas deste método, tendo sido utilizada na determinação da solubilidade de gases no sangue (Sendroy *et al.*, 1932; Markham e Kobe, 1941). Outra instalação conhecida como de alta exatidão (0.01%) a usar esta técnica, é a de Benson e Krause, que foi usada para a medição de solubilidades de gases em água (Benson *et al.*, 1979; Wilhelm, 1985).

Técnica se saturação

Na técnica de saturação, um solvente previamente desgaseificado é saturado com um gás em condições tais que os volumes, pressões e temperaturas são conhecidos.

Um dos primeiros aparelhos para a medição de solubilidades G/L a usar o método de saturação foi utilizado por Morrison e Billet, onde a saturação do solvente era efetuada através de um aparelho de solubilidades no qual um filme de líquido desce ao longo de uma espiral de absorção que contém um gás (Morrison e Billet, 1948). Este aparelho apresenta uma exatidão de 0.5%. Outro aparelho referido na literatura como de alta exatidão (além do de Benson e Krause) a usar esta técnica foi construído por Cook e Hanson, com uma exatidão de 1%. Neste aparelho, colocado num sistema de ar termostatizado, o equilíbrio gás/líquido é atingido após fazer passar repetidamente o gás por um bolbo onde se encontra o solvente, sendo as quantidades determinadas pelo método volumétrico (Cook e Hanson, 1957). Uma grande desvantagem deste aparelho é a necessidade de uma boa estimativa da solubilidade do gás no líquido, uma vez que é projetado de modo a que 95% do gás seja dissolvido (Battino e Clever, 1966). Aparentemente Cook e Hanson foram os únicos que usaram este tipo de aparelho (Hefter e Tomkins, 2003).

Em 1963, Ben-Naim e Baer construíram um aparelho (Figura 2.1) para medição de solubilidades G/L. O aparelho em vidro imerso num banho termostatizado de água, utiliza um gás previamente saturado com o vapor do solvente e um vaso de equilíbrio que permite uma elevada área de contacto do gás com o líquido, permitindo assim que o equilíbrio seja alcançado mais rapidamente. O aparelho é baseado na leitura direta da variação do volume de gás durante o processo de dissolução no solvente a uma pressão constante (Ben-Naim e Baer, 1963).

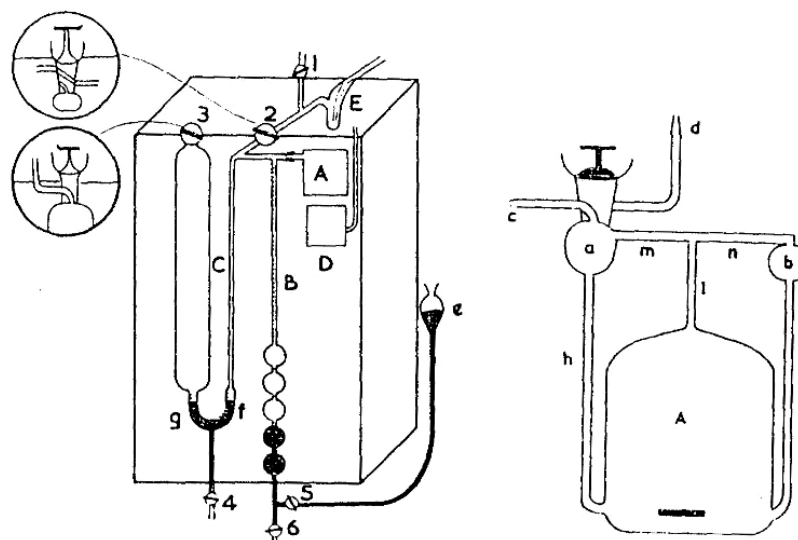


Figura 2.1. Aparelho de Ben-Naim e Baer, (1963).

A montagem é constituída, principalmente, por um célula de equilíbrio, A, uma bureta de gás ligada a uma coluna de bolbos, B, e um manómetro, C, que contém mercúrio.

A célula de borbulhamento, E, representa uma parte adicional que contém a mesma solução que a célula de equilíbrio e tem como finalidade saturar o gás com o vapor do solvente.

Este tipo de aparelho que é considerado uma referência na medição da solubilidade de gases em líquidos, tem servido de base a diversos autores para a construção de novos aparelhos. Um deles é o aparelho construído no laboratório de Battino por Tominaga *et al.* (1986), no qual foram efetuadas modificações à versão original do aparelho proposto por Ben-Naim e Baer, como por exemplo, a incorporação de microprocessadores de forma a controlar a pressão e medir o volume de gás. O aparelho (Figura 2.2) é de fácil manuseamento, permitindo medições rápidas.

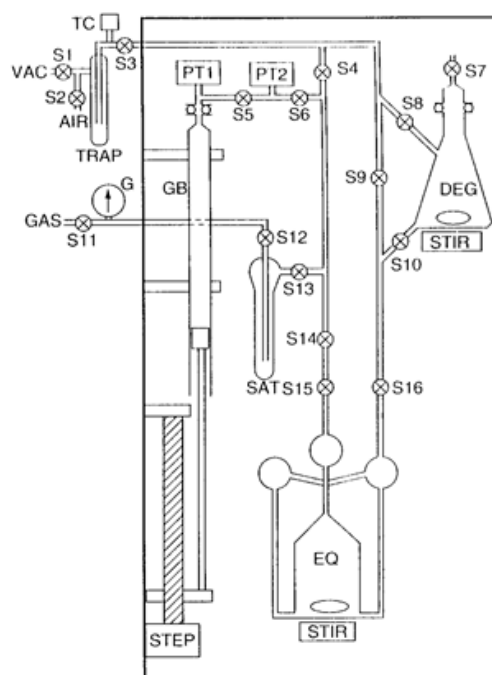


Figura 2.2. Aparelho de Tominaga *et al.* (1986).

O aparelho é constituído por: um controlador ligado a um computador que atua num cilindro com pistão (STEP), uma bureta que contém o gás (GB), um vaso de saturação (SAT), uma célula de equilíbrio (EQ) com agitador (STIR), uma célula de desgaseificação (DEG), um medidor da pressão total (PT1), um medidor de pressão ligado a um computador (PT2) e um tubo de Bourdon (G) onde o gás é introduzido. O retângulo indica a área onde o ar é termostatizado (Hefter e Tomkins, 2003).

Em 2007 Fonseca *et al.* construíram um aparelho para a medição da solubilidade de gases em líquidos (Figuras 2.3 e 2.4), baseado nos aparelhos de Ben-Naim e Baer e de Tominaga e colaboradores. O aparelho apresenta uma exatidão de 0.6% em fração molar, determinada na gama de temperaturas [290, 303 K] através da solubilidade dos gases CO_2 e N_2O em água.

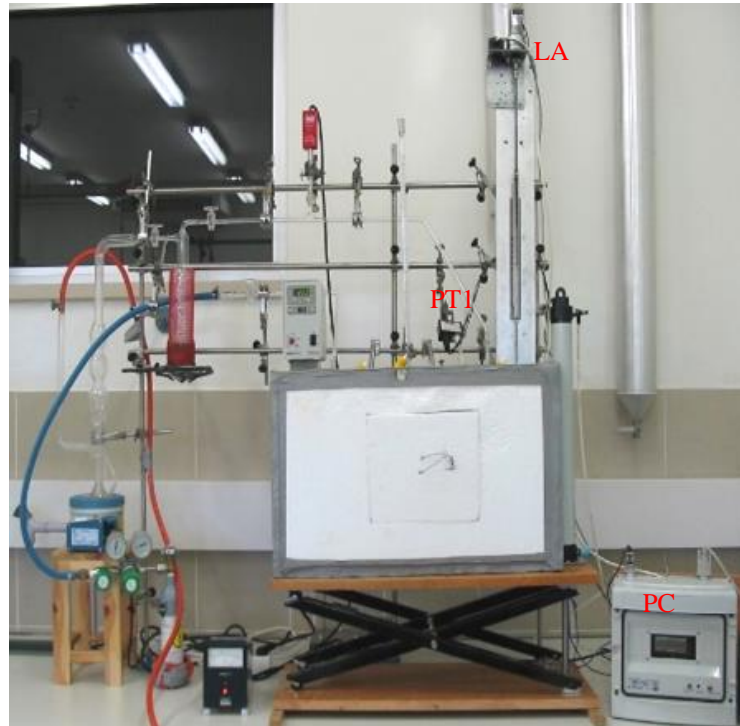


Figura 2.3. Aparelho de medição de solubilidade de gases em líquidos de Fonseca *et al.* (2007).

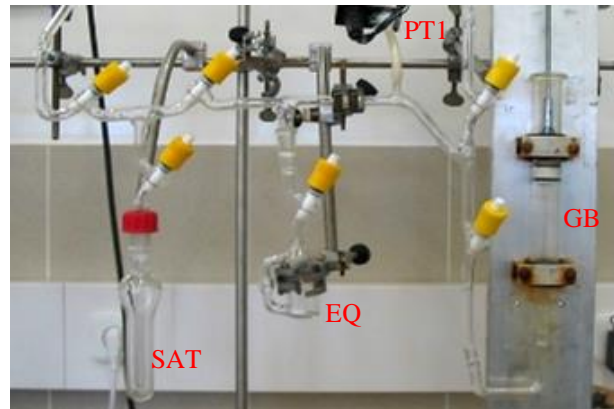


Figura 2.4. Parte da montagem do aparelho de Fonseca *et al.* (2007), inserida no tanque

As partes principais do aparelho são: a célula de equilíbrio, EQ, onde ocorre a dissolução do gás; bureta do gás, GB, que consiste num cilindro com êmbolo; a célula de saturação, SAT; medidor de pressão, PT1, para a leitura da pressão total; um atuador linear, LA, constituído por um êmbolo inserido numa bureta do gás calibrada; e o controlador de pressão, PC. O procedimento experimental é descrito no capítulo 3.

Na Tabela 2.4 apresentam-se as principais características dos três aparelhos.

Tabela 2.4. Principais características dos aparelhos de medição de solubilidades de gases em líquidos referidos neste trabalho.

| Aparelho ou procedimento | Ben-Naim e Bayer (1963) | Tominaga (1986) | Fonseca (2007) |
|---|---|---|--|
| Célula de equilíbrio | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Volumes 400-800 cm³ ▫ (Volumes calibrados) ▫ (Posição fixa) | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Volumes 26-1650 cm³ ▫ (Volumes calibrados) ▫ (Posição fixa) | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Volumes 50- 500 cm³ ▫ (Volumes não calibrados) ▫ Removível |
| Desgaseificação | <ul style="list-style-type: none"> ▫ É efetuada fora do aparelho | <ul style="list-style-type: none"> ▫ É efetuada no próprio aparelho na célula de desgaseificação com o auxílio de agitação | <ul style="list-style-type: none"> ▫ É efetuada na própria célula de equilíbrio a baixas pressões e com o auxílio de agitação |
| Fluido termostatzado | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Água | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Ar | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Água |
| Controlo da pressão | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Manual com um manómetro de mercúrio | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Com um microprocessador que atua no pistão | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Com um microprocessador (ou manual) que atua diretamente no pistão |
| Agitação | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Movimento rotacional fazendo um vórtice e recirculação do solvente pelos capilares laterais | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Movimento rotacional fazendo um vórtice e recirculação do solvente pelos capilares laterais | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Movimento rotacional |
| Determinação da quantidade de solvente | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Medição de volume (catetómetro) | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Medição de volume (catetómetro) | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Medição da massa (balança) |
| Saturação do gás (método húmido) | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Célula de saturação | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Célula de saturação | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Célula de saturação |
| Determinação da quantidade de gás dissolvido | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Leitura direta na bureta de mercúrio | <ul style="list-style-type: none"> ▫ O número de passos efetuado pelo pistão é convertido no volume de gás que solubilizou | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Através de um atuador linear ▫ O número de pulsos do <i>encoder</i> é convertido em volume de gás que solubilizou |
| Bomba de difusão | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Não existe | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Não existe | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Presente (vácuo, 10⁻³ Pa) |
| Controlo de temperatura | <ul style="list-style-type: none"> ▫ 0.03 K | <ul style="list-style-type: none"> ▫ > 0.1K | <ul style="list-style-type: none"> ▫ 0.01 K |
| Válvulas | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Em vidro | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Em vidro | <ul style="list-style-type: none"> ▫ Em teflon |
| Precisão (fração molar) | ±0,2% | ±1% | ±0.5% |
| Exatidão (fração molar) | Não disponível | >1% | 0.6% |

CAPÍTULO 3.

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE G/L

3.1. INTRODUÇÃO

No capítulo 2, foi apresentada uma revisão bibliográfica dos dados da solubilidade dos halocarbonetos em solventes orgânicos, assim como os métodos experimentais mais usuais para a sua medição. Como mencionado anteriormente, os dados da solubilidade de halocarbonetos em solventes orgânicos são escassos de maneira a permitir um estudo sobre o comportamento destes compostos nos referidos solventes. Por isso um dos principais objetivos deste trabalho é a determinação experimental da solubilidade de halocarbonetos em solventes orgânicos, afim de efetuar estudos sobre a existência de forças químicas específicas entre o soluto e solvente e da sua influência na solubilidade G/L.

A seleção dos solventes usados foi efetuada de modo a analisar diferentes efeitos químicos na solubilidade G/L. Os álcoois são líquidos associados, esta associação tem lugar por meio de ligações de hidrogénio (O-H \cdots O), existindo a possibilidade de a adição do halocarboneto romper a ligação (O-H \cdots O) nos casos em que se pode formar uma ligação mais estável. Os

solventes aromáticos onde a maior ou menor capacidade de deslocalização dos eletrões π do composto aromático para formação de um complexo por transferência de carga é afetada pela natureza do grupo substituinte no anel benzénico. Os líquidos iónicos, que devido à sua complexidade podem apresentar diversos tipos de interações, são geralmente melhores solventes dos HFCs.

A análise do efeito da temperatura na solubilidade de gases em líquidos a uma pressão constante é realizada através do cálculo da solubilidade a diferentes temperaturas, onde a obtenção de gráficos lineares da solubilidade em função da temperatura é muitas vezes efetuada permitindo obter boas interpolações e extrapolações. A partir destas representações é possível obter as funções termodinâmicas das soluções.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A técnica experimental usada neste trabalho para a determinação da solubilidade gás/líquido é baseada no método volumétrico, tendo como princípio básico colocar em contacto uma determinada massa de solvente com um volume conhecido de gás a uma dada temperatura e pressão fixa. Depois de se atingir o equilíbrio a variação do volume de gás obtida dá a quantidade de gás dissolvido no líquido, calculando-se assim a solubilidade com recurso a uma equação de estado. Nas secções seguintes é efetuada uma análise detalhada dos materiais usados e do procedimento experimental.

3.2.1. MATERIAIS

Os halocarbonetos gasosos e os solventes orgânicos usados são apresentados nas Tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4, juntamente com os seus nomes, fórmula molecular/abreviações, estrutura química, origem e pureza. Para os halocarbonetos, álcoois e compostos aromáticos, a pureza é especificada em percentagem molar, enquanto para os líquidos iónicos é especificada em percentagem mássica. Os líquidos iónicos antes de serem usados, são sujeitos a vácuo (0.1 Pa) sob agitação a uma temperatura moderada (até 60°C) por um período mínimo de 24 horas, com a finalidade de remover a água e outros compostos voláteis.

Tabela 3.1. Halocarbonetos







| Nome | Fórmula molecular | Estrutura química | Origem | Pureza (% molar) |
|------------------|--------------------------------|---|----------------------|------------------|
| Tetrafluormetano | CF ₄ |  | Praxair | 99.0 |
| Trifluormetano | CHF ₃ |  | Praxair | 99.0 |
| Difluormetano | CH ₂ F ₂ |  | Linde Gas UK Limited | 99.0 |
| Fluormetano | CH ₃ F |  | Linde Gas UK Limited | 99.0 |
| Clorometano | CH ₃ Cl |  | Linde Gas UK Limited | 99.0 |
| Bromometano | CH ₃ Br |  | Linde Gas UK Limited | 99.0 |

Tabela 3.2. Álcoois


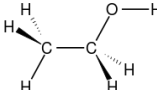
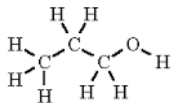
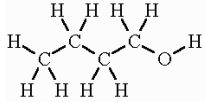
| Nome | Fórmula molecular | Estrutura química | Origem | Pureza (% molar) |
|------------|----------------------------------|---|------------------------------|------------------|
| Metanol | CH ₃ OH |  | Riedel and Häen | 99.9 |
| Etanol | C ₂ H ₅ OH |  | Carlo Erba | 99.9 |
| 1-Propanol | C ₃ H ₇ OH |  | Lab Scan-Analytical Sciences | 99.5 |
| 1-Butanol | C ₄ H ₉ OH |  | Panreac | 99.5 |

Tabela 3.3. Solventes aromáticos.


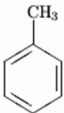
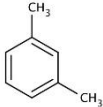
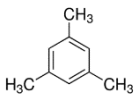
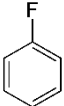
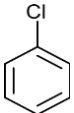
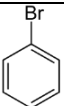
| Nome | Fórmula molecular | Estrutura química | Origem | Pureza (% molar) |
|--------------|-------------------|---|-------------------|------------------|
| Benzeno | C_6H_6 |  | Panreac | 99.5 |
| Tolueno | $C_6H_5CH_3$ |  | Fisher Scientific | 99.9 |
| m-Xileno | $C_6H_4(CH_3)_2$ |  | Acrös Organics | 99.0 |
| Mesitileno | $C_6H_3(CH_3)_3$ |  | Acrös Organics | 99.0 |
| Fluorbenzeno | C_6H_5F |  | Panreac | 99.5 |
| Clorobenzeno | C_6H_5Cl |  | Fisher Scientific | 99.9 |
| Bromobenzeno | C_6H_5Br |  | Acrös Organics | 99.0 |

Tabela 3.4. Líquidos iónicos.

| Nome | Abreviação | Estrutura química | Origem | Pureza (% mássica) |
|---|---|-------------------|--------------------------|--------------------|
| bis(trifluorometilsulfonil) imida de 1-etil-3-metilimidazólio | [C ₂ mim] [NTf ₂] | | Iolitec | > 98 |
| pentanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio | [m-2-HEA] [P] | | Sintetizado ^a | |
| propanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio | [m-2-HEA] [Pr] | | Sintetizado ^a | |
| bis(trifluorometilsulfonil) imida de trihexiltetradecilfosfónio | [P _{6,6,6,14}] [NTf ₂] | | CYTEC | > 98 |
| cloreto de trihexiltetradecilfosfónio | [P _{6,6,6,14}] [Cl] | | CYTEC | > 95 |
| metilsulfato de tributimetilfosfónio | [P _{4,4,4,1}] [C ₁ SO ₄] | | CYTEC | > 97 |
| dietilfosfato de tributiletilfosfónio | [P _{4,4,4,2}] [(C ₂) ₂ PO ₄] | | CYTEC | > 97 |

^a Fornecido pelo Prof João A.P. Coutinho da Universidade de Aveiro, Portugal. Os detalhes da síntese são descritos em Álvarez *et al.*, 2010.

3.2.2 APARELHO EXPERIMENTAL

A Figura 3.1 representa o aparelho experimental para a medição da solubilidade G/L, existente no (Laboratório de Equilíbrio de Fases) Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. A exatidão do aparelho é de 0.6% (Fonseca *et al.*, 2007).

Trata-se de um método volumétrico como já foi referido na secção 3.2.

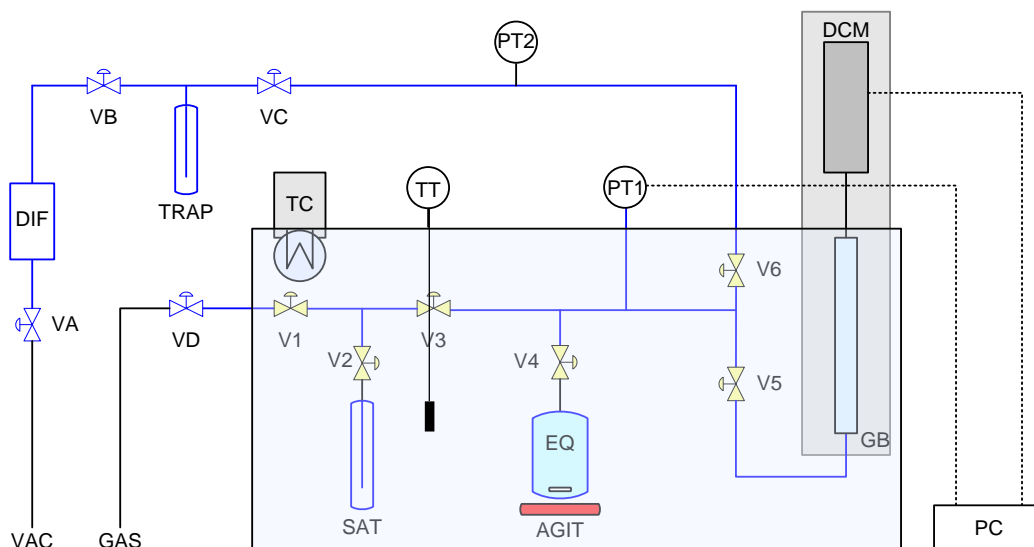


Figura 3.1. Representação esquemática do aparelho de medição de solubilidade de gases em líquidos, Fonseca *et al.* (2007).

O aparelho é constituído por: EQ (célula de equilíbrio), SAT (célula de saturação), GB (bureta de gás), PC (controlador de pressão), PT1 (medidor de pressão ligado ao controlador), PT2 (medidor de pressão), DCM (motor de controlo contínuo), DIF (bomba de difusão de óleo), TRAP (sistema de condensação dos gases com azoto líquido), TC (medidor e controlador de temperatura do banho termostatzado), TT (termómetro), AGIT (agitador magnético), V (A, B, C e D) (válvulas de vidro) e V (1, 2, 3, 4, 5 e 6) (válvulas de *teflon*).

Na célula de equilíbrio (EQ) promove-se o contacto entre o gás e o líquido, permitindo assim a dissolução do gás no solvente, através da agitação do solvente que está no interior da célula, sendo esta operação essencial, uma vez que se considera que o gás começa a solubilizar quando se inicia a agitação (o agitador também é utilizado na desgaseificação do solvente).

A célula é removível do sistema para que a quantidade de solvente possa ser determinada por pesagem.

Quando se utilizam compostos orgânicos voláteis (álcoois e compostos aromáticos), é conveniente saturar o gás com vapor de solvente na célula de saturação (SAT), antes de o gás entrar em contacto com o solvente na célula de equilíbrio, para facilitar a solubilização na célula de equilíbrio (EQ).

Antes de cada ensaio é necessário remover todos os gases que existem na linha por meio de vácuo.

O vácuo é melhorado com a utilização de uma bomba de difusão (DIF) que funciona com um óleo apropriado (óleo Dow Corning 704) que aquecido, através de uma manta de aquecimento, entra em ebulição, condensando em seguida, o que provoca o arrastamento de gases que possam existir na linha.

A utilização da TRAP com azoto líquido é também indispensável para o refinamento do vácuo.

As válvulas que são submersas no fluido térmico (V1, V2, V3, V4, V5 e V6) possuem a haste de *teflon*, permitindo uma boa resistência ao vácuo, mesmo submersas em água, comparativamente às válvulas de vidro (VA, VB, VC e VD).

A temperatura do sistema é controlada por meio de um banho de água termostaticado, através de uma cabeça termostática, TC, (Haake DC30 da Thermo Electron). Para uma medição mais rigorosa utiliza-se um termómetro de mercúrio com uma exatidão de 0.01°C.

O tanque que contém a água pode ser colocado ou retirado por meio de um sistema hidráulico, que permite a sua elevação ou abaixamento.

3.2.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A MEDIÇÃO DA SOLUBILIDADE G/L

Cada ensaio envolve três etapas distintas: a desgaseificação do solvente, a limpeza da linha de vácuo e a solubilização do gás.

Em primeiro lugar, é necessário conhecer previamente a massa da célula de equilíbrio que se vai utilizar, para tal, faz-se vácuo, fecha-se V4 e retira-se a célula do sistema pesando-a em seguida numa balança analítica com uma exatidão de 0.1 mg.

a) Desgaseificação do solvente:

Um dos passos iniciais mais importantes nas medições da solubilidade G/L, é a desgaseificação do solvente. Existe uma variedade de métodos para este procedimento, que têm sido discutidos em vários artigos de revistas científicas. O método descrito por Wilhelm e Battino (1971), considerado como um dos mais simples e eficiente, é usado neste trabalho. Com a bomba de vácuo ligada e com ajuda do agitador na célula de equilíbrio (EQ), removem-se os gases dissolvidos no solvente. Esta etapa termina quando a pressão indicada no sensor de pressão (PT1) iguala a pressão de vapor do solvente à temperatura de equilíbrio. Este procedimento constitui um bom teste à verificação da pureza do solvente, uma vez que a pressão de vapor é uma propriedade muito sensível à presença de impurezas.

b) Limpeza da linha de vácuo:

A limpeza da linha é efetuada com a utilização da bomba de vácuo; quando a pressão estiver baixa e praticamente constante, liga-se a manta de aquecimento da bomba de difusão (DIF) e coloca-se o azoto líquido na TRAP para refinar o vácuo e condensar os vestígios de impurezas eventualmente existentes na linha.

c) Solubilização do gás:

Na célula de saturação (SAT), é efetuada a saturação do gás com vapor do solvente antes do gás entrar em contacto com o solvente na célula de equilíbrio (EQ), com o objetivo de evitar que o solvente na célula de equilíbrio vaporize, favorecendo assim o equilíbrio G/L em EQ, e diminuindo o tempo de solubilização. No entanto, quanto mais solúvel for o gás, maior a quantidade de solvente que condensa na célula de equilíbrio, o que aumenta o erro na determinação da solubilidade. Para evitar este erro, a quantidade de solvente deve ser determinada no final da experiência.

Antes do processo de dissolução ter lugar na célula de equilíbrio (EQ), a pressão total é ajustada a aproximadamente a 1 atm. Esta pressão serve de referência ao controlador de

pressão que comanda o atuador linear. À medida que o gás se dissolve no solvente, a pressão diminui, sendo detetada no sensor de pressão (PT1). O atuador linear move o êmbolo de forma a manter a pressão constante e igual ao valor de referência. A distância percorrida pelo êmbolo no interior da bureta está relacionada com o número de passos, np , realizados pelo *encoder*, sendo este valor relacionado com o deslocamento (h) em metros sofrido pelo êmbolo através da seguinte equação:

$$h = 2.20189 \times 10^{-7} np \quad (3.1)$$

conhecendo-se a área da secção reta transversal da bureta ($A_b = 3.431 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), calcula-se o volume de gás dissolvido (V_G).

$$V_G = A_b \times h \quad (3.2)$$

3.3. CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE G/L

A solubilidade G/L pode ser abordada como sendo um caso particular do equilíbrio L/V e por conseguinte o seu tratamento é na sua essência muito semelhante (Van Ness e Abbott, 1982). Em geral, para sistemas simples, verifica-se com frequência, que na dissolução de um gás num líquido à uma temperatura T e pressão P , a temperatura de equilíbrio do sistema, está próxima ou é superior à temperatura crítica do soluto gasoso, o que significa que o soluto é um gás à temperatura T . Se a fração molar deste componente na fase líquida, x_2 , for pequena e a sua fração molar na fase de vapor for grande (y_2 próximo da unidade) convencionou-se designar esta situação por “*solubilidade do gás*”. Contudo o tratamento termodinâmico clássico desta questão apresenta algumas diferenças significativas do problema do equilíbrio líquido-vapor.

O tratamento termodinâmico que a seguir se apresenta é aplicável a sistemas mais simples, ou seja, a misturas binárias que representam soluções diluídas de um gás num líquido, com as duas fases, a líquida (L) e a gasosa (G) em equilíbrio.

3.3.1. PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS

A solubilidade de gases em líquidos determina-se através de equações de equilíbrio de fases G/L, em que um dos critérios fundamentais que permite caracterizar o estado de equilíbrio G/L, é a igualdade de fugacidades, f_i , de cada um dos componentes em ambas as fases (Prausnitz *et al.*, 1999). Assim, para um sistema binário, à pressão P e temperatura T :

$$f_i^G(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i) \quad i = 1, 2 \quad (3.3)$$

A fugacidade do componente i para a fase gasosa e fase líquida é dada por (3.4) e (3.5), respetivamente.

$$f_i^G(T, P, y_i) = y_i \phi_i^G(T, P, y_i) P \quad (3.4)$$

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \gamma_i(T, P, x_i) f_i^{0L}(T, P) \quad (3.5)$$

Onde, y_i é a fração molar na fase gasosa do componente i , x_i a fração molar do componente i na fase líquida, ϕ_i^G o coeficiente de fugacidade do mesmo componente, γ_i o seu coeficiente de atividade na fase líquida e $f_i^{0L}(T, P)$ a fugacidade do componente i líquido puro no estado padrão.

A condição de equilíbrio definida pela equação (3.3), pode ser escrita igualando as equações (3.4) e (3.5), obtendo-se assim uma equação cujas grandezas são mais acessíveis de determinar experimentalmente (Wilhelm, 1985).

$$y_i \phi_i^G(T, P, y_i) P = x_i \gamma_i(T, P, x_i) f_i^{0L}(T, P) \quad (3.6)$$

Aplicando a equação (3.6) a uma mistura binária (componente 1, solvente; componente 2, soluto) tem-se,

$$y_1 \phi_1^G(T, P, y_1) P = x_1 \gamma_1(T, P, x_1) f_1^{0L}(T, P) \quad (3.7)$$

$$y_2 \phi_2^G(T, P, y_2) P = x_2 \gamma_2(T, P, x_2) f_2^{0L}(T, P) \quad (3.8)$$

Os estados padrão determinam os valores dos coeficientes de atividade, sendo desejável um valor próximo da unidade, de modo a que o sistema tenha um comportamento próximo da idealidade (Prausnitz *et al.*, 1986).

Para o cálculo da solubilidade de gases em líquidos a baixas pressões, é normalmente utilizada uma convenção assimétrica ($\gamma_1 \cong 1$ quando $x_1 \rightarrow 1$ e $\gamma_2 \cong 1$ quando $x_2 \rightarrow 0$) para a definição dos estados padrão, existindo assim estados padrão diferentes para o solvente (componente com temperatura crítica superior à temperatura T) e para o soluto (normalmente no estado supercrítico) (Wilhelm, 1985; Rettich *et al.*, 1984).

Para o solvente é escolhido o modelo de solução ideal aplicando a regra de Lewis-Randall que expressa a exigência termodinâmica de que f_1^L e a sua derivada em relação a x_1 são iguais à fugacidade do líquido puro (f_1^{*L}) no limite em que $x_1 \rightarrow 1$ (Lewis e Randall, 1923).

$$\left(\frac{df_1^L}{dx_1} \right)_{x_1=1} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left(\frac{f_1^L}{x_1} \right) = f_1^{*L}(T, P) \quad (3.9)$$

Sendo a fugacidade do solvente no estado padrão $f_1^{0L}(T, P) = f_1^{*L}(T, P)$.

O estado padrão para o soluto baseia-se no comportamento ideal aplicando a lei de Henry.

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^L}{x_2} \right) = \left(\frac{df_2^L}{dx_2} \right)_{x_2=0} = H_{2,1}(T, P) \quad (3.10)$$

A fugacidade no estado padrão é identificada com a constante de Henry à pressão P e temperatura T , $f_2^{0L}(T, P) = H_{2,1}(T, P)$.

As equações (3.7) e (3.8) que representam as condições de equilíbrio G/L, são válidas para uma pressão P e temperatura T . Sendo a temperatura constante, a pressão P varia com a fração molar do soluto na fase líquida, x_2 , fazendo com que para cada composição, as grandezas ϕ_1^G , γ_1 , γ_2 e $H_{2,1}$ se refiram a pressões diferentes, sendo assim necessário definir uma pressão de referência. No estudo da solubilidade de gases em líquidos é usada a

pressão de vapor do solvente como pressão de referência (Prausnitz *et al.*, 1999; Wilhelm, 1985), de modo que a fugacidade do solvente puro pode ser dada pela seguinte equação:

$$f_1^{0L}(T, P) = f_1^{*L}(T, P) = f_1^{*L}(T, P_{s,1})PC_1(T, P) = P_{s,1}\phi_1^{*G}(T, P_{s,1})PC_1(T, P) \quad (3.11)$$

em que PC_1 representa a correção de Poynting, um termo que corrige o facto de o solvente se encontrar a uma pressão P diferente da sua pressão de vapor, $P_{s,1}$:

$$PC_1(T, P) = \exp \left[\int_{P_{s,1}}^P \frac{V_{m,1}^{*L}(T, P)}{RT} dP \right] \quad (3.12)$$

sendo $V_{m,1}^{*L}(T, P)$ o volume molar do líquido puro.

Para relacionar o coeficiente de Henry à pressão P , com o coeficiente de Henry à pressão de vapor do solvente, é usada a seguinte equação:

$$H_{2,1}(T, P) = H_{2,1}(T, P_{s,1})PC_2(T, P) \quad (3.13)$$

com a correção de Poynting $PC_2(T, P)$, definida por,

$$PC_2(T, P) = \exp \left[\int_{P_{s,1}}^P \frac{V_{m,2}^{\infty L}(T, P)}{RT} dP \right] \quad (3.14)$$

onde $V_{m,2}^{\infty L}$ representa o volume parcial molar do gás dissolvido a diluição infinita.

O coeficiente de Henry à pressão de saturação pode ser determinado pela relação descrita pela equação abaixo indicada (Rettich *et al.*, 1984; Wilhelm, 1990):

$$H_{2,1}(T, P_{s,1}) = \lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ P \rightarrow P_{s,1}}} \left(\frac{f_2^L}{x_2} \right) = \lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ P \rightarrow P_{s,1}}} \left[\frac{y_2 \phi_2^G(T, P, y_2)P}{x_2} \right] \quad (3.15)$$

A temperatura constante e considerando a pressão de vapor do solvente como a pressão de referência, a condição de equilíbrio definida pela equação (3.6) quando aplicada respectivamente, ao solvente e soluto, conduz às seguintes equações:

$$y_1 \phi_1^G(T, P, y_1)P = x_1 \gamma_1(T, P_{s,1}, x_1)P_{s,1} \phi_1^{*G} PC_1 \quad (3.16)$$

$$y_2 \phi_2^G(T, P, y_2)P = x_2 \gamma_2(T, P_{s,1}, x_2)H_{2,1}(T, P_{s,1})PC_2 \quad (3.17)$$

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente i , é necessário utilizar modelos que descrevam o comportamento volumétrico da mistura (equações de estado) Sendo por isso necessário o uso de uma equação de estado para a fase gasosa. Como a maioria das medições da solubilidade G/L são realizadas em condições de baixas e médias pressões, uma equação de virial expandida até ao 2º coeficiente é, normalmente adequada para a descrição do comportamento real da fase gasosa (Wilhelm, 1985, 1990),

$$Z = \frac{PV_m^G}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m^G} = 1 + \frac{P}{RT} B \quad (3.18)$$

Tratando-se de uma mistura binária de componentes solvente(1) + soluto(2), o segundo coeficiente de virial surge geralmente escrito na forma,

$$B_{mix} = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12} \quad (3.19)$$

com δ_{12} dado por:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - (B_{11} + B_{22}) \quad (3.20)$$

em que B_{12} é segundo coeficiente virial cruzado e B_{11} e B_{22} são os coeficientes viriais das espécies puras.

Os coeficientes de fugacidade do componente i podem ser determinados através da seguinte equação (Wilhelm, 1985; 1990):

$$\phi_i^G = \exp\left[\frac{P}{RT}(B_{ii} + y_j\delta_{12})\right] \quad i, j = 1, 2 \text{ com } i \neq j \quad (3.21)$$

A determinação do fator de correção de Poynting exige o conhecimento da variação dos volumes parciais molares na fase líquida com a pressão e com a composição para as diferentes temperaturas de trabalho (Wilhelm, 1986). No entanto, como não existe essa informação para a maioria dos sistemas G/L, ter-se-á que efetuar aproximações adequadas que não introduzam erros significativos. Pelo que para valores de solubilidades baixos, é frequente admitir que o volume parcial molar do gás dissolvido é semelhante ao verificado a diluição infinita ($V_{m,2}^L(T, P, x_2) \cong V_{m,2}^{\infty L}(T, P)$) e que o volume parcial molar do líquido considera-se próximo do seu volume molar quando puro, $V_{m,1}^L(T, P, x_1) \cong V_{m,1}^{*L}(T, P)$. Para baixas pressões (neste caso a pressão atmosférica), pode considerar-se que $V_{m,1}^{*L}$ e $V_{m,2}^{\infty L}$ são independentes da pressão.

Efetuando as aproximações referidas nas equações (3.12), (3.14), obtém-se novas equações a seguir indicadas:

$$PC_1 = \exp\left[\frac{V_{m,1}^{*L}(P - P_{s,1})}{RT}\right] \quad (3.22)$$

$$PC_2 = \exp\left[\frac{V_{m,2}^{\infty L}(P - P_{s,1})}{RT}\right] \quad (3.23)$$

Aplicando estas simplificações às equações (3.16) e (3.17), obtém-se,

$$y_1\phi_1^G(T, P, y_1)P = x_1\gamma_1(T, P_{s,1}, x_1)P_{s,1}\phi_1^{*G} \exp\left[\frac{V_{m,1}^{*L}(P - P_{s,1})}{RT}\right] \quad (3.24)$$

$$y_2\phi_2^G(T, P, y_2)P = x_2\gamma_2(T, P_{s,1}, x_2)H_{2,1}(T, P_{s,1}) \exp\left[\frac{V_{m,2}^{\infty L}(P - P_{s,1})}{RT}\right] \quad (3.25)$$

Os coeficientes de atividade, γ_i , a uma dada temperatura e a pressão constante, dependem da composição, de modo que estes coeficientes podem ser calculados com base na escolha de equações que traduzam essa variação, como por exemplo, a equação de Margules, de Redlich-Kister ou o método UNIFAC.

3.3.2. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

A dissolução de um gás num líquido está associada com variações nas funções termodinâmicas, nomeadamente, a energia livre de Gibbs padrão da solução (ΔG_2^0), a entalpia padrão da solução (ΔH_2^0) e a entropia padrão (ΔS_2^0), as quais são calculadas, quase exclusivamente, através dos valores de solubilidade experimentais (Wilhelm *et al.*, 1977). Estas funções estão associadas a um processo hipotético que tem lugar nas proximidades do soluto, quando as moléculas de soluto na fase de vapor são transferidas para fase líquida, considerando o estado hipotético de diluição infinita (Ben-Naim, 1980; Ben-Naim e Marcus, 1984).

As funções termodinâmicas relativas ao processo de dissolução podem ser determinadas a partir das seguintes relações:

$$\Delta G_2^0 = -RT(\ln x_2)_p \quad (3.26)$$

$$\Delta H_2^0 = -T^2 \left(\frac{\partial(\Delta G_2^0/T)}{\partial T} \right)_p \quad (3.27)$$

$$\Delta S_2^0 = - \left(\frac{\partial \Delta G_2^0}{\partial T} \right)_p \quad (3.28)$$

Estas funções termodinâmicas podem ser calculadas a partir do conhecimento da equação da dependência da fração molar do gás dissolvido com a temperatura.

Na literatura existem relações da solubilidade, x_2 , em função da temperatura com boa precisão. Wilhelm *et al.* (1977) no âmbito de um trabalho na área da solubilidade de gases em líquidos, a baixas pressões, obtiveram a equação genérica abaixo indicada para descrever

solubilidades de gases em água com uma boa precisão. Tendo sido esta o tipo de equação usada no presente trabalho:

$$R \ln x_2 = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (3.29)$$

onde, R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em K.

Usando a equação (3.29) nas equações (3.26), (3.27) e (3.28), obtém-se,

$$\Delta H_2^0 = RT \left[\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T} \right] = -B + CT \quad (3.30)$$

$$\Delta S_2^0 = R \left[\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T} + \ln x_2 \right] = A + C(1 + \ln T) \quad (3.31)$$

sendo ΔG_2^0 dado por,

$$\Delta G_2^0 = \Delta H_2^0 - T \Delta S_2^0 \quad (3.32)$$

3.3.3. ALGORITMO DE CÁLCULO DA SOLUBILIDADE G/L

A solubilidade experimental G/L determinada no presente trabalho, envolve o conhecimento das seguintes quantidades mensuráveis: o volume de gás obtido através do deslocamento do êmbolo na bureta devido à dissolução do gás, ΔV , a massa de solução, m_s , a pressão de equilíbrio, P , e a temperatura T .

As incertezas nos valores das solubilidades obtidas são calculadas através da lei de propagação de erros (Taylor, 1997),

$$\Delta x_2 \approx \left| \partial x_2 / \partial v_i \right| \cdot \Delta v_i \quad (3.33)$$

onde v_i representa as variáveis medidas e ∂v_i representa as incertezas experimentais que são: na temperatura, 0.01 K; na pressão, 10 Pa; na massa, 10^{-7} kg; no volume de gás dissolvido, 10^{-8} m³.

A quantidade de gás dissolvido, n_2 (moles), é obtida a partir de ΔV através da equação,

$$PV_{mix}^G / (RT) = 1 + B_{mix} RT / PV \quad (3.34)$$

em que V_{mix}^G representa o volume molar da fase de vapor e B_{mix} o segundo coeficiente de virial de misturas binárias, definido pela equação (3.19), onde os coeficientes de virial, B_{11} (para o metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, benzeno, tolueno, m-xileno e fluorbenzeno) e B_{22} (para os halocarbonetos) são obtidos através da regressão de funções polinomiais aos segundos coeficientes de virial experimentais obtidos da compilação de Dymond e Smith (1980), enquanto os coeficientes de virial B_{11} para os solventes, mesitileno, clorobenzeno e bromobenzeno são estimados pela correlação devida a Tsonopoulos (1974; 1975; 1978), truncada a partir do segundo termo. Devido à ausência de informação experimental para o segundo coeficiente de virial cruzado B_{12} é calculado pela mesma correlação de Tsonopoulos, considerando as propriedades críticas da mistura (apêndice A).

Substituindo na equação (3.34), $V_{mix}^G = \Delta V / n^G$, em que n^G é o número total de moles existentes no volume ΔV , obtém-se,

$$\Delta V / n^G = (RT / P) + B_{mix} \quad (3.35)$$

A equação (3.35) multiplicada pelo inverso de y_2 , ($y_2 = n_2 / n^G$) resulta na equação seguinte:

$$n_2 = y_2 P \Delta V / (RT + B_{mix} P) \quad (3.36)$$

A fração molar, x_2 , é obtida através da equação abaixo indicada,

$$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \quad (3.37)$$

onde n_1 e n_2 representam a quantidade de solvente e soluto (em moles), na fase líquida, respetivamente. Sendo n_1 obtido diretamente de $n_1 = (m_s - n_2 M_2) / M_1$, em que M_1 e M_2 são a massa molar do solvente e soluto, respetivamente.

Uma vez que é necessário conhecer y_2 para se calcular n_2 através da equação (3.36), este cálculo requer um procedimento iterativo, semelhante ao apresentado por Rettich *et al.*

(1984). O cálculo inicia-se com estimativas iniciais das composições das fases de vapor e líquida, obtidas usando as leis de Dalton e Raoult. Nas iterações seguintes, estas composições são refinadas usando as equações (3.36) e (3.37) e a expressão,

$$y_2 = 1 - (1 - x_2) \frac{P_{s,1} \phi_1^{*G}}{P \phi_1^G} PC_1 \quad (3.38)$$

que resulta da condição termodinâmica do equilíbrio de fases.

O cálculo termina quando a convergência é alcançada entre dois valores consecutivos. A determinação da constante de Henry, $H_{2,1}(T, P)$, é então calculada pela equação seguinte,

$$H_{2,1}(T, P) = \phi_2^G y_2 P / x_2 \quad (3.39)$$

Na Figura 3.2 é apresentado o algoritmo para o cálculo da solubilidade G/L.

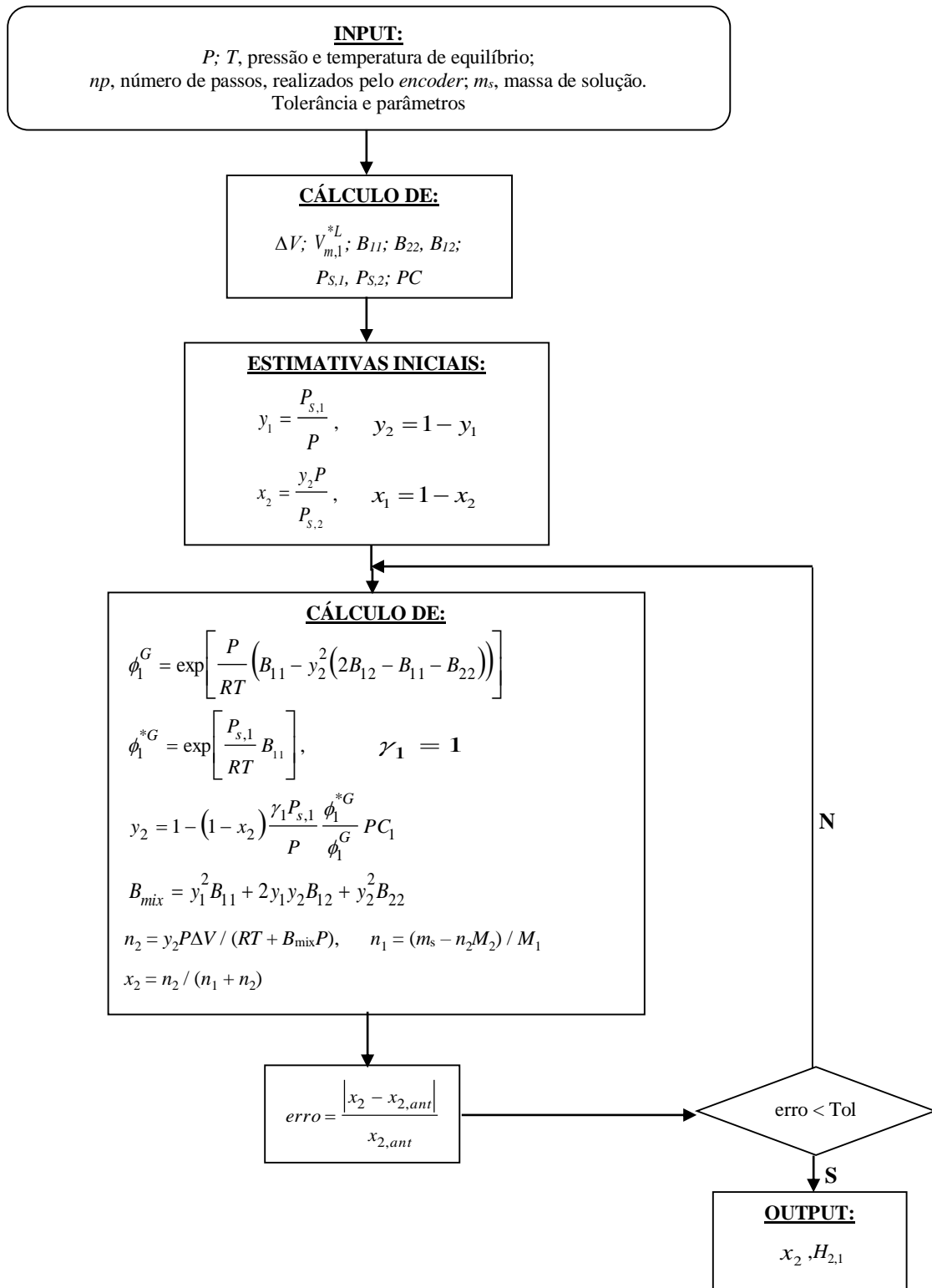


Figura 3.2. Fluxograma para o cálculo de x_2 .

Quando o solvente for um líquido iônico, efetuam-se as seguintes simplificações:

$y_2 \approx 1$, $B_{mix} = B_{22}$, e $n^G \approx n_2$, porque os ILs são considerados solventes não voláteis. De modo que o cálculo de x_2 é efetuado de acordo com o diagrama da Figura 3.3.

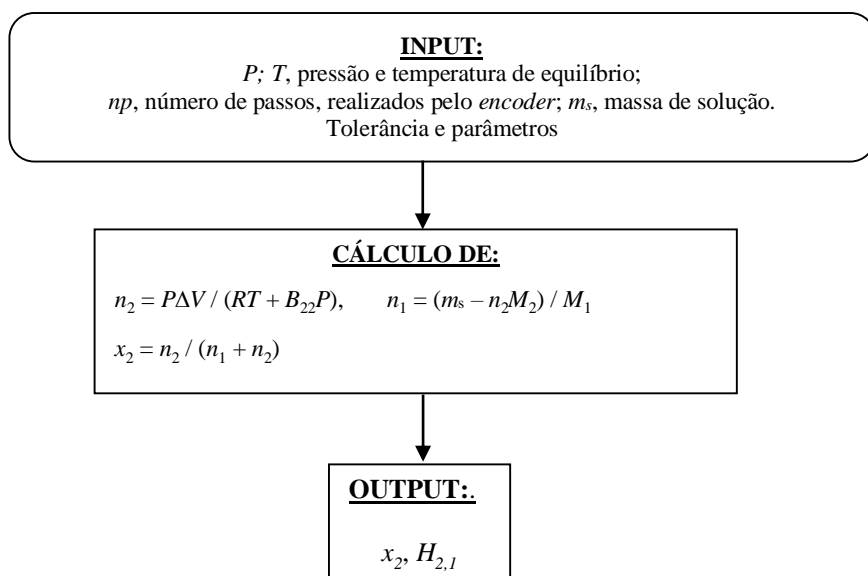


Figura 3.3. Diagrama para o cálculo de x_2 em líquidos iônicos.

As propriedades físicas (P_c , T_c , V_c , Z_c , w e $P_{s,i}$) dos halocarbonetos e dos solventes usados encontram-se no apêndice A. Enquanto os dados de entrada (P ; T , pressão e temperatura de equilíbrio; np , número de passos realizados pelo *encoder*; m_s , massa de solução e parâmetros) para o cálculo da solubilidade, x_2 , encontram-se no apêndice B para dois casos particulares: HFCs / Tolueno e HFCs / [C₂mim][NTf₂].

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos, na dissolução de halocarbonetos gasosos (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br) em solventes orgânicos (álcoois, solventes aromáticos e líquidos iônicos) à pressão atmosférica e na gama de temperaturas [284, 313 K]. Os valores da solubilidade G/L, obtidos neste trabalho foram corrigidos para a pressão parcial de 101.325 kPa usando a lei de Henry, uma vez que a maioria dos valores existentes na literatura são referidos a esta pressão.

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HALOCARBONETOS EM ÁLCOOIS

Os resultados experimentais da solubilidade dos halocarbonetos (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br) em álcoois são apresentados em duas secções: a primeira refere-se à solubilidade do CF_4 e hidrofluorcarbonetos (HFCs), onde se efetua a análise do efeito da adição do átomo de flúor ao halometano. A segunda secção refere-se à solubilidade do CH_3X (X= F, Cl, Br) em álcoois, onde se estuda as diferenças existentes na solubilidade G/L quando o halometano contém flúor, cloro ou bromo na sua estrutura. Os solventes usados são álcoois de cadeia carbonada curta (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol).

4.2.1. SOLUBILIDADE DO CF_4 E HIDROFLUORCARBONETOS EM ÁLCOOIS

Os valores das solubilidades experimentais e os coeficientes de Henry, para os gases CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em álcoois (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol) são apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, respetivamente. O cálculo das funções termodinâmicas da solução (ΔH_2^0 , ΔS_2^0 e ΔG_2^0) à temperatura de 298 K para os sistemas (gases/álcoois) referidos, estão indicados na Tabela 4.9.

Tabela 4.1. Resultados experimentais da solubilidade do CF₄ em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|-----------|------------------|------------------------|
| Metanol | 288.15 | 3.091 | 330.1 |
| | 290.61 | 3.021 | 334.6 |
| | 293.15 | 2.991 | 338.8 |
| | 295.80 | 2.896 | 350.2 |
| | 298.37 | 2.878 | 352.4 |
| | 300.65 | 2.839 | 356.9 |
| | 303.25 | 2.813 | 360.5 |
| | 305.67 | 2.797 | 362.3 |
| | 308.20 | 2.791 | 363.0 |
| Etanol | 288.15 | 4.767 | 208.7 |
| | 290.75 | 4.756 | 210.4 |
| | 293.15 | 4.749 | 211.4 |
| | 295.73 | 4.732 | 214.3 |
| | 298.15 | 4.737 | 213.9 |
| | 300.88 | 4.718 | 214.8 |
| | 303.05 | 4.691 | 216.0 |
| | 305.65 | 4.668 | 217.1 |
| | 308.03 | 4.654 | 217.7 |
| 1-Propanol | 288.15 | 5.536 | 183.0 |
| | 290.65 | 5.486 | 184.7 |
| | 293.15 | 5.482 | 184.8 |
| | 295.60 | 5.460 | 185.5 |
| | 298.15 | 5.439 | 186.3 |
| | 303.04 | 5.409 | 187.3 |
| | 305.65 | 5.383 | 188.2 |
| | 307.93 | 5.352 | 189.3 |
| | 1-Butanol | 288.15 | 5.933 |
| 290.65 | | 5.910 | 171.5 |
| 293.15 | | 5.825 | 174.0 |
| 295.60 | | 5.784 | 175.2 |
| 298.15 | | 5.760 | 175.9 |
| 303.05 | | 5.721 | 177.1 |
| 305.65 | | 5.678 | 178.5 |
| 308.03 | | 5.665 | 178.9 |

Tabela 4.2. Resultados experimentais da solubilidade do CHF₃ em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|---------|------------------|------------------------|
| Metanol | 284.15 | 310.5 | 3.263 |
| | 287.75 | 278.8 | 3.615 |
| | 291.40 | 264.5 | 3.830 |
| | 295.28 | 245.1 | 4.133 |
| | 299.26 | 235.3 | 4.306 |
| | 303.13 | 232.3 | 4.361 |
| | 307.11 | 228.7 | 4.431 |
| Etanol | 287.45 | 352.0 | 2.879 |
| | 292.40 | 312.5 | 3.242 |
| | 294.27 | 300.3 | 3.375 |
| | 296.17 | 284.5 | 3.561 |
| | 300.04 | 267.6 | 3.786 |
| | 302.05 | 261.9 | 3.869 |
| | 304.02 | 255.8 | 3.961 |
| | 306.21 | 255.5 | 3.965 |
| | 308.09 | 253.2 | 4.002 |
| 1-Propanol | 288.25 | 403.3 | 2.512 |
| | 291.30 | 391.7 | 2.587 |
| | 295.45 | 375.6 | 2.698 |
| | 299.29 | 346.4 | 2.925 |
| | 303.03 | 335.0 | 3.025 |
| | 307.02 | 320.0 | 3.167 |
| 1-Butanol | 287.65 | 538.9 | 1.880 |
| | 291.23 | 500.2 | 2.026 |
| | 295.45 | 465.8 | 2.175 |
| | 299.18 | 433.4 | 2.338 |
| | 303.03 | 404.4 | 2.505 |
| | 307.02 | 372.9 | 2.717 |

Tabela 4.3. Resultados experimentais da solubilidade do CH₂F₂ em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|---------|------------------|------------------------|
| Metanol | 287.75 | 193.2 | 5.246 |
| | 290.25 | 187.8 | 5.396 |
| | 293.35 | 174.0 | 5.824 |
| | 297.25 | 164.3 | 6.165 |
| | 301.06 | 158.1 | 6.411 |
| | 303.05 | 149.1 | 6.795 |
| | 307.03 | 142.6 | 7.108 |
| Etanol | 287.75 | 257.6 | 3.934 |
| | 290.25 | 248.6 | 4.076 |
| | 293.15 | 224.5 | 4.513 |
| | 297.30 | 206.3 | 4.911 |
| | 301.06 | 189.8 | 5.338 |
| | 305.04 | 173.2 | 5.851 |
| | 313.00 | 136.1 | 7.445 |
| 1-Propanol | 287.35 | 312.1 | 3.155 |
| | 290.55 | 312.3 | 3.244 |
| | 293.65 | 290.4 | 3.489 |
| | 297.25 | 279.9 | 3.620 |
| | 301.05 | 270.7 | 3.743 |
| | 305.04 | 257.4 | 3.936 |
| | 308.81 | 243.4 | 4.163 |
| 1-Butanol | 287.35 | 383.4 | 2.643 |
| | 290.25 | 366.7 | 2.763 |
| | 293.15 | 346.8 | 2.922 |
| | 297.45 | 341.6 | 2.966 |
| | 301.05 | 333.0 | 3.043 |
| | 305.03 | 317.8 | 3.188 |
| | 309.02 | 301.0 | 3.366 |

Tabela 4.4. Resultados experimentais da solubilidade do CH₃F em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|---------|------------------|------------------------|
| Metanol | 288.15 | 74.28 | 13.642 |
| | 290.65 | 68.10 | 14.879 |
| | 293.15 | 58.82 | 17.226 |
| | 295.65 | 52.88 | 19.162 |
| | 298.15 | 46.14 | 22.020 |
| | 300.65 | 43.65 | 23.206 |
| | 303.25 | 39.45 | 25.684 |
| | 305.75 | 37.19 | 27.243 |
| Etanol | 288.05 | 87.82 | 11.538 |
| | 290.71 | 78.61 | 12.890 |
| | 293.55 | 71.13 | 14.245 |
| | 295.73 | 67.08 | 15.105 |
| | 298.35 | 63.53 | 15.950 |
| | 300.75 | 61.50 | 16.474 |
| | 303.25 | 61.21 | 16.552 |
| | 305.69 | 58.73 | 17.233 |
| | 308.05 | 57.88 | 17.505 |
| 1-Propanol | 288.15 | 106.2 | 9.540 |
| | 290.75 | 101.8 | 9.954 |
| | 293.65 | 96.77 | 10.471 |
| | 295.67 | 92.05 | 11.008 |
| | 298.29 | 89.38 | 11.337 |
| | 300.73 | 86.05 | 11.775 |
| | 303.05 | 82.49 | 12.283 |
| | 308.23 | 75.46 | 13.427 |
| 1-Butanol | 288.25 | 124.1 | 8.162 |
| | 290.77 | 119.5 | 8.479 |
| | 293.23 | 115.1 | 8.805 |
| | 295.71 | 109.9 | 9.220 |
| | 298.25 | 105.9 | 9.568 |
| | 300.67 | 102.5 | 9.884 |
| | 303.25 | 99.49 | 10.184 |
| | 308.23 | 91.95 | 11.020 |

Para representar a dependência da solubilidade (x_2) com a temperatura, a equação (3.29) foi ajustada aos valores de $\ln(x_2)$ em função da temperatura. Os parâmetros otimizados da equação (3.29) e os desvios médios absolutos percentuais (AAD (%)) da solubilidade, são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T + C \ln(T)$, para a solubilidade de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em álcoois.

| | Sistema | A (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | B (J mol ⁻¹) | C (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | AAD ¹ (%) |
|--------------------------------|------------|--|--------------------------|--|----------------------|
| CF ₄ | metanol | -2048.626 | 91402.75 | 293.85 | 0.3 |
| | etanol | 420.928 | -20808.64 | -72.80 | 0.1 |
| | 1-propanol | 22.556 | -2829.16 | -13.26 | 0.1 |
| | 1-butanol | -692.362 | 29542.40 | 93.24 | 0.2 |
| CHF ₃ | metanol | -5738.54 | 260064.05 | 848.64 | 0.6 |
| | etanol | -6168.75 | 283139.32 | 910.78 | 0.7 |
| | 1-propanol | 521.98 | -16362.66 | -86.84 | 0.8 |
| | 1-butanol | 725.83 | -21648.80 | -119.20 | 0.3 |
| CH ₂ F ₂ | metanol | -70.95 | 11477.77 | -0.32 | 0.9 |
| | etanol | 2333.98 | -89952.78 | -362.37 | 1.0 |
| | 1-propanol | -308.05 | 20386.06 | 36.84 | 0.9 |
| | 1-butanol | -144.79 | 11593.79 | 13.64 | 1.1 |
| CH ₃ F | metanol | -7525.79 | 356968.42 | 1102.92 | 1.3 |
| | etanol | -9689.15 | 441624.50 | 1433.23 | 0.9 |
| | 1-propanol | 150.90 | 2171.05 | -34.64 | 0.4 |
| | 1-butanol | -255.10 | 19057.74 | 26.92 | 0.3 |

$$^1\text{AAD} = (1/N)\sum |x_{2\text{exp}} - x_{2\text{calc}}|/x_{2\text{exp}} \cdot 100$$

A solubilidade do CH_3F em álcoois, já tinha sido determinada por Silva *et al.* (1996) com uma exatidão de 3%. Como o método para a determinação da solubilidade usado neste trabalho apresenta uma maior exatidão, repetiram-se as experiências para o CH_3F , as quais mostraram que os valores da solubilidade determinados anteriormente são mais baixos comparativamente aos novos valores da solubilidade determinados neste trabalho.

As Tabelas 4.1 – 4.4 e a Figura 4.1 mostram que entre os solventes, as solubilidades do CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F estudadas neste trabalho são mais baixas no metanol, aumentando com o tamanho da cadeia carbonada do álcool. Esta característica é uma consequência da associação nos álcoois por meio de ligações de hidrogénio através do grupo O – H, sendo este grupo protegido por impedimento estereoquímico de grupos adjacentes de carbono (Majerza e Natkaniec, 2006), causando assim ligações de hidrogénio mais fracas nos álcoois mais altos o que faz com que a associação diminua. A existência de ligações de hidrogénio no solvente tem o efeito de "excluir" as moléculas de soluto e, portanto, reduzir a solubilidade (Hayduk e Laudie, 1973).

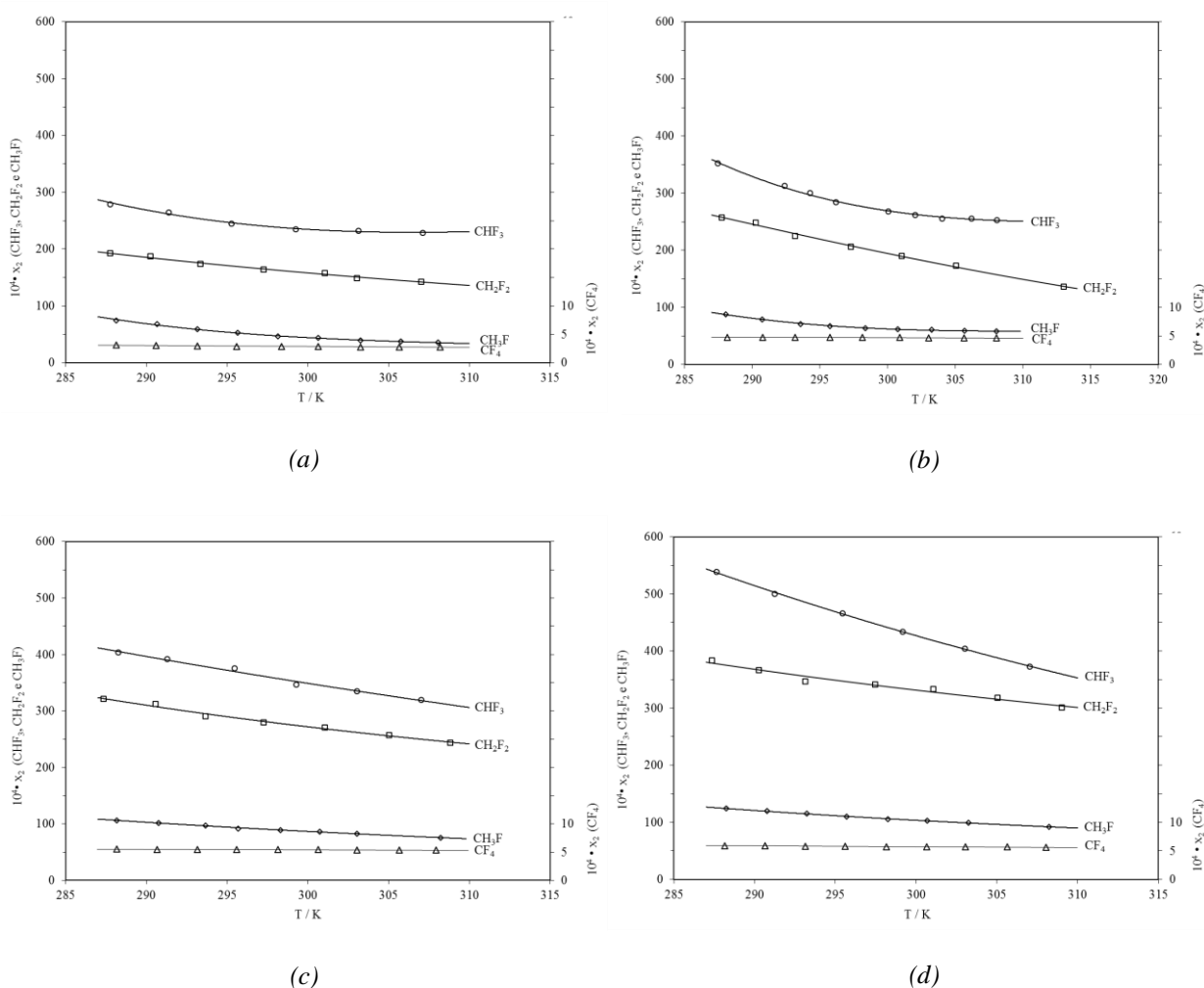


Figura 4.1. Solubilidade de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em (a) metanol, (b) etanol, (c) 1-propanol e (d) 1-butanol em função da temperatura; os símbolos representam os resultados experimentais, as curvas a função $x_2 = \exp[(A + B/T + C \cdot \ln(T))/R]$.

A solubilidade do CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F em álcoois representada na Figura 4.1, aumenta com o aumento do número de átomos de flúor no HFC. Isto está relacionado com a presença da forte atração de elétrões provocada pelos átomos de flúor no carbono da molécula do soluto, o que faz com que os hidrogénios fiquem com ligações mais fracas, tornando-os disponíveis para coordenação com o átomo dador da molécula de solvente (Zellhoefer *et al.*, 1938). A solubilidade do CF₄ em álcoois é menor que a dos HFCs devido à inexistência de átomos de hidrogénio na molécula do soluto.

Tabela 4.6. Comparação de valores da solubilidade obtidos neste trabalho com os valores retirados da literatura.

| Sistema | AAD (%) ¹ | Nº p ^{ts} da literatura | Ref. |
|--|----------------------|----------------------------------|---|
| CF ₄ /metanol | 7.5 | 1 | Bo <i>et al.</i> , 1993 |
| CF ₄ /etanol | 2.5 | 1 | Bo <i>et al.</i> , 1993 |
| CF ₄ /1-propanol | 1.9 | 1 | Bo <i>et al.</i> , 1993 |
| CF ₄ /1-butanol | 0.5 | 4 | Bo <i>et al.</i> , 1993; Pardo <i>et al.</i> , 1995 |
| CH ₂ F ₂ / metanol | 2.4 | 3 | Takenouchi <i>et al.</i> , 2001 |
| CH ₂ F ₂ / etanol | 3.0 | 3 | Takenouchi <i>et al.</i> , 2001 |

$$^1 \text{AAD} = 1/N \cdot \sum (|x_{2\text{exp}} - x_{2\text{lit}}|/x_{2\text{exp}} \cdot 100)$$

Como se verifica através da Tabela 4.6, existe uma escassez de valores experimentais da solubilidade de hidrofluorcarbonetos em álcoois. Este facto realça a importância do presente trabalho.

4.2.2. SOLUBILIDADE DE CH₃X (X= F, Cl, Br) EM ÁLCOOIS

Na literatura existem valores experimentais da solubilidade G/L, de haletos de metilo (CH₃F, CH₃Cl e CH₃Br) em água (Wilhelm *et al.*, 1977), os quais mostram que a solubilidade aumenta do CH₃F para o CH₃Br. No presente trabalho foram determinadas as solubilidades dos gases CH₃Cl e CH₃Br em álcoois, onde o principal objetivo é o estudo do efeito causado pelos diferentes halogéneos dos halometanos na solubilidade em álcoois. Os valores das solubilidades experimentais e os coeficientes de Henry são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Resultados experimentais da solubilidade do CH₃Cl e CH₃Br em álcoois expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | | |
|------------|---------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| | | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ |
| | | CH ₃ Cl | | CH ₃ Br | | |
| Metanol | 288.16 | 200.11 | 5.063 | 288.13 | 496.59 | 2.040 |
| | 290.67 | 178.86 | 5.665 | 290.66 | 449.20 | 2.256 |
| | 293.35 | 156.85 | 6.460 | 293.17 | 411.37 | 2.463 |
| | 295.85 | 146.33 | 6.924 | 295.66 | 357.98 | 2.831 |
| | 298.27 | 130.43 | 7.769 | 297.99 | 316.27 | 3.204 |
| | 300.67 | 116.03 | 8.733 | 300.67 | 285.22 | 3.552 |
| | 303.15 | 100.68 | 10.064 | 303.17 | 243.21 | 4.166 |
| | 305.73 | 90.62 | 11.181 | 305.65 | 213.25 | 4.751 |
| | 308.27 | 81.25 | 12.471 | 308.24 | 179.99 | 5.630 |
| Etanol | 288.23 | 228.01 | 4.444 | 288.13 | 618.98 | 1.637 |
| | 290.71 | 217.03 | 4.669 | 290.71 | 587.27 | 1.725 |
| | 293.11 | 200.00 | 5.066 | 293.17 | 539.05 | 1.880 |
| | 295.75 | 186.36 | 5.437 | 295.77 | 506.23 | 2.002 |
| | 298.45 | 167.68 | 6.043 | 298.51 | 467.71 | 2.166 |
| | 300.70 | 155.82 | 6.503 | 300.74 | 433.58 | 2.337 |
| | 303.35 | 142.39 | 7.116 | 303.25 | 406.26 | 2.494 |
| | 305.67 | 132.85 | 7.627 | 305.77 | 376.48 | 2.691 |
| | 308.13 | 125.65 | 8.064 | 308.23 | 331.16 | 3.060 |
| 1-Propanol | 288.23 | 365.20 | 2.774 | 288.15 | 903.64 | 1.121 |
| | 290.71 | 340.72 | 2.974 | 290.67 | 808.48 | 1.253 |
| | 293.04 | 322.11 | 3.146 | 293.17 | 717.89 | 1.411 |
| | 295.65 | 310.15 | 3.267 | 295.71 | 647.14 | 1.566 |
| | 298.52 | 285.36 | 3.551 | 298.51 | 585.64 | 1.730 |
| | 300.67 | 261.08 | 3.881 | 300.69 | 531.34 | 1.907 |
| | 303.25 | 239.52 | 4.230 | 303.15 | 489.61 | 2.070 |
| | 305.66 | 219.56 | 4.615 | 305.66 | 456.66 | 2.219 |
| | 308.24 | 199.68 | 5.074 | 308.15 | 419.19 | 2.417 |
| 1-Butanol | 288.25 | 547.90 | 547.90 | 288.23 | 1168.71 | 0.867 |
| | 290.69 | 498.33 | 498.33 | 290.71 | 1050.00 | 0.965 |
| | 293.17 | 466.23 | 466.23 | 293.17 | 986.64 | 1.027 |
| | 295.65 | 435.00 | 435.00 | 295.76 | 883.83 | 1.146 |
| | 298.45 | 392.98 | 392.98 | 298.21 | 798.53 | 1.269 |
| | 300.69 | 350.20 | 350.20 | 300.76 | 743.44 | 1.363 |
| | 303.25 | 317.45 | 317.45 | 303.21 | 678.99 | 1.492 |
| | 305.77 | 276.70 | 276.70 | 305.69 | 622.62 | 1.627 |
| | 308.27 | 246.81 | 4.105 | 308.15 | 551.42 | 1.838 |

Os parâmetros otimizados da equação (3.29) que representa a dependência da solubilidade x_2 com a temperatura, assim como os desvios médios absolutos (AAD (%)) da solubilidade, são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T + C \ln(T)$, para a solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em álcoois.

| | Sistema | A ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) | B (J mol^{-1}) | C ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) | AAD ¹ (%) |
|------------------------|------------|---|-----------------------------|---|----------------------|
| CH_3Cl | metanol | -147.84 | 33267.68 | 0 | 1.7 |
| | etanol | -111.82 | 23224.09 | 0 | 1.0 |
| | 1-propanol | 5320.87 | -219170.77 | -810.07 | 0.9 |
| | 1-butanol | 8107.25 | -337492.64 | -1228.97 | 1.0 |
| CH_3Br | metanol | 7598.86 | -307763.70 | -1157.54 | 1.1 |
| | etanol | 3919.38 | -156811.40 | -600.05 | 1.0 |
| | 1-propanol | -3501.91 | 178861.98 | 505.20 | 0.5 |
| | 1-butanol | 1974.92 | -65754.96 | -311.58 | 1.1 |

$$^1\text{AAD} = (1/N)\sum |x_{2\text{exp}} - x_{2\text{calc}}|/x_{2\text{exp}} \cdot 100$$

Através da Tabela 4.7 e da Figura 4.2, observa-se que a solubilidade do CH_3Cl e do CH_3Br aumenta com o aumento da cadeia carbonada do álcool. Tal como referido na secção anterior, este facto deve-se à associação dos álcoois efetuada por ligações de hidrogénio através do grupo O – H, sendo esta associação menor nos álcoois de cadeia carbonada mais longa, o que determina que álcoois com fracas ligações de hidrogénio (O-H...O) têm tendência a dissolver mais gás do que aqueles que tem fortes ligações de hidrogénio.

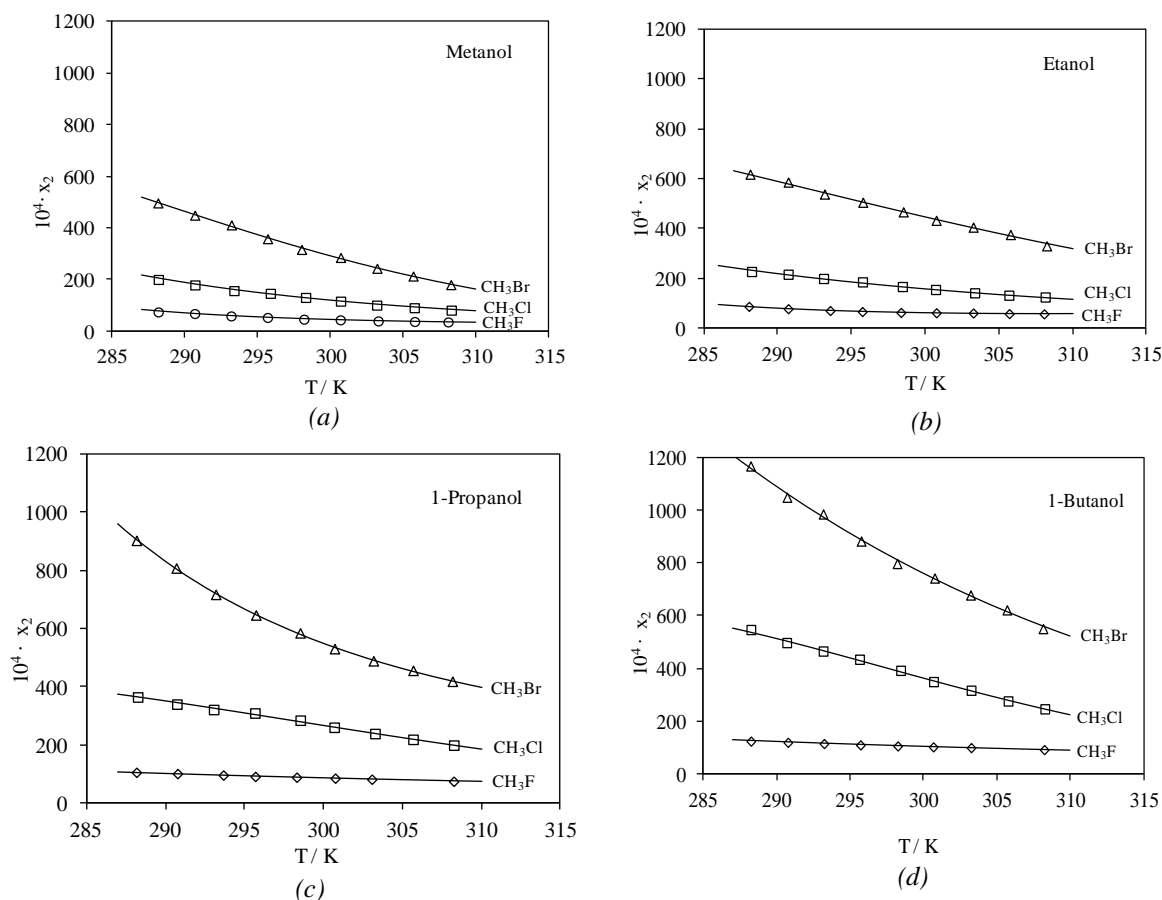


Figura 4.2. Solubilidade do CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em (a) metanol, (b) etanol, (c) 1-propanol e (d) 1-butanol em função da temperatura; os símbolos representam resultados experimentais, as linhas representam a função $x_2 = \exp[(A + B/T + C \cdot \ln(T))/R]$.

A solubilidade do CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em álcoois representada na Figura 4.2, aumenta com o tamanho do halogéneo (do flúor para o bromo). Este facto está relacionado com a influência dos átomos F, Cl e Br que aumentam a acidez dos haletos de metilo pela ordem, CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br (Maksic e Vianello, 2007), diminuindo assim a energia de ligação C—H, o que torna estes hidrogénios mais disponíveis para coordenação com o átomo dador (oxigénio) da molécula do solvente.

As funções termodinâmicas ΔH_2^0 e ΔS_2^0 que estão relacionadas através da equação (3.32) para a obtenção da energia molar de Gibbs da solução (ΔG_2^0) foram calculadas à temperatura de 298 K, com os parâmetros otimizados da equação (3.29) apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.8, para os sistemas (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F) /álcoois e (CH_3Cl , CH_3Br) /álcoois, respetivamente. Estas funções termodinâmicas são apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Energia molar de Gibbs da solução, ΔG_2^0 , entalpia molar da solução, ΔH_2^0 e entropia molar da solução, ΔS_2^0 , a 298 K e à pressão de 1 atm, para os sistemas G/L (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em álcoois).

| | Sistema | ΔG_2^0 (J mol ⁻¹) | ΔH_2^0 (J mol ⁻¹) | ΔS_2^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-------------------------|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| CF_4 | metanol | 20201.45 | -3834.18 | -80.66 |
| | etanol | 18969.94 | -886.28 | -66.63 |
| | 1-propanol | 18621.63 | -1122.70 | -66.26 |
| | 1-butanol | 18480.83 | -1636.01 | -67.51 |
| CHF_3 | metanol | 9254.09 | -7168.81 | -55.11 |
| | etanol | 8884.89 | -11726.59 | -69.17 |
| | 1-propanol | 8250.34 | -9517.25 | -59.62 |
| | 1-butanol | 7720.77 | 13872.79 | -72.46 |
| CH_2F_2 | metanol | 10196.86 | -11570.75 | -73.05 |
| | etanol | 9639.87 | -18034.80 | -92.87 |
| | 1-propanol | 8869.65 | -9407.77 | -61.33 |
| | 1-butanol | 8390.15 | -7527.62 | -53.42 |
| CH_3F | metanol | 13269.13 | -28131.63 | -138.86 |
| | etanol | 12513.84 | -14306.78 | -89.96 |
| | 1-propanol | 11694.00 | -12501.06 | -81.15 |
| | 1-butanol | 11263.07 | -11029.76 | -74.77 |
| CH_3Cl | metanol | 10810.49 | -33267.70 | -147.84 |
| | etanol | 10114.63 | -23224.10 | -111.82 |
| | 1-propanol | 8845.78 | -22351.02 | -104.63 |
| | 1-butanol | 8022.48 | -28925.95 | -123.93 |
| CH_3Br | metanol | 8522.38 | -37356.90 | -153.88 |
| | etanol | 7574.33 | -22093.09 | -99.51 |
| | 1-propanol | 7022.49 | -28235.40 | -118.26 |
| | 1-butanol | 6219.64 | -27141.90 | -111.90 |

Na Figura 4.3 são representadas as solubilidade do CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol a 298 K, sendo observada uma relação linear entre a energia molar de Gibbs da solução (ΔG_2^0) e $\ln(x_2)$, indicando que baixos valores de ΔG_2^0 correspondem a um processo de dissolução mais favorável e a valores mais elevados da solubilidade.

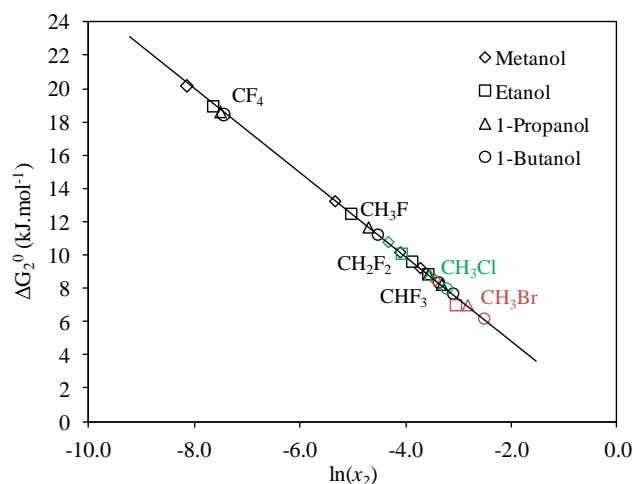


Figura 4.3. Energia molar de Gibbs da solução a 298 K em função da solubilidade do CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F, CH₃Cl e CH₃Br em álcoois.

4.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES AROMÁTICOS C₆H_(6-n)(CH₃)_n (n = 0, 1, 2, 3)

Os resultados experimentais da solubilidade dos halocarbonetos (CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F, CH₃Cl e CH₃Br) em solventes aromáticos (C₆H_(6-n)(CH₃)_n (n = 0, 1, 2, 3)) são apresentados em duas secções: a primeira refere-se à solubilidade do CF₄, CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F, onde se efetua a análise do efeito da adição do átomo de flúor ao HFC e a segunda secção refere-se à solubilidade do CH₃X (X= F, Cl, Br) nos solventes aromáticos em que se estuda o efeito causado pelo átomo de flúor, cloro e bromo, na solubilidade dos haletos de metilo em solventes aromáticos.

4.3.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DO CF₄ E HFCs EM C₆H_(6-n)(CH₃)_n (n = 0, 1, 2, 3)

As solubilidades experimentais e os coeficientes de Henry, para os gases CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F, em solventes aromáticos (benzeno, tolueno, m-xileno e mesitileno) são apresentados nas Tabelas 4.10 a 4.13, respetivamente.

Tabela 4.10. Resultados experimentais da solubilidade do CF₄ em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|---------|------------------|------------------------|
| Benzeno | 288.13 | 5.51 | 118.39 |
| | 290.71 | 5.40 | 187.39 |
| | 293.16 | 5.31 | 190.76 |
| | 295.69 | 5.16 | 196.54 |
| | 298.46 | 4.91 | 206.54 |
| | 300.67 | 4.79 | 211.40 |
| | 303.27 | 4.58 | 221.28 |
| | 305.69 | 4.49 | 230.11 |
| | 308.24 | 4.25 | 238.42 |
| Tolueno | 288.17 | 7.09 | 142.84 |
| | 290.66 | 6.87 | 147.41 |
| | 293.45 | 6.81 | 148.87 |
| | 295.69 | 6.71 | 150.92 |
| | 298.25 | 6.61 | 153.33 |
| | 300.65 | 6.71 | 151.05 |
| | 303.17 | 6.65 | 152.40 |
| | 305.66 | 6.45 | 157.12 |
| | 308.21 | 6.51 | 155.74 |
| m-Xileno | 288.21 | 7.93 | 127.58 |
| | 290.65 | 7.85 | 128.95 |
| | 293.45 | 7.81 | 129.61 |
| | 295.85 | 7.78 | 130.10 |
| | 298.21 | 7.52 | 134.70 |
| | 300.65 | 7.63 | 132.64 |
| | 303.19 | 7.74 | 130.80 |
| | 305.67 | 7.68 | 131.79 |
| | 308.24 | 7.71 | 131.32 |
| Mesitileno | 288.17 | 8.66 | 116.69 |
| | 290.69 | 8.62 | 117.42 |
| | 293.27 | 8.60 | 117.42 |
| | 295.65 | 8.51 | 118.90 |
| | 298.36 | 8.35 | 121.30 |
| | 300.68 | 8.32 | 121.62 |
| | 303.27 | 8.32 | 121.62 |
| | 305.71 | 8.31 | 121.89 |
| | 308.23 | 8.27 | 122.48 |

Tabela 4.11. Resultados experimentais da solubilidade do CHF₃ em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|---------|------------------|------------------------|
| Benzeno | 288.23 | 73.0 | 13.878 |
| | 290.73 | 67.0 | 15.121 |
| | 293.35 | 61.7 | 16.421 |
| | 295.70 | 59.5 | 17.024 |
| | 298.19 | 54.5 | 18.588 |
| | 300.68 | 52.4 | 19.354 |
| | 303.21 | 49.4 | 20.529 |
| | 305.71 | 47.5 | 21.341 |
| | 308.17 | 45.1 | 22.453 |
| Tolueno | 288.23 | 84.9 | 11.940 |
| | 290.71 | 79.4 | 12.767 |
| | 293.51 | 76.5 | 13.27 |
| | 295.75 | 72.5 | 13.970 |
| | 298.20 | 70.9 | 14.289 |
| | 300.66 | 69.0 | 14.691 |
| | 303.25 | 66.9 | 15.146 |
| | 305.67 | 63.9 | 15.855 |
| | 308.21 | 60.8 | 16.672 |
| m-Xileno | 288.21 | 97.3 | 10.632 |
| | 290.73 | 95.4 | 10.835 |
| | 293.46 | 92.7 | 11.295 |
| | 295.83 | 88.4 | 11.863 |
| | 298.20 | 85.9 | 12.225 |
| | 300.69 | 82.9 | 12.687 |
| | 303.24 | 79.4 | 13.256 |
| | 305.74 | 75.4 | 13.996 |
| | 308.23 | 70.4 | 15.044 |
| Mesitileno | 288.24 | 104.0 | 9.747 |
| | 290.70 | 100.5 | 10.080 |
| | 293.46 | 98.2 | 10.421 |
| | 295.85 | 94.7 | 10.815 |
| | 298.19 | 89.6 | 11.179 |
| | 300.71 | 88.1 | 11.630 |
| | 303.25 | 84.5 | 12.133 |
| | 305.73 | 78.9 | 12.683 |
| 308.23 | 75.2 | 13.291 | |

Tabela 4.12. Resultados experimentais da solubilidade do CH₂F₂ em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|---------|------------------|------------------------|
| Benzeno | 288.10 | 179.8 | 5.635 |
| | 290.71 | 172.6 | 5.871 |
| | 293.45 | 162.3 | 6.244 |
| | 295.70 | 157.5 | 6.433 |
| | 298.19 | 153.8 | 6.589 |
| | 300.70 | 147.7 | 6.860 |
| | 303.23 | 141.5 | 7.161 |
| | 305.75 | 134.1 | 7.555 |
| | 308.24 | 128.6 | 7.876 |
| Tolueno | 288.11 | 201.2 | 5.037 |
| | 290.71 | 194.1 | 5.222 |
| | 293.36 | 189.7 | 5.341 |
| | 295.65 | 180.9 | 5.601 |
| | 298.21 | 173.8 | 5.829 |
| | 300.71 | 167.9 | 6.036 |
| | 303.26 | 160.5 | 6.314 |
| | 305.73 | 156.0 | 6.495 |
| | 308.25 | 150.4 | 6.739 |
| m-Xileno | 288.23 | 248.2 | 4.082 |
| | 290.68 | 230.6 | 4.395 |
| | 293.36 | 220.4 | 4.598 |
| | 295.65 | 213.5 | 4.745 |
| | 298.21 | 206.7 | 4.901 |
| | 300.69 | 191.8 | 5.284 |
| | 303.24 | 186.6 | 5.429 |
| | 305.71 | 178.2 | 5.687 |
| | 308.25 | 173.0 | 5.857 |
| Mesitileno | 288.45 | 282.4 | 3.588 |
| | 290.69 | 278.2 | 3.642 |
| | 293.35 | 267.3 | 3.791 |
| | 295.71 | 256.8 | 3.945 |
| | 298.21 | 247.8 | 4.088 |
| | 300.69 | 232.3 | 4.362 |
| | 303.25 | 223.9 | 4.525 |
| | 305.71 | 212.9 | 4.759 |
| | 308.23 | 204.7 | 4.949 |

Tabela 4.13. Resultados experimentais da solubilidade do CH₃F em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|------------|---------|------------------|------------------------|
| Benzeno | 288.15 | 161.1 | 6.288 |
| | 290.63 | 153.1 | 6.617 |
| | 293.11 | 146.4 | 6.923 |
| | 295.65 | 138.8 | 7.299 |
| | 298.36 | 130.7 | 7.752 |
| | 300.66 | 125.5 | 8.073 |
| | 303.17 | 123.3 | 8.218 |
| | 305.65 | 120.8 | 8.391 |
| | 308.15 | 118.2 | 8.569 |
| Tolueno | 288.20 | 185.1 | 5.475 |
| | 290.70 | 180.8 | 5.604 |
| | 293.21 | 175.8 | 5.763 |
| | 295.74 | 170.9 | 5.929 |
| | 298.15 | 164.6 | 6.155 |
| | 300.71 | 158.4 | 6.397 |
| | 303.13 | 151.3 | 6.695 |
| | 305.65 | 146.7 | 6.907 |
| | 308.23 | 138.5 | 7.313 |
| m-Xileno | 288.23 | 199.4 | 5.080 |
| | 290.70 | 191.4 | 5.295 |
| | 293.35 | 184.4 | 5.494 |
| | 295.83 | 179.2 | 5.655 |
| | 298.15 | 174.4 | 5.808 |
| | 300.64 | 166.9 | 6.072 |
| | 303.15 | 160.8 | 6.301 |
| | 305.66 | 158.2 | 6.405 |
| 308.23 | 149.4 | 6.784 | |
| Mesitileno | 288.23 | 219.9 | 4.608 |
| | 290.73 | 207.3 | 4.889 |
| | 293.19 | 201.1 | 5.039 |
| | 295.83 | 190.0 | 5.333 |
| | 298.15 | 185.8 | 5.452 |
| | 300.71 | 178.9 | 5.664 |
| | 303.20 | 172.4 | 5.877 |
| | 305.69 | 165.0 | 6.141 |
| 308.23 | 157.1 | 6.450 | |

A variação da solubilidade (x_2) com a temperatura, descrita pela equação (3.29) foi ajustada aos valores de x_2 . Nesta equação o parâmetro C é nulo, uma vez que a equação com dois parâmetros ($R \ln(x_2) = A + B / T$) descreve bem a variação da solubilidade em função da temperatura. Os parâmetros otimizados (A e B) e os desvios médios absolutos percentuais (AAD (%)) da solubilidade, são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$ para a solubilidade de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em solventes aromáticos [$\text{C}_6\text{H}_{(6-n)}(\text{CH}_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$)].

| | Sistema | A ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) | B (J mol^{-1}) | AAD ¹ (%) |
|-------------------------|------------|---|-----------------------------|----------------------|
| CHF_3 | Benzeno | -101.82 | 17501.62 | 1.2 |
| | Tolueno | -79.12 | 11423.11 | 0.9 |
| | m-Xileno | -81.99 | 12536.20 | 1.2 |
| | Mesitileno | -77.35 | 11380.54 | 0.8 |
| CH_2F_2 | Benzeno | -74.94 | 11967.48 | 0.8 |
| | Tolueno | -70.34 | 10928.03 | 0.4 |
| | m-Xileno | -76.30 | 13098.68 | 0.9 |
| | Mesitileno | -73.17 | 12606.67 | 1.0 |
| CH_3F | Benzeno | -75.46 | 11815.38 | 1.5 |
| | Tolueno | -69.90 | 10631.63 | 1.0 |
| | m-Xileno | -68.02 | 10221.28 | 0.6 |
| | Mesitileno | -72.82 | 11822.10 | 0.7 |
| CF_4 | Benzeno | -95.55 | 9602.55 | 1.0 |
| | Tolueno | -70.49 | 2904.50 | 1.0 |
| | m-Xileno | -63.04 | 1048.53 | 0.3 |
| | Mesitileno | -65.09 | 1869.03 | 0.2 |

$$^1\text{AAD} (\%) = (1/N) \sum |x_{2\text{exp}} - x_{2\text{calc}}| / x_{2\text{exp}} \cdot 100$$

As Tabelas 4.10 - 4.13, assim como a Figura 4.4, mostram que as solubilidades dos HFCs e do tetrafluormetano estudadas neste trabalho, são mais baixas no benzeno, aumentando com a inclusão de grupos metilo no anel benzênico.

A solubilidade do CF_4 é a mais baixa devido a esta molécula ser apolar. Para o caso das moléculas polares CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F , o comportamento observado, é resultado das propriedades dadoras de elétrons dos compostos aromáticos, que aumentam com o número de grupos metilo.

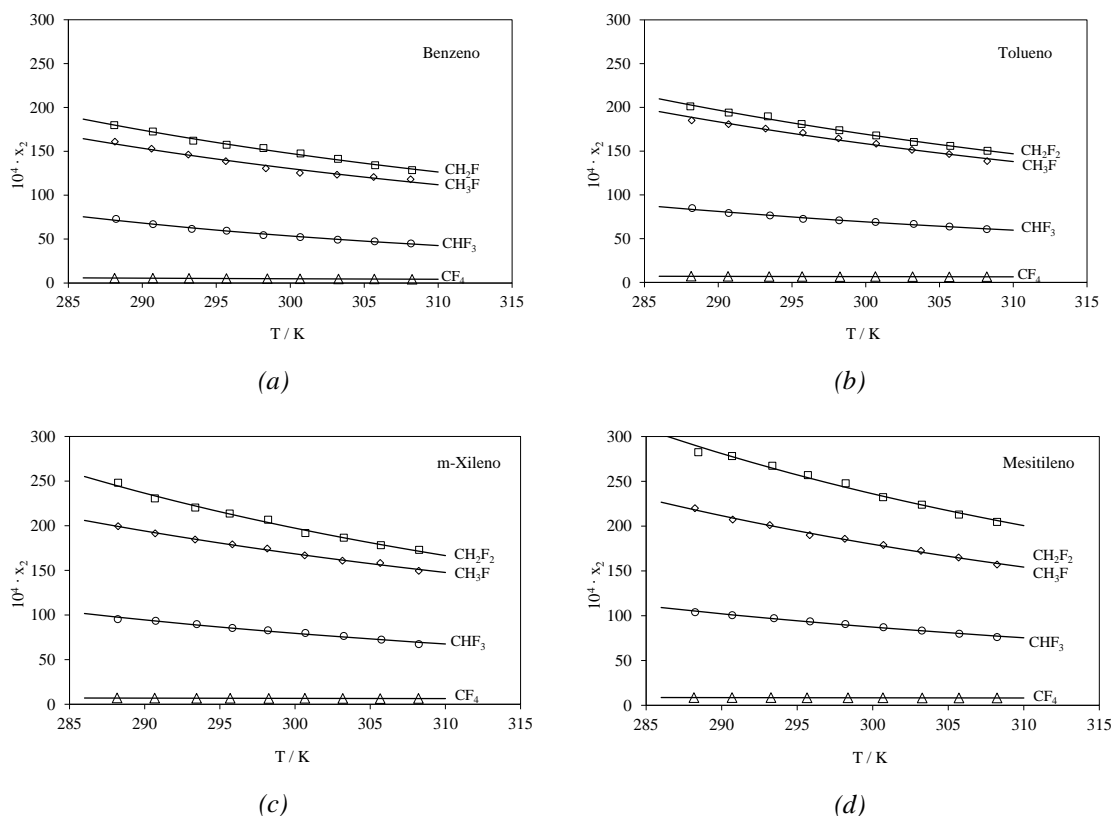


Figura 4.4. Solubilidade de CF_4 ($\mu=0$ D), CHF_3 ($\mu=1.65$ D), CH_2F_2 ($\mu=1.98$ D) e CH_3F ($\mu=1.85$ D) em (a) benzeno, (b) tolueno, (c) m-xileno e (d) mesitileno em função da temperatura; os símbolos representam os resultados experimentais, as curvas representam a função $x_2 = \exp[(A + B / T) / R]$, sendo μ o momento dipolar, (Gray e Gubbins, 1980).

Através da Figura 4.4, também se observa que a solubilidade dos HFCs em cada um dos solventes aromáticos aumenta com o aumento da polaridade dos HFCs. Esta consequência pode ser relacionada com o aumento da natureza eletrofílica dos gases polares, fortalecendo assim as interações entre a molécula do gás (ácido de Lewis ou um aceitador de elétrons) e os elétrons π do solvente aromático (base de Lewis ou um dador de elétrons). A existência destas forças químicas por transferência de carga entre os HFCs e os solventes aromáticos favorece a formação de complexos.

4.3.2. SOLUBILIDADE DE CH_3X ($X = F, Cl, Br$) EM $C_6H_{(6-n)}(CH_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$)

A solubilidade experimental e os coeficientes de Henry, para os gases CH_3Cl e CH_3Br , em solventes aromáticos (benzeno, tolueno, m-xileno e mesitileno) são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Resultados experimentais da solubilidade do CH₃Cl e CH₃Br em solventes aromáticos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T/K | CH ₃ Cl | | CH ₃ Br | | |
|------------|--------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-------|
| | | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | |
| Benzeno | 288.15 | 548.59 | 1.847 | 288.15 | 1536.80 | 0.659 |
| | 290.70 | 458.05 | 2.212 | 290.73 | 1295.28 | 0.782 |
| | 293.16 | 406.31 | 2.494 | 293.53 | 998.59 | 1.015 |
| | 295.65 | 345.12 | 2.936 | 295.73 | 908.75 | 1.115 |
| | 298.18 | 258.30 | 3.923 | 298.15 | 724.91 | 1.398 |
| | 300.67 | 247.61 | 4.092 | 300.65 | 654.10 | 1.549 |
| | 303.24 | 197.25 | 5.137 | 303.19 | 570.27 | 1.777 |
| | 305.75 | 159.28 | 6.361 | 305.69 | 539.75 | 1.877 |
| | 308.27 | 139.85 | 7.245 | 308.20 | 483.87 | 2.094 |
| Tolueno | 288.13 | 766.13 | 1.323 | 288.23 | 1834.22 | 0.552 |
| | 290.66 | 640.12 | 1.583 | 290.71 | 1505.62 | 0.673 |
| | 293.45 | 585.35 | 1.731 | 293.57 | 1192.70 | 0.850 |
| | 295.69 | 524.28 | 1.933 | 295.72 | 1082.83 | 0.936 |
| | 298.22 | 442.88 | 2.288 | 298.25 | 949.02 | 1.068 |
| | 300.66 | 366.90 | 2.762 | 300.65 | 822.37 | 1.232 |
| | 303.17 | 322.18 | 3.145 | 303.22 | 762.85 | 1.328 |
| | 305.66 | 311.46 | 3.253 | 305.73 | 634.66 | 1.597 |
| | 308.23 | 286.15 | 3.541 | 308.19 | 591.02 | 1.714 |
| m-Xileno | 288.45 | 857.74 | 1.181 | 288.23 | 2202.91 | 0.460 |
| | 290.93 | 797.33 | 1.271 | 290.73 | 1814.62 | 0.558 |
| | 293.25 | 719.91 | 1.407 | 293.83 | 1514.35 | 0.669 |
| | 295.67 | 659.16 | 1.537 | 295.73 | 1430.09 | 0.709 |
| | 298.18 | 573.37 | 1.767 | 298.16 | 1270.82 | 0.797 |
| | 300.66 | 502.83 | 2.015 | 300.66 | 1084.52 | 0.934 |
| | 303.20 | 439.72 | 2.304 | 303.25 | 926.32 | 1.094 |
| | 305.71 | 405.60 | 2.498 | 305.75 | 810.23 | 1.251 |
| | 308.23 | 359.96 | 2.815 | 308.21 | 722.31 | 1.403 |
| Mesityleno | 288.24 | 1152.80 | 0.879 | 288.15 | 2426.80 | 0.418 |
| | 290.71 | 1014.12 | 0.999 | 290.71 | 2189.45 | 0.463 |
| | 293.19 | 985.12 | 1.029 | 293.46 | 1952.73 | 0.519 |
| | 295.67 | 869.75 | 1.165 | 295.73 | 1683.81 | 0.602 |
| | 298.16 | 741.42 | 1.367 | 298.21 | 1449.48 | 0.699 |
| | 300.65 | 668.00 | 1.517 | 300.67 | 1303.89 | 0.777 |
| | 303.22 | 647.93 | 1.564 | 303.23 | 1107.95 | 0.915 |
| | 305.65 | 561.01 | 1.806 | 305.75 | 999.80 | 1.013 |
| | 308.23 | 522.64 | 1.939 | 308.25 | 911.12 | 1.112 |

As curvas representadas na Figura 4.5, foram obtidas através da equação $x_2 = \exp[(A + B/T)/R]$ com os parâmetros A e B obtidos por regressão, apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Parâmetros da Equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em solventes aromáticos [$\text{C}_6\text{H}_{(6-n)}(\text{CH}_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$)].

| | Sistema | A ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) | B (J mol^{-1}) | AAD ¹ (%) |
|------------------------|------------|---|-----------------------------|----------------------|
| CH_3Cl | Benzeno | -200.90 | 50990.00 | 3.4 |
| | Tolueno | -152.50 | 37740.00 | 3.7 |
| | m-Xileno | -136.80 | 33668.00 | 1.7 |
| | Mesitileno | -121.30 | 29790.00 | 2.6 |
| CH_3Br | Benzeno | -165.83 | 43158.42 | 5.0 |
| | Tolueno | -157.77 | 41223.59 | 6.5 |
| | m-Xileno | -153.18 | 40476.77 | 1.8 |
| | Mesitileno | -145.49 | 38641.83 | 1.7 |

$$^1\text{AAD} = (1/N)\sum|x_{2\text{exp}} - x_{2\text{calc}}|/x_{2\text{exp}} \cdot 100$$

A Tabela 4.15 e a Figura 4.5 mostram que as solubilidades dos CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br , são mais baixas no benzeno, aumentando com o número de grupos metilo no anel benzênico. Este comportamento observado é resultado das propriedades dadoras de elétrons dos compostos aromáticos, que aumentam com o número de grupos metilo.

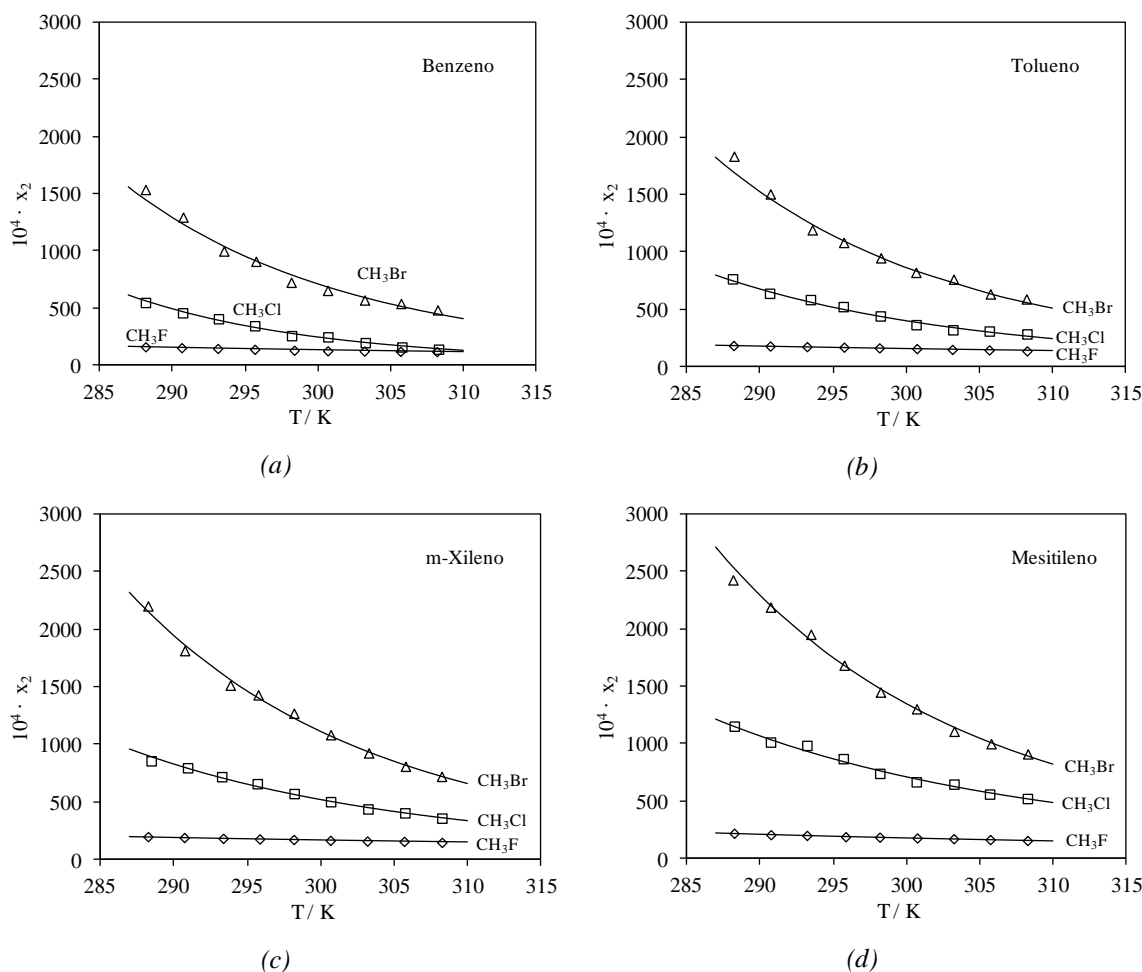


Figura 4.5. Solubilidade do CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em (a) benzeno, (b) tolueno, (c) m-xileno e (d) mesitileno em função da temperatura; os símbolos representam resultados experimentais, as linhas representam a função $x_2 = \exp[(A + B/T)/R]$.

Através da Figura 4.5, observa-se que quanto maior for o halogéneo no haleto de metilo, maior é a solubilidade do gás nos solventes aromáticos. Este efeito na solubilidade G/L, tal como se verificou na solubilidade dos haletos de metilo em álcoois, deve-se ao aumento do tamanho do halogéneo, diminuindo assim as energias das ligações C – H dos haletos de metilo (Maksic e Vianello, 2007), o que faz com que os hidrogénios se tornem mais acídicos, ficando disponíveis para atuar como aceitadores de elétrons provenientes da molécula dadora, o solvente aromático.

As funções termodinâmicas ΔH_2^0 e ΔS_2^0 determinadas através da equação $R \ln(x_2) = A + B/T$, são independentes da temperatura (na gama de temperaturas em estudo), em que $\Delta H_2^0 = -B$ e $\Delta S_2^0 = A$ com os parâmetros A e B indicados nas Tabelas 4.14 e

4.16, para os sistemas (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F) / (solventes aromáticos) e (CH_3Cl , CH_3Br) / (solventes aromáticos), respetivamente. A energia molar de Gibbs da solução (ΔG_2^0), obtida à temperatura de 298 K é representada na Figura 4.6. Nesta figura verifica-se que os valores positivos da energia molar de Gibbs da solução indicam que baixos valores de ΔG_2^0 correspondem a uma maior solubilização do gás no solvente.

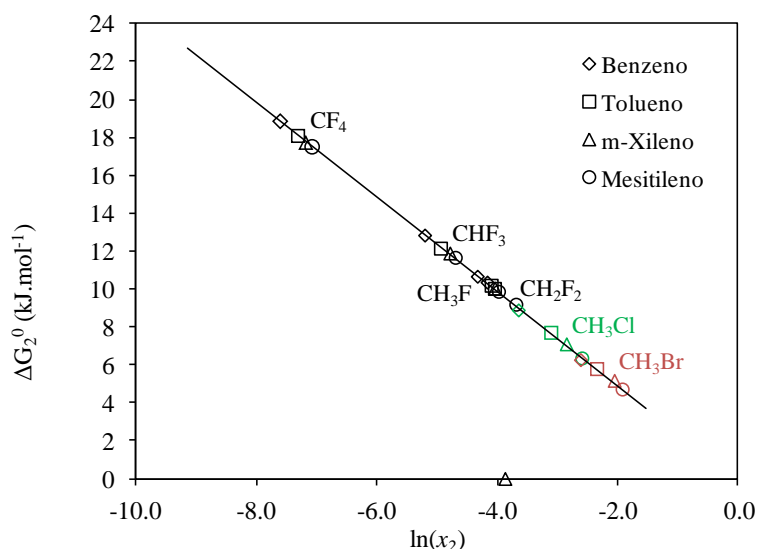


Figura 4.6. Energia molar de Gibbs da solução a 298 K em função da solubilidade do CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em solventes aromáticos.

4.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HALOCARBONETOS EM HALOBENZENOS

Nesta secção são apresentados novos valores experimentais da solubilidade G/L de halocarbonetos (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br) em halobenzenos (fluorbenzeno, clorobenzeno e bromobenzeno), determinados na gama de temperaturas [288; 308 K] e à pressão atmosférica. Sendo depois efetuada uma interpretação qualitativa sobre as interações intermoleculares entre o soluto e o solvente, com o objetivo de justificar os valores da solubilidade obtidos.

Os resultados experimentais da solubilidade dos halocarbonetos nos halobenzenos são apresentados em duas secções: a primeira refere-se à solubilidade do CF_4 e hidrofluorcarbonetos, a segunda secção refere-se à solubilidade dos haletos de metilo, CH_3X (X= F, Cl, Br).

4.4.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DO CF₄ E HFCs EM HALOBENZENOS [C₆H₅X COM X=F, Cl, Br]

A solubilidade experimental e os coeficientes de Henry, para os gases CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F, em halobenzenos (fluorbenzeno, clorobenzeno e bromobenzeno) são apresentados nas Tabelas 4.17 a 4.20, respectivamente.

Tabela 4.17. Resultados experimentais da solubilidade do CF₄ em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T .

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|--------------|---------|------------------|------------------------|
| Fluorbenzeno | 288.15 | 6.76 | 149.73 |
| | 290.65 | 6.58 | 153.89 |
| | 293.23 | 6.44 | 157.22 |
| | 295.65 | 6.27 | 161.43 |
| | 298.15 | 5.93 | 170.81 |
| | 300.65 | 5.69 | 177.93 |
| | 303.24 | 5.42 | 186.68 |
| | 305.65 | 5.38 | 188.30 |
| | 308.26 | 5.17 | 195.74 |
| Clorobenzeno | 288.15 | 5.60 | 180.69 |
| | 290.65 | 5.14 | 197.14 |
| | 293.19 | 5.06 | 200.19 |
| | 295.75 | 4.85 | 208.73 |
| | 298.26 | 4.52 | 223.93 |
| | 300.65 | 4.31 | 235.09 |
| | 303.15 | 4.00 | 252.78 |
| | 305.65 | 3.84 | 263.39 |
| | 308.23 | 3.57 | 283.73 |
| Bromobenzeno | 288.15 | 4.42 | 228.96 |
| | 290.71 | 4.19 | 241.59 |
| | 293.15 | 4.01 | 252.66 |
| | 295.69 | 3.93 | 257.73 |
| | 298.44 | 3.75 | 270.31 |
| | 300.65 | 3.68 | 275.04 |
| | 303.19 | 3.62 | 279.87 |
| | 305.65 | 3.44 | 294.49 |
| | 308.15 | 3.27 | 309.26 |

Tabela 4.18. Resultados experimentais da solubilidade do CHF₃ em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T .

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|--------------|---------|------------------|------------------------|
| Fluorbenzeno | 288.17 | 106.2 | 9.528 |
| | 290.71 | 99.3 | 10.195 |
| | 293.16 | 96.8 | 10.458 |
| | 295.65 | 89.1 | 11.363 |
| | 298.35 | 88.0 | 11.504 |
| | 300.86 | 82.7 | 12.236 |
| | 303.21 | 80.1 | 12.636 |
| | 308.21 | 75.1 | 13.482 |
| | 305.73 | 77.9 | 12.992 |
| Clorobenzeno | 288.17 | 64.2 | 15.764 |
| | 290.67 | 58.3 | 17.352 |
| | 293.21 | 54.0 | 18.746 |
| | 295.67 | 49.3 | 20.521 |
| | 298.20 | 47.6 | 21.278 |
| | 300.66 | 44.4 | 22.779 |
| | 303.23 | 43.4 | 23.303 |
| | 305.73 | 40.5 | 24.978 |
| | 308.21 | 39.6 | 25.538 |
| Bromobenzeno | 288.25 | 49.5 | 20.435 |
| | 290.72 | 47.4 | 21.353 |
| | 293.18 | 44.3 | 22.875 |
| | 295.67 | 43.2 | 23.431 |
| | 298.25 | 41.8 | 24.196 |
| | 300.65 | 39.8 | 25.405 |
| | 303.21 | 38.2 | 26.527 |
| | 305.67 | 36.1 | 28.023 |
| | 308.23 | 35.2 | 28.792 |

Tabela 4.19. Resultados experimentais da solubilidade do CH₂F₂ em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T .

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1} / \text{MPa}$ |
|--------------|---------|------------------|------------------------|
| Fluorbenzeno | 288.15 | 257.1 | 3.938 |
| | 290.63 | 238.4 | 4.247 |
| | 293.47 | 234.0 | 4.327 |
| | 295.65 | 220.7 | 4.587 |
| | 298.39 | 212.7 | 4.759 |
| | 300.68 | 201.7 | 5.018 |
| | 303.27 | 198.1 | 5.111 |
| | 305.65 | 190.3 | 5.321 |
| | 308.17 | 186.5 | 5.428 |
| Clorobenzeno | 288.27 | 202.0 | 5.012 |
| | 290.73 | 191.3 | 5.293 |
| | 293.22 | 189.1 | 5.354 |
| | 295.72 | 178.0 | 5.687 |
| | 298.19 | 173.6 | 5.831 |
| | 300.70 | 162.0 | 6.247 |
| | 303.23 | 157.8 | 6.417 |
| | 305.67 | 149.3 | 6.781 |
| | 308.20 | 143.6 | 7.050 |
| Bromobenzeno | 288.22 | 190.5 | 5.313 |
| | 290.70 | 184.2 | 5.497 |
| | 293.19 | 178.1 | 5.683 |
| | 295.65 | 173.0 | 5.851 |
| | 298.46 | 162.0 | 6.248 |
| | 300.65 | 158.3 | 6.397 |
| | 303.24 | 148.8 | 6.803 |
| | 305.69 | 142.6 | 7.101 |
| | 308.21 | 138.0 | 7.337 |

Tabela 4.20. Resultados experimentais da solubilidade do CH₃F em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura, T .

| Solvente | T / K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}$ / MPa |
|--------------|--------|------------------|-----------------|
| Fluorbenzeno | 288.13 | 206.5 | 4.904 |
| | 290.70 | 193.8 | 5.223 |
| | 293.21 | 184.4 | 5.491 |
| | 295.71 | 180.3 | 5.616 |
| | 298.39 | 177.1 | 5.717 |
| | 300.71 | 170.3 | 5.943 |
| | 303.24 | 156.5 | 6.468 |
| | 305.65 | 153.3 | 6.603 |
| | 308.23 | 146.2 | 6.925 |
| Clorobenzeno | 288.24 | 179.1 | 5.653 |
| | 290.69 | 174.1 | 5.816 |
| | 293.17 | 168.6 | 6.006 |
| | 295.84 | 161.0 | 6.290 |
| | 298.21 | 155.5 | 6.511 |
| | 300.73 | 149.9 | 6.754 |
| | 303.15 | 145.8 | 6.942 |
| | 305.65 | 139.6 | 7.250 |
| | 308.23 | 131.8 | 7.679 |
| Bromobenzeno | 288.13 | 173.6 | 5.833 |
| | 290.72 | 161.8 | 6.256 |
| | 293.21 | 156.5 | 6.469 |
| | 295.65 | 150.2 | 6.738 |
| | 298.51 | 148.6 | 6.812 |
| | 300.71 | 141.0 | 7.182 |
| | 303.19 | 135.4 | 7.479 |
| | 305.75 | 131.3 | 7.713 |
| | 308.19 | 125.2 | 8.084 |

Na Tabela 4.21 são apresentados os parâmetros A e B otimizados da equação $R \ln(x_2) = A + B/T$, assim como os desvios médios absolutos percentuais (AAD (%)) da solubilidade. Verificando-se que a equação $x_2 = \exp[(A+B/T)/R]$ para a obtenção da solubilidade em função da temperatura descreve com sucesso os valores experimentais da solubilidade.

Tabela 4.21. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em halobenzenos [$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ com $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br].

| | Sistema | $A / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | $B / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ | AAD ^a (%) |
|-------------------------|--------------|--|------------------------------------|----------------------|
| CHF_3 | Fluorbenzeno | -81.70 | 12620.00 | 1.1 |
| | Clorobenzeno | -103.20 | 17540.00 | 2.0 |
| | Bromobenzeno | -88.02 | 12641.77 | 0.7 |
| CH_2F_2 | Fluorbenzeno | -71.41 | 11762.00 | 1.1 |
| | Clorobenzeno | -76.30 | 12660.00 | 1.0 |
| | Bromobenzeno | -75.61 | 12336.70 | 0.9 |
| CH_3F | Fluorbenzeno | -74.34 | 12109.70 | 1.3 |
| | Clorobenzeno | -71.95 | 11129.11 | 0.6 |
| | Bromobenzeno | -72.77 | 11224.78 | 1.0 |
| CF_4 | Fluorbenzeno | -96.64 | 10393.41 | 0.9 |
| | Clorobenzeno | -109.44 | 13495.98 | 2.0 |
| | Bromobenzeno | -99.66 | 10184.89 | 0.9 |

$$^a\text{AAD} = (1/N)\sum|x_{2\text{exp}} - x_{2\text{calc}}|/x_{2\text{exp}} \cdot 100 \%$$

As Tabelas 4.17 - 4.20, assim como a Figura 4.7, mostram que para os halobenzenos as solubilidades dos HFCs estudadas neste trabalho, aumentam com a eletronegatividade do halogéneo existente no solvente mono-halogenado. À primeira vista este resultado era inesperado, uma vez que os halogéneos atuam como sacadores de elétrões, sendo este efeito maior no fluorbenzeno. Pelo que era esperado a indução de uma carga parcial positiva no carbono ligado ao halogéneo, diminuindo assim a nuvem de elétrões π no anel benzénico; este facto determina que as interações dos halobenzenos com os HFCs diminuam. No entanto, os elementos substituintes no anel benzénico que têm pares de elétrões não ligantes

(como os halogéneos) adjacentes ao anel conseguem doar elétrons ao anel benzénico por ressonância. Por conseguinte, a presença dos pares de elétrons 2p não ligantes do flúor aumentam a densidade eletrónica do anel benzénico, aumentando o carácter nucleofílico do fluorbenzeno e assim fortalecendo a interação do composto eletrofílico (HFC) com o fluorbenzeno. Relativamente ao cloro e bromo, os pares de elétrons não ligantes em orbitais mais elevadas (3p e 4p), estão mais afastados do anel benzénico sendo o efeito de ressonância por sobreposição mais fraco, pelo que diminui o carácter nucleofílico do clorobenzeno e bromobenzeno em relação ao fluorbenzeno. Por esse motivo, a solubilidade dos HFCs no clorobenzeno e bromobenzeno são mais baixas comparadas com a solubilidade dos HFCs em fluorbenzeno.

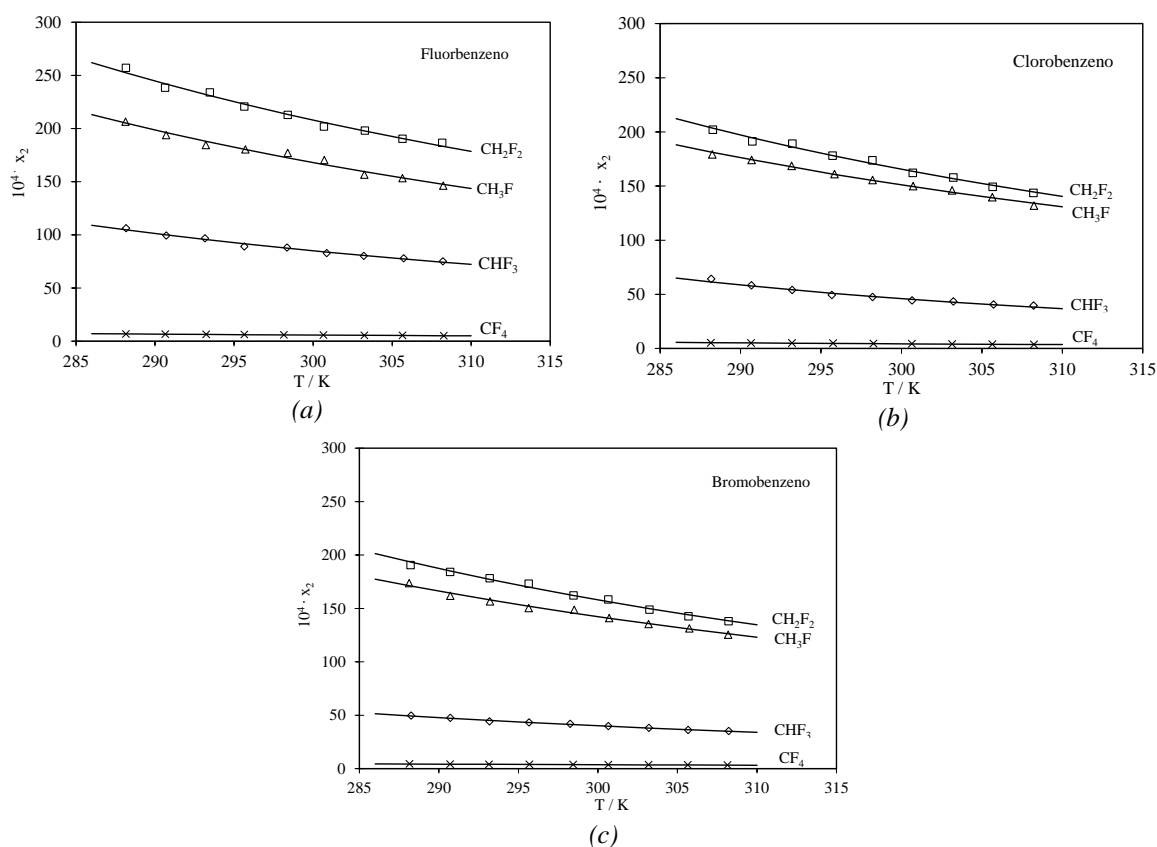


Figura 4.7. Solubilidade do CF_4 ($\mu=0$ D), CHF_3 ($\mu=1.65$ D), CH_2F_2 ($\mu=1.98$ D) e CH_3F ($\mu=1.85$ D) em (a) fluorbenzeno, (b) clorobenzeno e (c) bromobenzeno em função da temperatura; os símbolos representam os resultados experimentais, as curvas representam a função $x_2 = \exp[(A + B / T) / R]$, μ , momento dipolar expresso em Debye (Gray e Gubbins, 1980).

Na Figura 4.7, observa-se que a solubilidade dos HFCs em cada um dos solventes mono-halogenados aumenta com o aumento da polaridade dos HFCs. Este facto pode ser explicado com o aumento da natureza eletrofílica dos gases polares o que faz com que as interações entre a molécula do gás (ácido de Lewis ou um aceitador de eletrões) e os eletrões π do solvente aromático (base de Lewis ou um dador de eletrões) se tornem mais fortes.

4.4.2. SOLUBILIDADE DE CH_3X EM HALOBENZENOS $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ COM $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

Nesta secção é efetuado o estudo da solubilidade de halometanos em halobenzenos, onde os átomos de flúor, cloro e bromo tanto na molécula de soluto gasoso como na molécula do solvente benzeno mono-halogenado podem desempenhar um papel importante na maior ou menor extensão da solubilidade G / L.

Os valores das solubilidades experimentais e os coeficientes de Henry, para os gases CH_3Cl e CH_3Br , em halobenzenos (fluorbenzeno, clorobenzeno e bromobenzeno) são apresentados na Tabela 4.22. Enquanto os valores das solubilidades experimentais e os coeficientes de Henry, para o CH_3F , foram apresentados na Tabela 4.20 presente na secção 4.3.1.

Tabela 4.22. Resultados experimentais da solubilidade do CH₃Cl e CH₃Br em halobenzenos expressa em fração molar, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, à pressão parcial, $P = 101.325$ kPa em função da temperatura.

| Solvente | T/K | CH ₃ Cl | | CH ₃ Br | | |
|--------------|--------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------|----------------------|
| | | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MP}$ | T/K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ |
| Fluorbenzeno | 288.25 | 902.73 | 1.122 | 288.13 | 1881.83 | 0.538 |
| | 290.63 | 808.15 | 1.254 | 290.74 | 1768.75 | 0.573 |
| | 293.15 | 752.27 | 1.347 | 293.15 | 1560.22 | 0.649 |
| | 295.63 | 684.65 | 1.480 | 295.69 | 1253.52 | 0.808 |
| | 298.85 | 615.95 | 1.645 | 298.23 | 941.06 | 1.077 |
| | 300.71 | 553.90 | 1.829 | 300.71 | 886.34 | 1.143 |
| | 303.15 | 513.42 | 1.974 | 303.20 | 816.87 | 1.240 |
| | 305.65 | 456.84 | 2.218 | 305.73 | 629.66 | 1.609 |
| | 308.17 | 378.89 | 2.674 | 308.19 | 580.54 | 1.745 |
| Clorobenzeno | 287.95 | 994.30 | 1.019 | 288.17 | 2471.00 | 0.410 |
| | 290.89 | 863.75 | 1.173 | 290.63 | 2113.00 | 0.480 |
| | 293.46 | 811.32 | 1.249 | 293.17 | 1950.00 | 0.520 |
| | 295.65 | 767.23 | 1.321 | 295.67 | 1603.00 | 0.632 |
| | 298.15 | 717.42 | 1.412 | 298.25 | 1461.00 | 0.694 |
| | 300.65 | 637.57 | 1.589 | 300.67 | 1380.00 | 0.734 |
| | 303.19 | 625.29 | 1.620 | 303.21 | 1199.00 | 0.845 |
| | 305.66 | 573.44 | 1.767 | 305.67 | 985.00 | 1.029 |
| | 308.19 | 517.51 | 1.958 | 308.23 | 921.50 | 1.100 |
| Bromobenzeno | 288.27 | 1150.58 | 0.881 | 288.13 | 2834.93 | 0.357 |
| | 290.69 | 1087.33 | 0.932 | 290.65 | 2565.22 | 0.395 |
| | 293.23 | 972.30 | 1.042 | 293.19 | 2285.17 | 0.443 |
| | 295.70 | 911.57 | 1.112 | 295.67 | 2155.96 | 0.470 |
| | 298.19 | 859.36 | 1.179 | 298.43 | 2052.49 | 0.494 |
| | 300.71 | 786.74 | 1.288 | 300.71 | 1757.22 | 0.577 |
| | 303.23 | 756.59 | 1.339 | 303.23 | 1690.70 | 0.599 |
| | 305.65 | 695.29 | 1.457 | 305.65 | 1653.57 | 0.613 |
| | 308.21 | 632.91 | 1.601 | 308.19 | 1587.24 | 0.638 |

A Tabela 4.23 apresenta os parâmetros otimizados (A e B) da equação $R \ln(x_2) = A + B/T$ e os desvios médios absolutos percentuais (AAD (%)) da solubilidade do CH₃Cl e do CH₃Br em halobenzenos. A Figura 4.8 representa os valores experimentais e os obtidos pela equação $x_2 = \exp[(A + B/T)/R]$, da solubilidade do CH₃F, CH₃Cl e CH₃Br nos halobenzenos.

Tabela 4.23. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade de CH_3Cl e CH_3Br em halobenzenos [$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ com ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)].

| | Sistema | A ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) | B (J mol^{-1}) | AAD ¹ (%) |
|------------------------|--------------|---|-----------------------------|----------------------|
| CH_3Cl | Fluorbenzeno | -124.77 | 30254.46 | 2.8 |
| | Clorobenzeno | -97.33 | 22456.06 | 1.8 |
| | Bromobenzeno | -92.99 | 21629.12 | 1.2 |
| CH_3Br | Fluorbenzeno | -174.35 | 46394.43 | 5.0 |
| | Clorobenzeno | -137.00 | 36111.85 | 2.7 |
| | Bromobenzeno | -86.67 | 21878.61 | 2.9 |

$$^1\text{AAD} = (1/N)\sum |x_{2\text{exp}} - x_{2\text{calc}}|/x_{2\text{exp}} \cdot 100$$

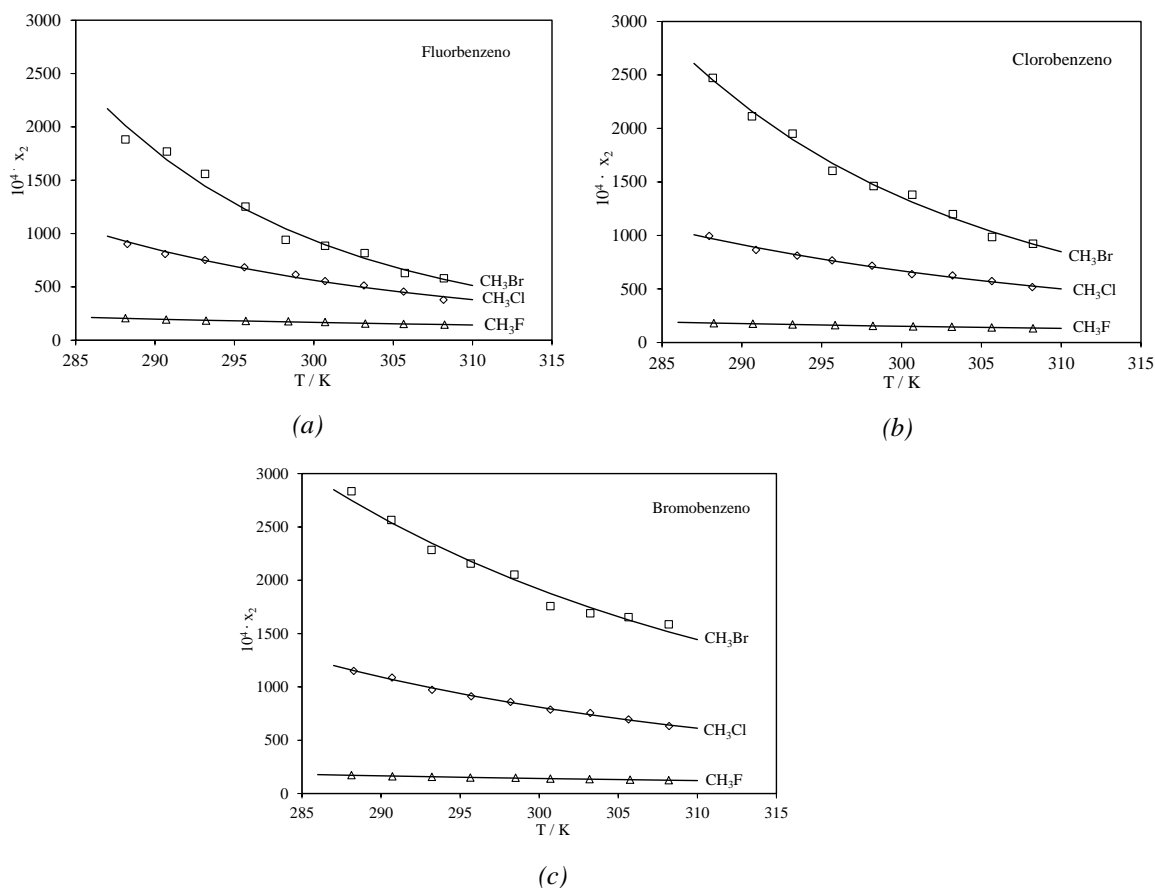


Figura 4.8. Solubilidade do CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em (a) fluorbenzeno, (b) clorobenzeno e (c) bromobenzeno em função da temperatura; os símbolos representam resultados experimentais, as curvas representam a função, $x_2 = \exp[(A+B/T)/R]$.

Através da Tabela 4.22 e da Figura 4.8 observa-se que entre os solventes aromáticos mono-halogenados, a solubilidade do CH_3Cl e do CH_3Br aumenta pela ordem, fluorbenzeno < clorobenzeno < bromobenzeno. Este facto parece indicar que para os sistemas (CH_3Cl e CH_3Br) / halobenzenos, a existência de uma maior polarizabilidade tanto do soluto como do solvente seja uma das razões do aumento da solubilidade. Segundo Campanell *et al.* (2010), a polarizabilidade reflete um papel dominante das forças intermoleculares de dispersão de London, as quais dependem da polarizabilidade local dos gases e líquidos. O fluormetano é pouco polarizável (forças de dispersão de London entre o CH_3F e halobenzenos, menores) comparativamente ao CH_3Cl e CH_3Br , apresentando uma solubilidade menor que a dos outros dois solutos, conforme se pode observar através da Figura 4.8. A solubilidade do CH_3F aumenta do bromobenzeno para o fluorbenzeno, representando uma ordem inversa aos sistemas (CH_3Cl e CH_3Br) / halobenzenos. A justificação para esta situação deve-se ao facto de as forças de dispersão de London entre o CH_3F e halobenzenos serem baixas comparativamente às forças intermoleculares do tipo aceitador/dador de eletrões. Onde o fluorbenzeno por ter um carácter nucleofílico superior aos outros dois halobenzenos, é um solvente dador de eletrões mais forte para o CH_3F que é a molécula aceitadora de eletrões.

A Tabela 4.23 mostra que a equação usada para a estimar a solubilidade x_2 , apresenta na generalidade maiores desvios médios absolutos percentuais para a solubilidade do CH_3Br em halobenzenos. Este facto deve-se a uma maior dispersão dos valores das solubilidades experimentais obtidos para o CH_3Br , conforme se pode observar pela Figura 4.8.

Os valores de B e A das funções termodinâmicas $\Delta H_2^0 = -B$ e $\Delta S_2^0 = A$ encontram-se nas Tabelas 4.21 para os sistemas (CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F) / halobenzenos e 4.23 para os sistemas (CH_3Cl e CH_3Br) / halobenzenos, respetivamente. Verifica-se que no processo de dissolução dos gases CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br em halobenzenos, os valores negativos da entalpia indicam que o processo de dissolução é exotérmico, o que confirma que a solubilidade destes gases diminui com o aumento da temperatura. Através da combinação de ΔH_2^0 e ΔS_2^0 descrita pela equação (3.32) obtém-se a energia livre de Gibbs molar da solução, ΔG_2^0 , a qual está representada na Figura 4.9, mostrando que baixos valores de ΔG_2^0 apresentam maiores valores da solubilidade.

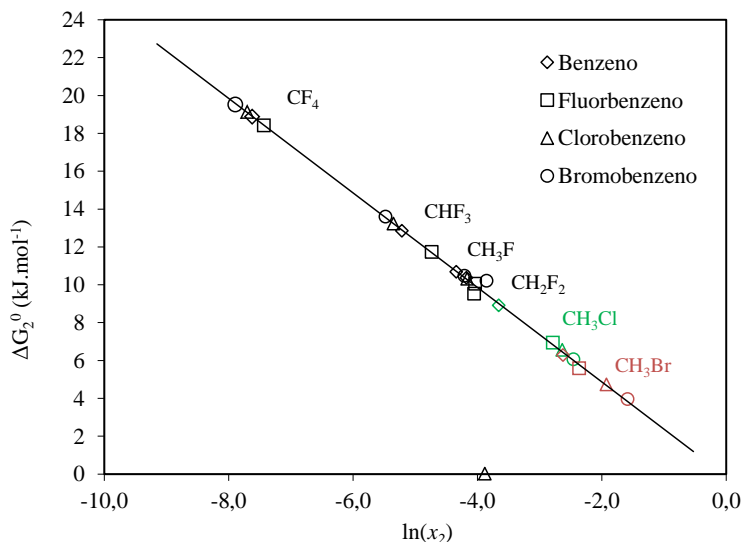


Figura 4.9. Energia molar de Gibbs da solução a 298 K em função da solubilidade do CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F, CH₃Cl e CH₃Br em halobenzenos.

4.5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HFCs EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Nesta secção são apresentados novos valores experimentais da solubilidade G/L de hidrofluorcarbonetos (CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F) em líquidos iônicos determinados na gama de temperaturas 288 a 308 K e à pressão atmosférica. São utilizados quatro líquidos iônicos: o bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazólio, [C₂mim][NTf₂], que foi utilizado como teste para avaliar a exatidão do método usado, o propanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio, [m-2-HEA][Pr], o pentanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio, [m-2-HEA][P], e por último o bis(trifluorometilsulfonyl)imida de trihexiltetradecilfosfónio, [P_{6,6,6,14}][NTf₂], que é um RTIL de maior dimensão, comparativamente com os outros líquidos iônicos.

Tabela 4.24. Solubilidades experimentais, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, para o CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em RTILs, a 1atm e em função da temperatura.

| Solvente | T/K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | T/K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | T/K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ |
|---|----------------|------------------|----------------------|-------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|------------------|----------------------|
| | CHF_3 | | | CH_2F_2 | | | CH_3F | | |
| [C ₂ mim][NTf ₂] | 288.13 | 362.7 | 2.752 | 288.11 | 1135 | 0.893 | 288.15 | 571.4 | 1.822 |
| | 293.23 | 350.1 | 3.018 | 293.56 | 984.4 | 1.023 | 293.43 | 486.3 | 2.112 |
| | 298.16 | 298.6 | 3.290 | 298.33 | 902.5 | 1.125 | 298.19 | 462.4 | 2.249 |
| | 303.17 | 278.1 | 3.669 | 303.27 | 798.2 | 1.293 | 303.17 | 401.5 | 2.503 |
| | 308.17 | 254.2 | 4.035 | 308.19 | 715.0 | 1.444 | 308.19 | 398.8 | 2.677 |
| [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | 288.15 | 588.6 | 1.635 | 288.15 | 1330 | 0.774 | 288.15 | 909.2 | 1.123 |
| | 293.15 | 571.7 | 1.736 | 293.21 | 1235 | 0.836 | 293.15 | 814.0 | 1.218 |
| | 298.15 | 518.4 | 1.912 | 298.35 | 1190 | 0.886 | 298.36 | 767.6 | 1.292 |
| | 303.19 | 462.3 | 2.129 | 303.19 | 1058 | 0.959 | 303.15 | 748.6 | 1.360 |
| | 308.39 | 436.0 | 2.316 | 308.23 | 1004 | 1.010 | 308.15 | 665.3 | 1.479 |
| [m-2-HEA][Pr] | 288.15 | 144.4 | 6.945 | 288.15 | 362.4 | 2.789 | 288.15 | 154.2 | 6.418 |
| | 293.21 | 129.4 | 7.783 | 293.21 | 314.0 | 3.175 | 293.27 | 141.2 | 7.160 |
| | 298.17 | 115.6 | 8.585 | 298.17 | 280.6 | 3.669 | 298.17 | 129.7 | 7.988 |
| | 303.27 | 107.2 | 9.155 | 303.27 | 245.4 | 4.030 | 303.19 | 121.0 | 8.448 |
| | 308.23 | 103.5 | 9.906 | 308.23 | 243.5 | 4.292 | 308.23 | 109.5 | 9.267 |
| [m-2-HEA][P] | 288.15 | 204.0 | 4.901 | 288.15 | 468.4 | 2.240 | 288.15 | 215.3 | 4.715 |
| | 293.15 | 192.4 | 5.440 | 293.15 | 400.0 | 2.533 | 293.17 | 202.1 | 5.104 |
| | 298.73 | 181.6 | 5.665 | 298.15 | 376.1 | 2.706 | 298.45 | 184.3 | 5.393 |
| | 303.15 | 162.7 | 6.129 | 303.32 | 331.7 | 3.109 | 303.17 | 174.8 | 5.797 |
| | 308.36 | 154.9 | 6.758 | 308.21 | 305.5 | 3.426 | 308.17 | 167.8 | 6.002 |

A função usada para descrever a solubilidade dos HFCs nos líquidos iônicos, é representada pela equação (3.29), onde a utilização de dois parâmetros A e B apresentados na Tabela 4.25, é suficiente para uma boa descrição dos valores experimentais da solubilidade obtidos neste trabalho.

Tabela 4.25. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade do CH₃F, CH₂F₂ e CHF₃, em RTILs.

| | Sistema | A (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | B (J mol ⁻¹) | AAD ¹ (%) |
|--------------------------------|---|--|--------------------------|----------------------|
| CH ₃ F | [C ₂ mim][NTf ₂] | -73.26 | 14160 | 1.1 |
| | [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | -53.8 | 9735 | 0.7 |
| | [m-2-HEA][Pr] | -80.99 | 13380 | 0.8 |
| | [m-2-HEA][P] | -63.76 | 9161 | 0.8 |
| CH ₂ F ₂ | [C ₂ mim][NTf ₂] | -79.28 | 17650 | 1.0 |
| | [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | -51.17 | 9876 | 0.5 |
| | [m-2-HEA][Pr] | -84.03 | 16240 | 1.9 |
| | [m-2-HEA][P] | -79.45 | 15480 | 0.9 |
| CHF ₃ | [C ₂ mim][NTf ₂] | -77.17 | 14340 | 0.8 |
| | [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | -68.19 | 13020 | 1.1 |
| | [m-2-HEA][Pr] | -80.5 | 13040 | 1.0 |
| | [m-2-HEA][P] | -71.33 | 11240 | 0.9 |

$$^1\text{AAD} = (1/N)\sum |x_{2\text{exp}} - x_{2\text{calc}}|/x_{2\text{exp}} \cdot 100$$

Shiflett *et al.* (2006) determinaram a solubilidade do difluormetano em alguns líquidos iônicos, entre os quais o [C₂mim][NTf₂], tendo obtido um valor da solubilidade, $x_2 = 0.095$ (fração molar) à temperatura de 298 K e à pressão de 1 atm. Pelo que o valor da solubilidade do CH₂F₂ em [C₂mim][NTf₂] determinado neste trabalho apresenta um desvio percentual em relação ao valor da literatura de 5%.

Na Figura 4.10 são representados os valores experimentais das solubilidades e as curvas obtidas pela equação (3.29) que descrevem a solubilidade em função da temperatura, de cada um dos HFCs nos quatro RTILs ([C₂mim][NTf₂], [P_{6,6,6,14}][NTf₂], [m-2-HEA][Pr] e [m-2-HEA][P]).

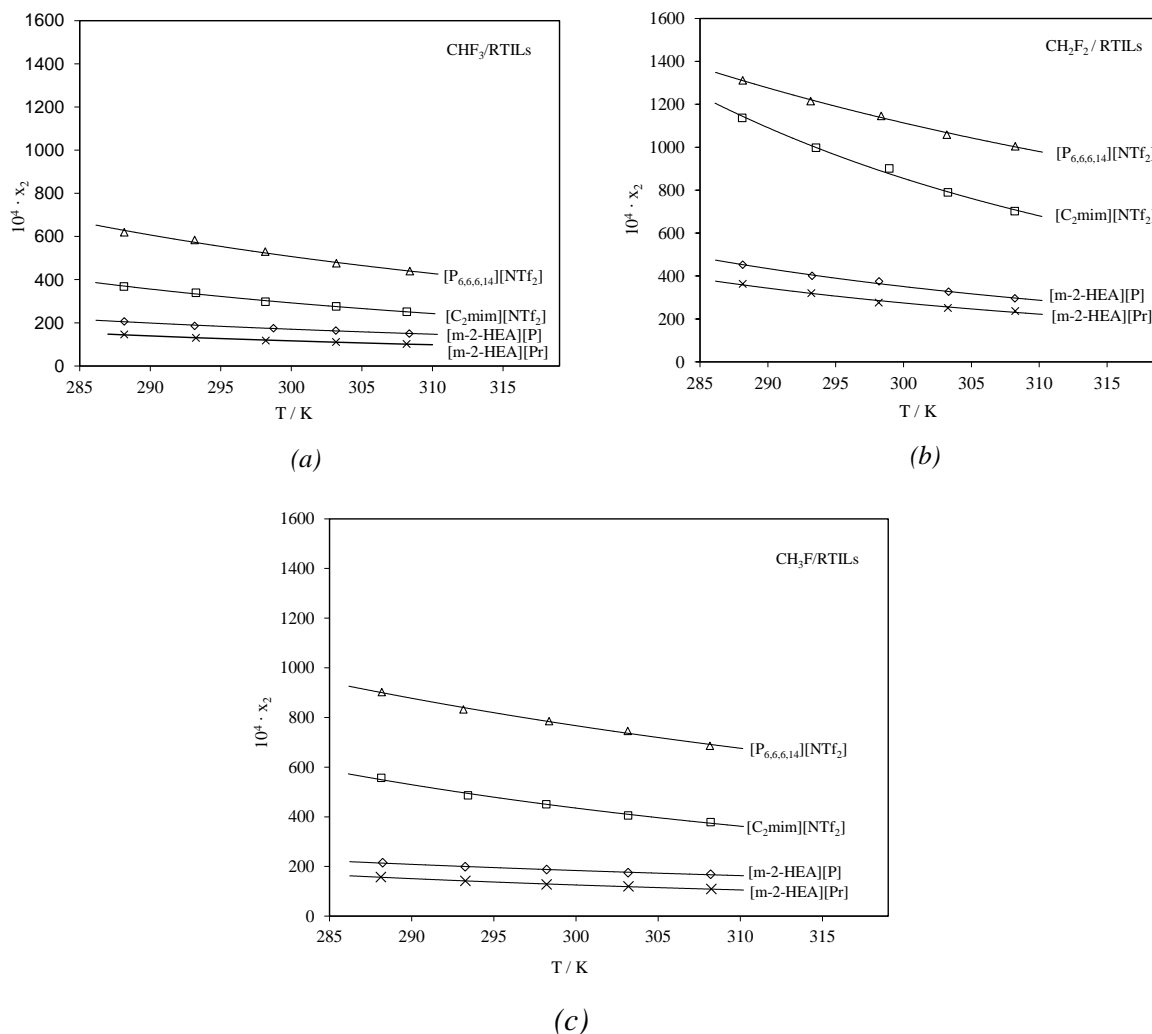


Figura 4.10. Solubilidade de HFCs em RTILs ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$, $[\text{m-2-HEA}][\text{Pr}]$ e $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$): (a) CHF_3 , (b) CH_2F_2 e (c) CH_3F , em função da temperatura e à pressão atmosférica; os símbolos representam resultados experimentais, as curvas representam a função, $x_2 = \exp[(A+B/T)/R]$.

Através da Tabela 4.24 e da Figura 4.10 observa-se que para cada HFC a solubilidade aumenta pela ordem $[\text{m-2-HEA}][\text{Pr}] < [\text{m-2-HEA}][\text{P}] < [\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] < [\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$. Para cada RTIL, a solubilidade aumenta segundo a ordem $\text{CHF}_3 < \text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_2\text{F}_2$. Os HFCs são mais solúveis no $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (aproximadamente 2.5 vezes mais que nos RTILs à base de amónios). As diferenças nas solubilidades dos HFCs no $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ podem ser explicadas pelo tamanho do catião de cada RTIL, o qual aumenta o volume livre no RTIL, tornando assim mais fácil a penetração do HFC. No entanto, esperava-se uma diferença maior na solubilidade, uma vez que o tamanho do catião

[P_{6,6,6,14}] é significativamente maior do que o catião [C₂mim]. Isto pode indicar que o anião [NTf₂] também desempenha um papel importante na solubilidade. Este aspeto foi estudado por Shiflett *et al.* (2006) que encontraram grandes diferenças nos valores da solubilidade do CH₂F₂ em líquidos iónicos com aniões fluorados (apresentaram maiores solubilidades) e aniões não fluorados (apresentaram solubilidade menores); o que os levou a sugerir que a nível intermolecular a existência de ligações de hidrogénio (H...F) entre os átomos de hidrogénio dos HFCs e os múltiplos átomos de flúor do anião do RTIL desempenham uma função importante na solubilidade dos HFCs nos líquidos iónicos. Os baixos valores da solubilidade dos HFCs nos RTILs com catiões amónio, comparados aos obtidos com o [C₂mim][NTf₂] e [P_{6,6,6,14}][NTf₂] podem estar relacionados com o tamanho dos RTILs e, por outro lado, com uma maior associação do [m-2-HEA][Pr] e do [m-2-HEA][P] com fortes ligações de hidrogénio (H...O) dos aniões propanoato e pentanoato com o catião [m-2-HEA].

4.6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE G/L DE HFCs EM LÍQUIDOS IÓNICOS COM CATIÕES FOSFÓNIO

Na secção 4.4, verificou-se que a solubilidade dos HFCs nos quatro líquidos iónicos ([C₂mim][NTf₂], [P_{6,6,6,14}][NTf₂], [m-2-HEA][Pr] e [m-2-HEA][P]) é maior no [P_{6,6,6,14}][NTf₂]. Na presente secção são apresentados na Tabela 4.26 novos valores experimentais da solubilidade G/L de hidrofluorcarbonetos (CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F) em RTILs com catiões fosfónio, na gama de temperaturas 288 a 308 K e à pressão atmosférica. São utilizados três líquidos iónicos: o cloreto de trihexiltetradecilfosfónio [P_{6,6,6,14}][Cl], o metilsulfato de tributimetilfosfónio [P_{4,4,4,1}][C₁SO₄] e o dietilfosfato de tributiletilfosfónio [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄]. O objetivo principal é o estudo das diferenças provocadas na solubilidade G/L pelos diferentes aniões dos RTILs com catiões fosfónio.

A dependência da solubilidade (x_2) do HFC para um dado RTIL em função da temperatura, é descrita pela equação (3.29) apenas com dois parâmetros ajustados aos valores de x_2 e da temperatura. Os parâmetros otimizados A e B e os desvios médios absolutos, AAD (%), da solubilidade, são apresentados na Tabela 4.27.

Tabela 4.26. Solubilidades experimentais, x_2 , e coeficientes de Henry, $H_{2,1}$, para CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em RTILs com cátions fosfônio, a 1 atm e em função da temperatura.

| Solvente | CHF_3 | | | CH_2F_2 | | | CH_3F | | |
|--|----------------|------------------|----------------------|-------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|------------------|----------------------|
| | T/K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | T/K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ | T/K | $10^4 \cdot x_2$ | $H_{2,1}/\text{MPa}$ |
| [P _{6,6,6,14}][Cl] | 288.17 | 2299 | 0.464 | 288.15 | 1705 | 0.612 | 288.15 | 675.2 | 1.554 |
| | 293.36 | 2004 | 0.494 | 293.17 | 1520 | 0.675 | 293.35 | 618.0 | 1.617 |
| | 298.95 | 1922 | 0.521 | 298.37 | 1363 | 0.724 | 298.66 | 591.8 | 1.726 |
| | 303.19 | 1787 | 0.562 | 303.15 | 1291 | 0.777 | 303.21 | 532.6 | 1.902 |
| | 308.17 | 1704 | 0.586 | 308.15 | 1210 | 0.838 | 308.55 | 490.1 | 2.072 |
| [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | 288.15 | 948.7 | 1.087 | 288.15 | 1174 | 0.845 | 288.15 | 439.7 | 2.258 |
| | 293.31 | 791.0 | 1.252 | 293.15 | 1097 | 0.931 | 293.39 | 390.3 | 2.528 |
| | 298.33 | 718.8 | 1.389 | 298.19 | 992.5 | 1.015 | 298.36 | 351.9 | 2.805 |
| | 303.15 | 621.5 | 1.642 | 303.17 | 878.0 | 1.140 | 303.15 | 333.4 | 3.024 |
| | 308.45 | 519.7 | 1.934 | 308.39 | 805.2 | 1.241 | 308.33 | 317.6 | 3.322 |
| [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | 288.15 | 2512 | 0.393 | 288.15 | 1950 | 0.521 | 288.15 | 563.4 | 1.774 |
| | 293.17 | 2284 | 0.430 | 293.15 | 1767 | 0.563 | 293.15 | 514.5 | 1.953 |
| | 298.35 | 2191 | 0.459 | 298.37 | 1514 | 0.662 | 298.17 | 465.7 | 2.178 |
| | 303.23 | 2031 | 0.490 | 303.19 | 1397 | 0.707 | 303.21 | 429.6 | 2.360 |
| | 308.27 | 1942 | 0.530 | 308.21 | 1306 | 0.783 | 308.15 | 389.1 | 2.573 |

Tabela 4.27. Parâmetros da equação, $R \ln(x_2) = A + B/T$, para a solubilidade do CH_3F , CH_2F_2 e CHF_3 em RTILs com cátions fosfônio.

| Sistema | | A (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | B (J mol ⁻¹) | AAD ¹ (%) |
|--------------------------------|--|--|--------------------------|----------------------|
| CH ₃ F | [P _{6,6,6,14}][Cl] | -62.17 | 11472.48 | 1.2 |
| | [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | -67.69 | 11966.85 | 1.8 |
| | [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | -71.00 | 13572.89 | 0.4 |
| CH ₂ F ₂ | [P _{6,6,6,14}][Cl] | -58.55 | 12591.20 | 1.3 |
| | [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | -67.20 | 14271.31 | 1.3 |
| | [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | -66.80 | 15319.69 | 1.6 |
| CHF ₃ | [P _{6,6,6,14}][Cl] | -49.25 | 10612.60 | 1.7 |
| | [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | -93.04 | 21164.30 | 1.8 |
| | [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | -43.82 | 9289.20 | 1.0 |

¹AAD = (1/N)Σ|x_{2exp} - x_{2calc}|/x_{2exp} · 100

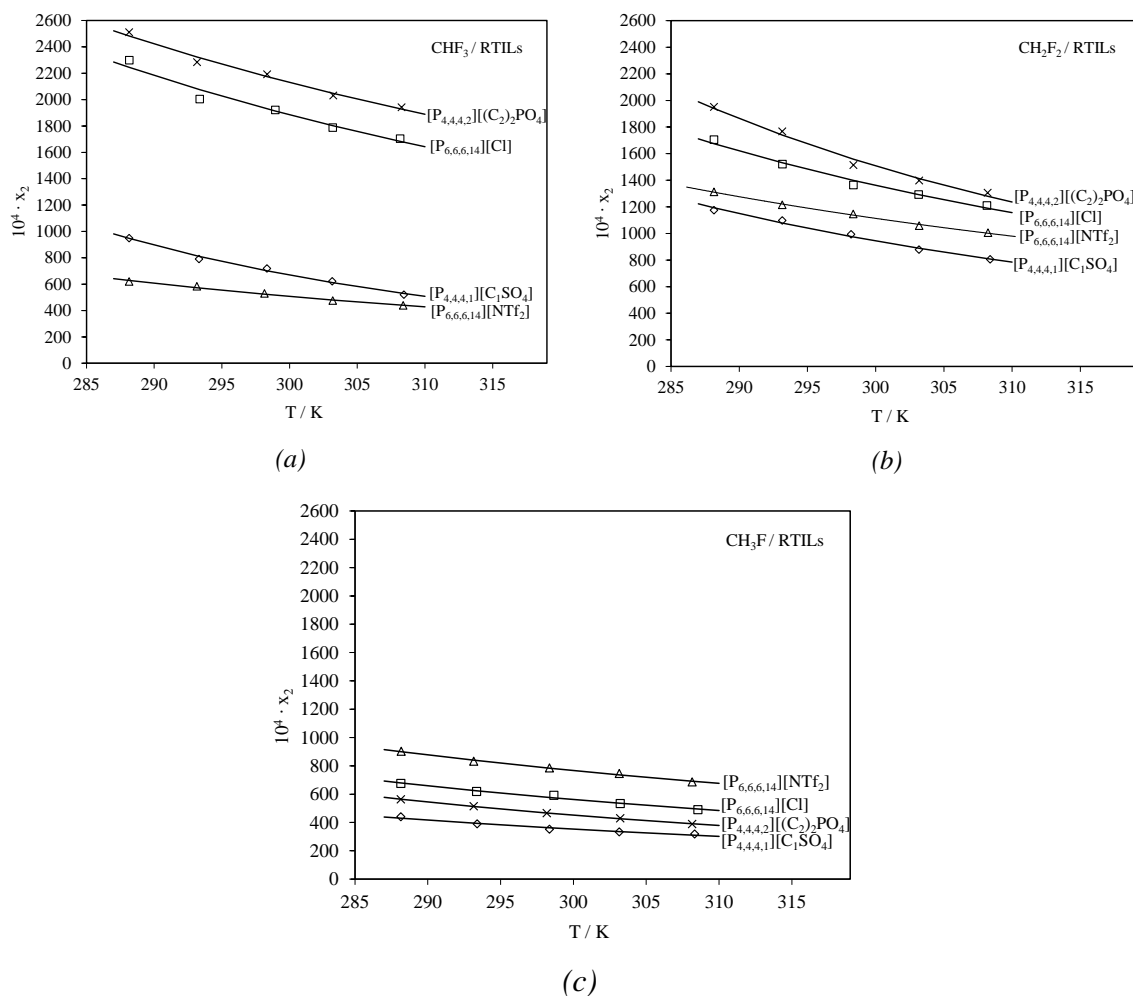


Figura 4.11. Solubilidade de HFCs em RTILs com catiões fosfônio ($[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$, $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$, $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ e $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$): (a) CHF_3 , (b) CH_2F_2 e (c) CH_3F em função da temperatura e à pressão atmosférica; os símbolos representam resultados experimentais, as curvas representam a função, $x_2 = \exp[(A+B/T)/R]$.

Pela observação da Tabela 4.26 e da Figura 4.11, verifica-se que as solubilidades aumentam na seguinte ordem: $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4] < [\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}] < [\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ para o CHF_3 e o CH_2F_2 , e $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4] < [\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4] < [\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ para o CH_3F . O comportamento das solubilidades dos HFCs nos líquidos iônicos indicados acima, mostram que o anião parece desempenhar uma função importante na determinação das solubilidades dos gases CHF_3 e CH_2F_2 . Isto pode estar relacionado com a presença da forte atração de elétrons do carbono da molécula do soluto gasoso pelos átomos de flúor, libertando mais os hidrogénios e tornando-os disponíveis para coordenação com o átomo dador da molécula de

solvente (o oxigênio ou cloro do anião dos RTILs). No entanto, para o CH₃F a atração de elétrons do carbono pelo átomo de flúor diminui em comparação com os outros dois HFCs. Por esta razão, o comportamento da solubilidade para este HFC é influenciada principalmente pelo volume livre no RTIL, o qual aumenta com o tamanho do líquido iônico, aumentando deste modo a solubilidade do CH₃F.

Na Figura 4.12, são comparadas os raios da solubilidade (*RS*) do CHF₃, CH₂F₂, e CH₃F nos RTILs estudados neste trabalho e da solubilidade do respectivo HFC em propanoato de metil-2-hidroxi-etilamônio. *RS* é assim definido por:

$$RS = x_2 \text{ (no RTIL)} / x_2 \text{ (no [m-2-HEA][Pr])} \quad (4.1)$$

Escolheu-se para referência o propanoato de metil-2-hidroxi etilamônio, [m-2-HEA][Pr] por ser o RTIL, no qual os HFCs apresentam menor solubilidade. Na generalidade é observado que os HFCs solubilizam em maior extensão nos RTILs com catiões fosfônio, com a variação de *RS* desde 2.7 para CH₃F/[P_{4,4,4,1}][C₁SO₄] até 19.0 para o CHF₃/[P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄]. A ordem dos raios, [P_{6,6,6,14}][NTf₂] < [P_{4,4,4,1}][C₁SO₄] < [P_{6,6,6,14}][Cl] < [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄], observada na Figura 4.12 (a), confirma que o anião dos RTILs com catiões fosfônio, têm uma maior influência na solubilidade do CHF₃. Por outro lado, a ordem dos raios, [P_{4,4,4,1}][C₁SO₄] < [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄] < [P_{6,6,6,14}][Cl] < [P_{6,6,6,14}][NTf₂], observada na Figura 4.12 (c), evidencia que a solubilidade do CH₃F nos RTILs com catiões fosfônio é influenciada pelo tamanho do catião.

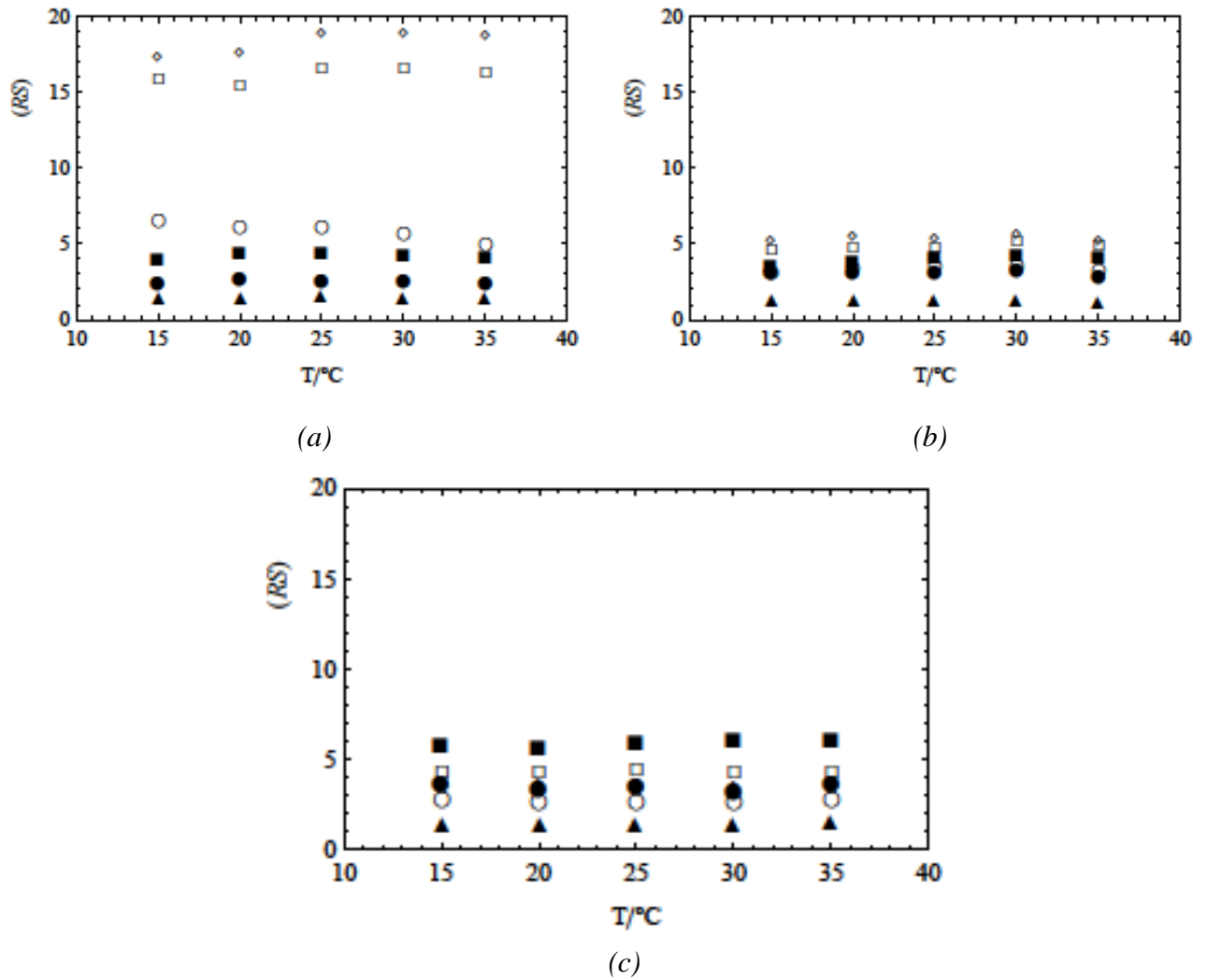


Figura 4.12. Rácios (RS) da solubilidade experimental, (a) CHF_3 , (b) CH_2F_2 e (c) CH_3F em $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ (\square), $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (\circ), $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ (\diamond), $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ (\blacktriangle) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (\bullet) e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (\blacksquare). $RS = x_2$ (no RTIL) / x_2 (no $[\text{m-2-HEA}][\text{Pr}]$).

CAPÍTULO 5.

CORRELAÇÕES

5.1. INTRODUÇÃO

Na literatura existem diversos estudos que se reportam a correlações da solubilidade G/L com parâmetros característicos do soluto e/ou do solvente (estando estas correlações já referidas no capítulo 2). A grande maioria destes estudos referem-se à solubilidade de gases em água. Muitos artigos científicos na área da solubilidade fazem a discussão das correlações obtidas referentes à solubilidade de gases em líquidos, como por exemplo as existentes na *IUPAC-NIST solubility-data series*, onde é consensual que é importante para diversas finalidades saber o quanto uma substância se dissolve noutra a uma determinada temperatura (Battino e Seybold, 2007). Por outro lado, dependendo da exatidão pretendida, a determinação experimental de um valor da solubilidade pode ser um processo bastante exigente. Por exemplo, em algumas medições de alta exatidão da solubilidade de gases em diferentes solventes, um único valor da solubilidade pode levar 18 a 72 horas para ser determinado, mesmo quando se usa equipamentos mais sofisticados (Rettich *et al.*, 1981). Assim, o uso de equações correlativas para a solubilidade podem servir para fins práticos e

teóricos, uma vez que estas equações, quando obtidas com desvios razoáveis, descrevem sucintamente um vasto campo de valores experimentais.

O principal objetivo do presente capítulo é a obtenção de correlações para estimar a solubilidade do CF₄ e HFCs em solventes orgânicos na gama de temperaturas 284 a 313 K e à pressão de 1 atm, através da utilização de parâmetros de natureza química e/ou física do solvente e/ou do soluto. Os desvios médios absolutos percentuais, AAD (%), das correlações obtidas, permitem avaliar a qualidade das estimativas obtidas por essas correlações.

5.2. CORRELAÇÃO PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DO CF₄ EM ÁLCOOIS

O tetrafluormetano (CF₄) é uma molécula muito estável devido às suas ligações C – F, uma vez que, a alta eletronegatividade do flúor origina uma carga parcial positiva no átomo de carbono, tornando mais fortes e mais curtas as quatro ligações do flúor com o carbono. Razão pela qual o CF₄ não rompe as ligações de hidrogénio (O-H...O) existentes nos álcoois para formar ligações mais estáveis entre o CF₄ e os álcoois.

A solubilidade do CF₄ em álcoois pode ser relacionada com a sua capacidade de penetrar no solvente, sendo esta capacidade maior no álcool menos associado. A maior ou menor associação do álcool pode ser relacionada com a sua capacidade de formar ligações de hidrogénio entre as moléculas do próprio álcool. Um parâmetro que caracteriza a capacidade de um solvente formar ligações de hidrogénio através da aceitação de um par de eletrões proveniente de um átomo dador de outra molécula, é o número aceitador, AN, introduzido por Gutmann (Gutmann, 1978). Este número adimensional é baseado no desvio químico do ³¹P do óxido de trietilfosfina (Et₃PO) por espectroscopia NMR, num determinado solvente, com o hexano como solvente de referência (Marcus, 1998).

Na Figura 5.1 é apresentada uma correlação semiempírica entre o número aceitador do álcool (AN) e a solubilidade do CF₄ a 298 K em álcoois usados neste trabalho e em outros obtidos na literatura. A correlação obtida tem a seguinte forma:

$$10^4 x_2 = 18.3 - 0.372 \cdot AN \quad (5.1)$$

O desvio médio absoluto percentual, AAD (%), obtido com a equação (5.1) é 6%, sendo este um valor aceitável, atendendo à natureza da correlação.

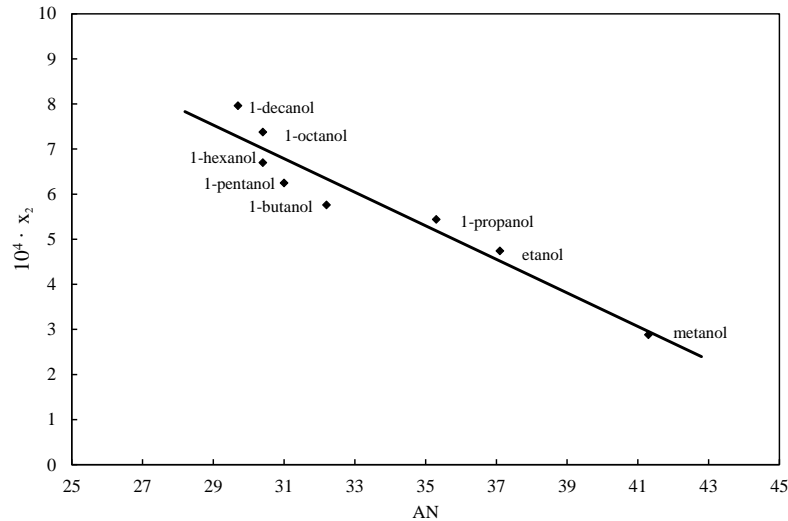


Figura 5.1. Solubilidade do CF_4 a 298 K e à pressão parcial $P_2 = 101.325\text{kPa}$ em álcoois, em função do número aceitador de Gutmann (AN). Os valores da solubilidade do 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol e 1-decanol foram retirados de Clever *et al.* (2005). Os valores de AN foram obtidos de Marcus, (1998).

O número aceitador de Gutmann, AN, usado na equação (5.1), é apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Número Aceitador de Gutmann, AN, dos álcoois.

| Álcool | AN (Marcus, 1998) |
|------------|----------------------|
| Metanol | 41.3 |
| Etanol | 37.1 |
| 1-Propanol | 35.3 |
| 1-Butanol | 32.2 |
| 1-Pentanol | 31.0 |
| 1-Hexanol | 30.4 |
| 1-Octanol | 30.4 |
| 1-Decanol | 29.7 |

Na Figura 5.2, apresenta-se a solubilidade do CF_4 em alguns álcoois e alcanos para os quais existem valores da solubilidade à temperatura de 298 K e à pressão atmosférica. Duas correlações distintas são observadas para duas classes de solventes. Como esperado, a solubilidade do CF_4 em álcoois (solventes mais associados) é menor do que nos alcanos (solventes menos associados), o que é corroborado pelos valores da energia livre molar de Gibbs da solução.

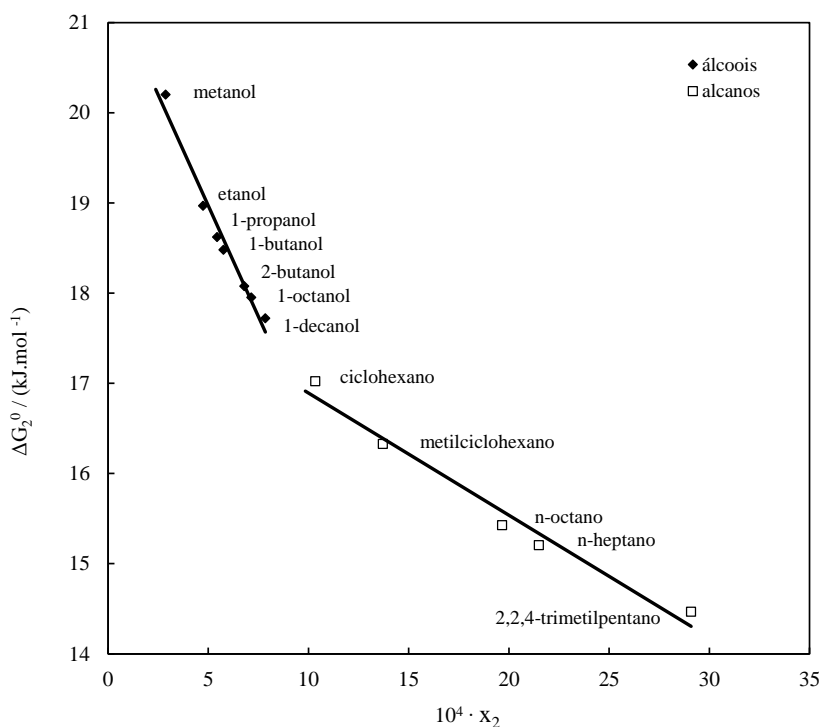


Figura 5.2. Energia livre molar de Gibbs da solução, ΔG_2^0 , a 298 K em função da solubilidade do CF_4 em álcoois e alcanos.

5.3. CORRELAÇÃO PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DE HFCs EM ÁLCOOIS

Nesta secção é apresentada uma correlação semiquantitativa entre a solubilidade dos HFCs (CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F) em álcoois estudados neste trabalho, à temperatura de 298 K e à pressão atmosférica. Foram usados dois parâmetros nesta correlação: o número aceitador de Gutmann, AN, que representa uma medida da auto-associação dos álcoois (Gutmann, 1978) e o momento dipolar reduzido μ^* (Chapman, 1999) como um descritor do gás. O momento

dipolar reduzido μ^* , é caracterizado pela polaridade efetiva da molécula do gás com um momento dipolar elétrico permanente, μ (Gonzalez *et al.*, 1996),

$$\mu^* = \sqrt{\frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma^3}} \quad (5.2)$$

onde ε e σ são os parâmetros característicos do potencial de Lennard-Jones.

Na Figura 5.3, observa-se uma correlação entre as solubilidades do CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F em álcoois a 298 K e à pressão atmosférica, em função do número aceitador, AN, dos álcoois e do momento dipolar reduzido dos gases, μ^* .

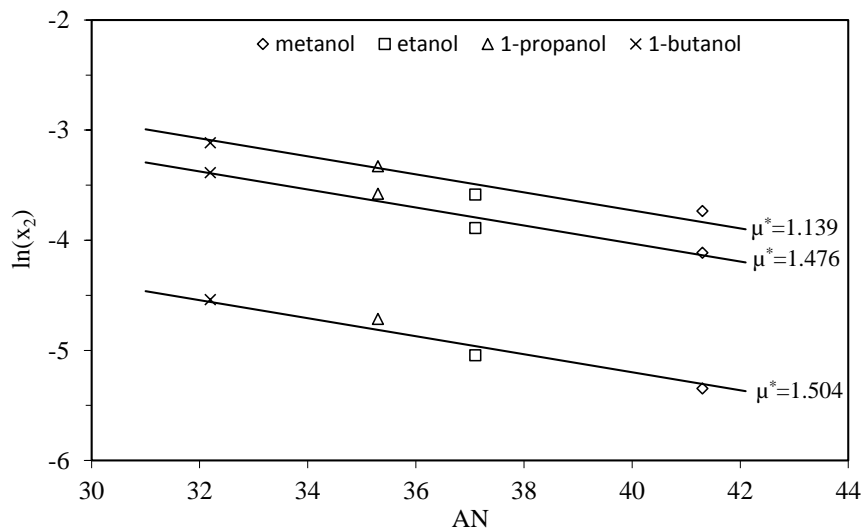


Figura 5.3. Solubilidade, x_2 , do CH_3F ($\mu^*=1.504$), CH_2F_2 ($\mu^*=1.476$) e CHF_3 ($\mu^*=1.139$) em função do número aceitador de Gutmann (AN) dos álcoois e do momento dipolar reduzido dos gases (μ^*). Os símbolos representam os valores experimentais, as curvas representam os valores obtidos pela equação (5.3).

A equação correlativa que descreve as curvas descritas na Figura 5.3 tem a seguinte forma:

$$\ln(x_2) = -0.0818 \cdot \text{AN} - 125.43 \cdot \mu^* + 194.73 \cdot (\mu^*)^2 - 74.59 \cdot (\mu^*)^3 \quad (5.3)$$

O desvio médio absoluto percentual, AAD (%) obtido com a equação (5.3) é de 5%, o qual é razoável, tendo em consideração que esta correlação tem também uma base empírica forte.

Os parâmetros μ (D), σ (Å) e ε/k (K), usados na equação (5.2) e μ^* , são apresentados na Tabela 5.2. O parâmetro AN usado na equação (5.3) é apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.2. Parâmetros para as moléculas CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F, usados na equação (5.2).

| Gás | μ (D) ^a | σ (Å) ^b | ε/k (K) ^b | μ^* |
|--------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------|
| CHF ₃ | 1.65 | 4.40 | 178.5 | 1.139 |
| CH ₂ F ₂ | 1.98 | 4.10 | 189.0 | 1.476 |
| CH ₃ F | 1.85 | 3.80 | 199.0 | 1.504 |

^a valores retirados de Gray e Gubbins (1980).

^b valores retirados de Couling e Graham (1998).

CAPÍTULO 6.

MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO CPA

6.1. INTRODUÇÃO

As equações de estado, têm sido usadas com sucesso como modelos termodinâmicos no estudo do equilíbrio de fases e misturas de fluidos. Existem muitas alternativas e uma diversidade de equações de estado capazes de efetuar o cálculo de equilíbrio de fases numa gama variada de fluidos, como por exemplo, as equações cúbicas. Tradicionalmente as equações de estado cúbicas descrevem dum modo satisfatório os fluidos não-associados, mas geralmente falham quando usadas na descrição do equilíbrio de fases de sistemas associados. Esta deficiência foi superada com os avanços na mecânica estatística dos fluidos e com o aumento do poder computacional, que permitiram o desenvolvimento de equações de estado que explicitamente têm em consideração as interações específicas entre moléculas idênticas (auto-associação) e moléculas diferentes (associação cruzada ou solvatação). É o caso da equação de estado SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*) e outras equações derivadas

da SAFT, tal como a equação de estado Cubic-Plus-Association, CPA, que combina a simplicidade e robustez da equação de estado cúbica com a contribuição associativa de Wertheim (Kontogeorgis *et al.*, 2006a; 2006b), em que os parâmetros usados na CPA são obtidos a partir de propriedades das moléculas em estudo.

Neste capítulo é usada a equação de estado CPA para a modelização da solubilidade de halocarbonetos em solventes orgânicos (álcoois, solventes aromáticos e líquidos iônicos). Os álcoois e líquidos iônicos são considerados compostos associados, enquanto os halocarbonetos e os solventes aromáticos são considerados compostos não-associados, mas com capacidade de promoverem a solvatação.

6.2. PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS DA EQUAÇÃO DE ESTADO CPA

O cálculo da solubilidade G/L pode ser efetuado pelo modelo homogêneo usando uma equação de estado para descrever as fases gasosa e líquida em equilíbrio. Neste trabalho, é usada a equação de estado CPA para o cálculo dos coeficientes de fugacidade (ϕ_2^L e ϕ_2^G), os quais são obtidos pelo critério da igualdade de fugacidades de cada componente em cada fase:

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P = f_i^G = y_i \phi_i^G P \quad \text{com } (i=1, 2) \quad (6.1)$$

A equação de estado Cubic-Plus-Association pode ser expressa em termos do fator de compressibilidade Z , o qual é composto por dois termos: um termo físico (que no presente trabalho é descrito pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong - SRK), que tem em conta as interações físicas entre os componentes, e um termo associativo, originalmente proposto por Wertheim (1984a;1984b) que considera as interações específicas “*site-site*” efetuadas por ligações de hidrogénio entre moléculas iguais (auto-associação) e moléculas diferentes (associação cruzada ou solvatação) (Michelsen e Hendriks, 2001; Wu e Prausnitz, 1998; Voutsas *et al.*, 2000).

$$Z = Z^{\text{phys.}} + Z^{\text{assoc.}} \quad (6.2)$$

$$Z^{\text{phys}} = \frac{1}{1 - b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1 + b\rho)} \quad (6.3)$$

$$Z^{\text{assoc.}} = -\frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (6.4)$$

Nas equações descritas acima, a representa o parâmetro de energia, b o parâmetro do co-volume, ρ a densidade do fluido, x_i a fração molar do componente i , X_{A_i} fração molar do componente i que não faz ligação com o *site A*.

O parâmetro de energia a , do componente puro, é obtido através de uma relação do tipo de Soave em função da temperatura,

$$a(T) = a_0 [1 + c_1(1 - T_r)]^2 \quad (6.5)$$

onde a_0 e c_1 são parâmetros a estimar e T_r é a temperatura reduzida.

X_{A_i} é o fator crucial do termo associativo, estando relacionado com a força de associação entre *sites* ($\Delta^{A_i B_j}$) pertencentes a diferentes moléculas do mesmo componente (*site A* da molécula i com o *site B* da molécula j),

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (6.6)$$

em que B_j representa o somatório de todos os sites que depende do esquema de associação adotado para a molécula. $\Delta^{A_i B_j}$ é expressa pela seguinte equação:

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (6.7)$$

onde $\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$ são os parâmetros de energia e de volume do termo associativo entre o *site A* da molécula i e o *site B* da molécula j , respetivamente. A função $g(\rho)$ representa a distribuição radial simplificada (Kontogeorgis *et al.*, 1999),

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad \text{com} \quad \eta = \frac{1}{4} b\rho \quad (6.8)$$

sendo η a densidade reduzida do fluido.

A equação de estado CPA requer três parâmetros para os compostos puros não-associados, a_0 , c_1 e b , enquanto que para compostos associados são necessários mais dois parâmetros relacionados com ligações de hidrogénio, $\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$. Para a determinação destes dois últimos parâmetros, é necessário atribuir um esquema de associação (número e *sites* de associação) para os componentes associados, onde os *sites* podem ser de dois tipos: dador ou aceitador de eletrões. Para simplificar é considerado que todos os *sites* dadores são iguais, assim como todos os sites aceitadores de eletrões.

Os cinco parâmetros (a_0 , c_1 , b , $\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$) são obtidos simultaneamente por regressão das pressões de vapor e da densidade molar dos compostos líquidos, realizada pela minimização da seguinte função objetivo (Oliveira *et al.*, 2007):

$$OF = \sum_i^{NP} \left(\frac{P_i^{\text{exp.}} - P_i^{\text{calc.}}}{P_i^{\text{exp.}}} \right)^2 + \sum_i^{NP} \left(\frac{\rho_i^{\text{exp.}} - \rho_i^{\text{calc.}}}{\rho_i^{\text{exp.}}} \right)^2 \quad (6.9)$$

Quando a CPA é aplicada a misturas, os parâmetros de energia e de co-volume do termo físico são calculados através das regras de mistura convencionais de van der Waals a um fluido,

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (6.10)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (6.11)$$

onde as regras de combinação são:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (6.12)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} (1 - l_{ij}) \quad (6.13)$$

k_{ij} é o parâmetro de interação binário, calculado através dos dados de equilíbrio (neste caso valores da solubilidade G/L), e l_{ij} é o parâmetro de interação binário do co-volume, sendo usualmente zero; neste caso resulta numa regra de mistura linear para o parâmetro de mistura, b .

Para misturas contendo moléculas associadas, o termo associativo da CPA contabiliza as interações entre *sites* através de ligações de hidrogénio entre moléculas iguais e entre moléculas diferentes. Por isso são necessárias regras de combinação para os parâmetros de energia e de volume do termo associativo (Kontogeorgis *et al.*, 2006b; Folas, 2006) e para o cálculo do valor da força da associação ($\Delta^{A_i B_j}$) na equação (6.9). Várias regras de combinação têm sido propostas (Derawi *et al.*, 2003; Voutsas *et al.*, 1999) para o termo associativo da equação de estado CPA. Para o termo $\Delta^{A_i B_j}$ é usada a regra de combinação descrita pela equação:

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i B_i} \Delta^{A_j B_j}} \quad (6.14)$$

Para os sistemas onde é esperado a existência de solvatação, a energia da associação cruzada entre moléculas auto-associadas e não associadas (ex. álcoois com HFCs), é obtida de acordo com a aproximação sugerida por Folas (2006), descrita pela equação (6.15):

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon_{\text{associação}}}{2} \quad (6.15)$$

Sendo a força da associação $\Delta^{A_i B_j}$ obtida pela seguinte equação:

$$\Delta^{A_i B_j} = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \cdot \beta_{ij} \quad (6.16)$$

em que o parâmetro de associação cruzado β_{ij} , é obtido por ajuste aos dados de equilíbrio (neste caso através dos valores experimentais da solubilidade G/L).

O modelo da CPA é aplicado no modo preditivo, mas em geral o uso do parâmetro de interação binário k_{ij} e, em alguns sistemas ocasionais, o parâmetro de solvatação β_{ij} , são determinados de maneira a obter uma melhor representação dos valores da solubilidade. Para estimar os valores dos parâmetros de k_{ij} e β_{ij} , é usada a função objetivo descrita pela equação:

$$OF = \sum_i^{NP} \left(\frac{x_i^{calc.} - x_i^{exp.}}{x_i^{exp.}} \right)^2 \quad (6.17)$$

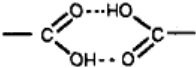
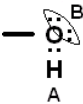
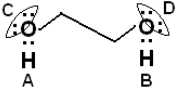
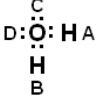
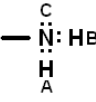



onde x_i representa a solubilidade expressa em fração molar.

6.3. PARAMETRIZAÇÃO

6.3.1. ESQUEMA DE ASSOCIAÇÃO

A equação (6.6) mostra que o termo associativo depende da escolha dos esquemas de associação (número e tipo de *sites* de associação). Huang e Radosz (1990) classificaram diversos esquemas de associação, os quais são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Esquemas de associação (Huang e Radosz, 1990)

| Compostos | Fórmula | Esquema de associação |
|--------------------|---|-----------------------|
| Ácidos |  | 1A |
| Álcoois |  | 2B |
| Glicóis |  | 4C |
| Água |  | 4C |
| Aminas primárias |  | 3B |
| Aminas secundárias |  | 2B |
| Aminas terciárias |  | Não se associam |
| Éteres |  | Não se associam |

A atividade de cada *site* de ligação é considerada independente de outros *sites* na mesma molécula, o que faz com que os efeitos de impedimento estéricos e cooperativos sejam desprezados.

O esquema 1A é um caso particular, onde é considerado que este *site* atua como um ponto de *colagem*, capaz de ligar um par isolado de elétrons a um átomo de hidrogênio, ou ao *site* do mesmo tipo. Os éteres e as aminas terciárias não são considerados como fluidos associados, no entanto, conseguem efetuar associação cruzada com compostos associados.

Os halocarbonetos gasosos e os solventes aromáticos são tratados como fluidos não-associados. No entanto, devido à existência de elétrons não ligantes nos átomos do halogênio dos halocarbonetos e dos elétrons π dos solventes aromáticos, estes compostos podem efetuar a solvatação com outros compostos associados. Os álcoois são compostos associados onde o esquema de associação com que se obtém melhores resultados na modelização com a CPA é o esquema identificado por 2B (Folas *et al.*, 2005).

6.3.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS COMPOSTOS PUROS USADOS NA CPA

A determinação dos parâmetros dos compostos puros é um passo essencial, antes de se usar a equação de estado. Esses parâmetros são obtidos através da minimização da função objetivo definida pela equação (6.9), com recurso a um programa em FORTRAN baseado no algoritmo de Marquardt modificado para mínimos quadrados não-lineares.

Os halocarbonetos e halobenzenos (compostos não-associados) estudados neste trabalho, requerem apenas três parâmetros (a_0 , c_1 , b) na equação de estado CPA. Estes parâmetros são determinados simultaneamente por regressão das pressões de vapor e das densidades molares do líquido saturado, valores obtidos da base de dados *DIPPR Tables* (1998) através das seguintes equações:

$$P^\sigma = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \times \ln T + D \times T^E \right] \quad (6.18)$$

$$\rho_{liq.} = \frac{A}{B \left[1 + \left(\frac{T}{C} \right)^D \right]} \quad (6.19)$$

A gama de temperaturas reduzidas aplicada para o cálculo das pressões de vapor e das densidades molares dos halocarbonetos e dos halobenzenos saturados, foi de 0.42 a 0.90, a qual abrange a maior parte da fase líquida saturada.

As propriedades críticas para os halocarbonetos e halobenzenos são apresentadas no apêndice A.

Os parâmetros da CPA para os álcoois e hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, m-xileno e mesitileno) foram propostos em trabalhos anteriores por Oliveira *et al.* (2007; 2008).

Na Tabela 6.2 apresentam-se os parâmetros dos compostos puros, halocarbonetos, álcoois e compostos aromáticos, usados na CPA. Tendo-se obtido uma boa descrição da pressão de vapor e da densidade experimental, com um desvio médio global de 0.5%.

Tabela 6.2. Parâmetros (a_0 , c_1 , b , ε , β) dos compostos puros usados na CPA, quando os compostos são tratados com não-associados (NA) ou como associados com o esquema de *dois-sites* (2B) e desvio médio absoluto percentual (AAD) da pressão de vapor, P^σ e da densidade molar, ρ_{liq} .

| Compostos | a_0 (Pa·m ⁶ ·mol ²) | c_1 | $10^5 \cdot b$ (m ³ ·mol ⁻¹) | $10^4 \cdot \varepsilon$ (J·mol ⁻¹) | $10^4 \cdot \beta$ | AAD(x) (%) ^a | |
|--------------------------------|---|-------|--|--|--------------------|-------------------------|--------------|
| | | | | | | P^σ | ρ_{liq} |
| 2B | | | | | | | |
| Metanol ¹ | 0.43 | 0.75 | 3.22 | 2.0859 | 341.0 | 0.3 | 0.1 |
| Etanol ¹ | 0.68 | 0.94 | 4.75 | 2.1336 | 192.1 | 0.4 | 0.5 |
| 1-Propanol ¹ | 1.14 | 0.90 | 6.38 | 2.1913 | 73.60 | 0.1 | 0.3 |
| 1-Butanol ¹ | 1.80 | 0.99 | 8.13 | 2.0069 | 36.70 | 0.4 | 0.6 |
| NA | | | | | | | |
| Benzeno ² | 1.79 | 0.77 | 7.54 | | | 0.8 | 0.5 |
| Tolueno ² | 2.32 | 0.83 | 9.21 | | | 0.2 | 0.5 |
| m-Xileno ² | 2.91 | 0.88 | 10.91 | | | 0.5 | 0.6 |
| Mesitileno ² | 3.48 | 0.94 | 12.50 | | | 0.8 | 0.2 |
| Fluorbenzeno | 1.90 | 0.80 | 7.96 | | | 0.3 | 0.5 |
| Clorobenzeno | 2.42 | 0.80 | 8.97 | | | 0.5 | 0.6 |
| Bromobenzeno | 2.69 | 0.81 | 9.44 | | | 1.2 | 0.5 |
| CF ₄ | 0.40 | 0.71 | 4.22 | | | 0.5 | 0.9 |
| CHF ₃ | 0.50 | 0.78 | 3.83 | | | 0.1 | 0.5 |
| CH ₂ F ₂ | 0.54 | 0.74 | 3.46 | | | 0.3 | 0.9 |
| CH ₃ F | 0.44 | 0.64 | 3.12 | | | 0.6 | 0.6 |
| CH ₃ Cl | 0.71 | 0.64 | 4.00 | | | 0.1 | 0.4 |
| CH ₃ Br | 0.85 | 0.68 | 4.32 | | | 0.3 | 0.7 |

$$^a \text{AAD}(x) = (1 / N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{\text{calc},i} - x_{\text{exp},i}| / (x_{\text{exp},i}) \times 100 \text{ com } x \text{ sendo: } P^\sigma \text{ ou } \rho_{liq}.$$

¹ Valores dos parâmetros retirados da Ref. Oliveira *et al.*, 2007.

² Valores dos parâmetros retirados da Ref. Oliveira *et al.*, 2008.

Para modelizar a solubilidade G/L dos halocarbonetos em líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs), foram testados diferentes esquemas de associação para os RTILs, com a finalidade de obter a melhor descrição para os valores da solubilidade experimental. Numa

primeira abordagem, considerou-se os RTILs como compostos não-associados, calculando-se apenas três parâmetros (a_0 , c_1 , b) para usar na CPA. Numa segunda abordagem, os líquidos iônicos são considerados como compostos associados, sendo necessário cinco parâmetros para a modelização da solubilidade com a CPA. Quando os RTILs são usados como compostos associados, é considerado o esquema 2B (Tabela 6.1) para todos os líquidos iônicos e também o esquema 1A (Tabela 6.1) para o [P_{6,6,6,14}] [Cl], [P_{4,4,4,1}] [C₁SO₄] e o [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄].

Os parâmetros dos RTILs puros para a CPA, foram propostos por Maia *et al.* (2012) para o [C₂mim] [NTf₂] e Manic *et al.* (2012) para o [P_{6,6,6,14}] [NTf₂] e [P_{6,6,6,14}] [Cl]. O cálculo dos parâmetros dos líquidos iônicos puros, [m-2-HEA] [P], [m-2-HEA] [Pr], [P_{4,4,4,1}] [C₁SO₄] e [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄], requer o conhecimento das propriedades críticas, fatores acêntricos, densidade molar e pressão de vapor dos RTILs. Para o [P_{4,4,4,1}] [C₁SO₄] e [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄] as propriedades críticas, fatores acêntricos e densidade molar foram obtidas através da literatura (Deive *et al.*, 2013); para o [m-2-HEA] [P] e para o [m-2-HEA] [Pr], as densidades foram determinadas por Talavera-Prieto *et al.* (2014) e as propriedades críticas e fatores acêntricos foram obtidas através da correlação de Valderrama *et al.*, onde é aplicado o método modificado de Lydersen–Joback–Reid (Valderrama e Robles, 2007; Valderrama *et al.*, 2008). Para estes últimos quatro líquidos iônicos, não existe na literatura valores experimentais da pressão de vapor, e por isso foi considerado que na gama das temperaturas reduzidas entre 0.40 e 0.60, a pressão de vapor pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\ln(P^\sigma/Pa) = A - \frac{B}{(T/K)} \quad (6.20)$$

onde os parâmetros A e B , são obtidos da equação (6.20), considerando $P^\sigma = 10^{-6}$ Pa à temperatura de 273.15 K e a respetiva pressão e temperatura crítica (Manic *et al.*, 2012).

Os parâmetros dos RTILs puros são apresentados na Tabela 6.3 em conjunto com os desvios médios absolutos percentuais calculados para a pressão de vapor (P^σ) e densidade molar (ρ_{liq}), depois da minimização da equação (6.9). Como para os líquidos iônicos existe uma incerteza maior para a pressão de vapor do que para a densidade, é usado um fator de ponderação para considerar uma melhor descrição para as densidades do líquido, fornecendo mesmo assim uma descrição qualitativa da pressão de vapor para os RTILs. Pelo que o

somatório da pressão na equação (6.9) é multiplicado por 0.1 e o da densidade por 0.9, ou seja, é aplicado uma ponderação de 10% para pressão de vapor e 90% para a densidade dos referidos RTILs.

Tabela 6.3. Parâmetros (a_0 , c_l , b , ε , β) dos RTILs puros usados na CPA, quando os compostos são tratados com não-associados (NA) ou como associados com os esquemas de *um-site* (1A) e *dois-sites* (2B). Desvio médio absoluto percentual (AAD) da pressão de vapor, P^σ e da densidade molar ρ_{liq} .

| Compostos | a_0 (Pa·m ⁶ ·mol ²) | c_l | $10^5 \cdot b$ (m ³ ·mol ⁻¹) | $10^{-4} \cdot \varepsilon$ (J·mol ⁻¹) | $10^4 \cdot \beta$ | AAD(x)(%) ^a | |
|--|---|-------|--|---|--------------------|------------------------|--------------|
| | | | | | | P^σ | ρ_{liq} |
| NA | | | | | | | |
| [C ₂ mim][NTf ₂] ¹ | 25.12 | 0.58 | 29.50 | | | 2.3 | 1.1 |
| [m-2-HEA][Pr] | 4.53 | 2.08 | 13.12 | | | | 0.5 |
| [m-2-HEA][P] | 4.88 | 2.31 | 16.80 | | | | 0.5 |
| [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] ² | 35.96 | 1.11 | 71.41 | | | | 1.0 |
| [P _{6,6,6,14}][Cl] ² | 29.91 | 1.08 | 57.98 | | | | 1.0 |
| [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | 12.04 | 1.24 | 29.62 | | | | 0.5 |
| [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | 13.72 | 1.57 | 36.63 | | | | 0.7 |
| 1A | | | | | | | |
| [P _{6,6,6,14}][Cl] ² | 29.51 | 1.11 | 58.00 | 0.467 | 3.06 | | 1.0 |
| [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | 11.21 | 1.23 | 30.12 | 3.122 | 8.05 | | 0.6 |
| [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | 12.92 | 1.79 | 37.02 | 1.809 | 0.01 | | 1.2 |
| 2B | | | | | | | |
| [C ₂ mim][NTf ₂] ¹ | 25.79 | 0.36 | 29.80 | 2.5400 | 1.87 | 2.4 | 1.6 |
| [m-2-HEA][Pr] | 5.90 | 1.22 | 12.78 | 2.7124 | 1.27 | | 2.9 |
| [m-2-HEA][P] | 6.81 | 1.31 | 16.22 | 2.7675 | 1.19 | | 3.8 |
| [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] ² | 35.14 | 1.09 | 71.10 | 1.3220 | 1.00 | | 1.2 |
| [P _{6,6,6,14}][Cl] ² | 28.90 | 1.08 | 57.60 | 1.294 | 1.00 | | 1.2 |
| [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | 11.42 | 1.28 | 30.69 | 2.588 | 2.04 | | 1.1 |
| [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | 11.15 | 1.78 | 37.02 | 1.583 | 0.01 | | 1.3 |

^a AAD(x) = $(1 / N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{calc,i} - x_{exp,i}| / (x_{exp,i}) \times 100$ com x sendo: P^σ ou ρ_{liq} .

¹ Valores dos parâmetros retirados da Ref. Maia *et al.*, 2012.

² Valores dos parâmetros retirados da Ref. Manic *et al.*, 2012.

6.4. RESULTADOS DA MODELIZAÇÃO E DISCUSSÃO

6.4.1. INTRODUÇÃO

Uma vez determinados os parâmetros dos componentes puros usados na equação de estado CPA, é possível descrever a solubilidade de misturas binárias. Esta secção é composta por três subsecções; na primeira são analisados os resultados da modelização da solubilidade dos halocarbonetos em álcoois (compostos associados), na segunda subsecção são apresentados e discutidos os resultados da modelização da solubilidade dos halocarbonetos em solventes aromáticos (compostos não-associados) e na terceira refere-se a modelização da solubilidade dos hidrofluorcarbonetos (CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F) em líquidos iónicos à temperatura ambiente.

6.4.2. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM ÁLCOOIS

A solubilidade experimental para os sistemas halocarbonetos / álcoois, é modelizada com a CPA, onde os álcoois são caracterizados por um esquema de associação de *dois-sites* (2B). As misturas binárias constituídas por halocarbonetos e álcoois têm um componente não-associado (o halocarboneto) que possui a capacidade de efetuar associação cruzada com o outro componente associado (o álcool), o que determina que a força de associação, $\Delta^{A_i B_j}$, seja obtida através das equações (6.15) e (6.16).

A modelização da solubilidade dos halocarbonetos em álcoois com a CPA, foi inicialmente efetuada usando o modelo preditivo. Através da Figura 6.1 observa-se que os resultados das solubilidades obtidos com este modelo são superiores aos experimentais, com a exceção do CHF_3 que são inferiores.

Para a obtenção de uma boa descrição das solubilidades experimentais dos halocarbonetos em álcoois, foram considerados os parâmetros de interação binária independentes da temperatura, k_{ij} , ou em alternativa, o parâmetro de solvatação, β_{ij} .

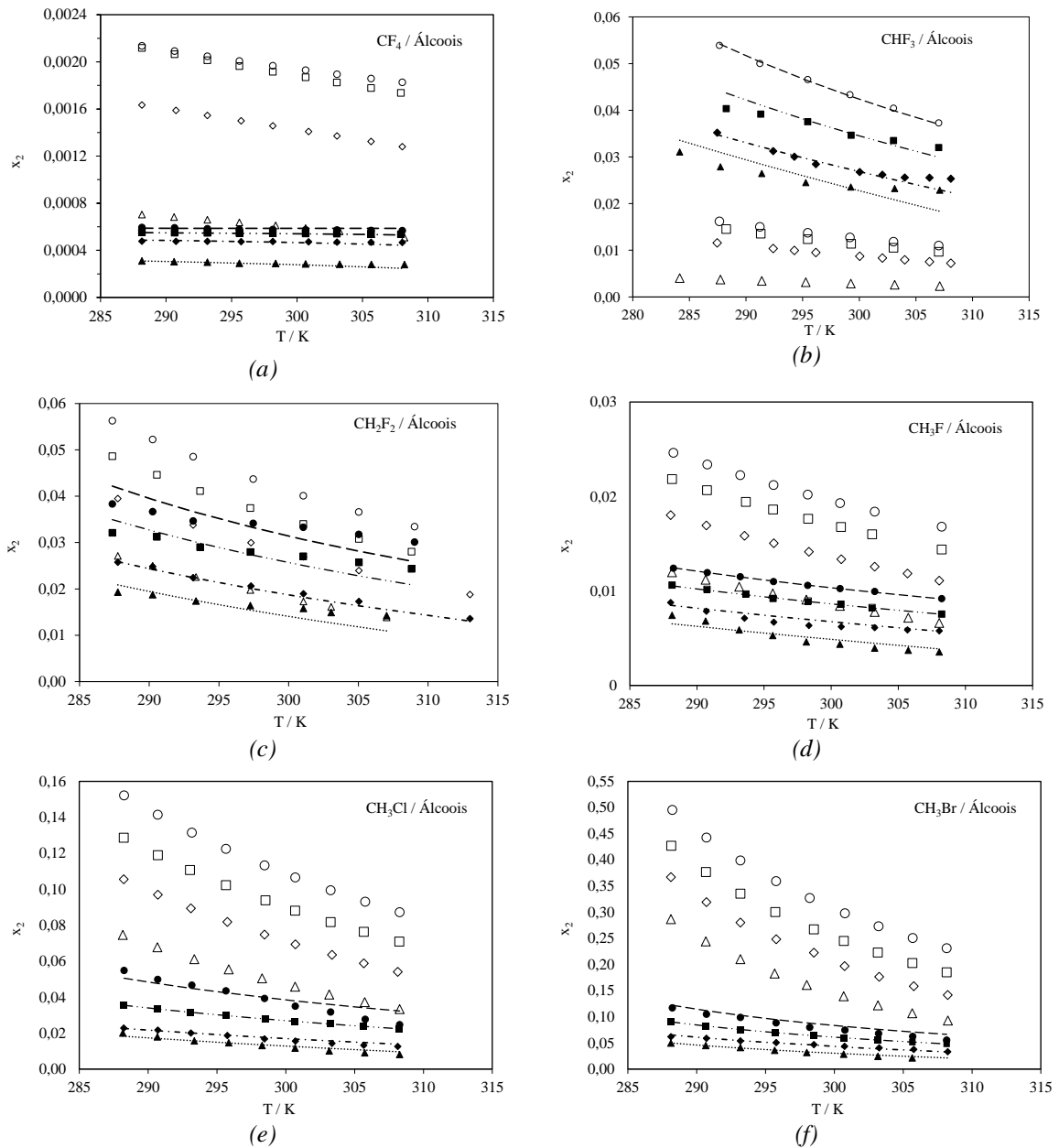


Figura 6.1. Modelização da solubilidade dos halocarbonetos com a CPA [(a) CF_4 , (b) CHF_3 , (c) CH_2F_2 , (d) CH_3F , (e) CH_3Cl e (f) CH_3Br] em álcoois [metanol (▲, △), etanol (◆, ◇), 1-propanol (■, □), 1-butanol (●, ○)] em função da temperatura. Os símbolos a cheio representam as solubilidades experimentais; as curvas referem-se às solubilidades obtidas pela CPA com k_{ij} e β_{ij} ; os símbolos abertos referem-se às solubilidades obtidas com o modelo da CPA preditivo.

Os valores para k_{ij} , β_{ij} e os desvios médios absolutos para a solubilidade, são apresentados na Tabela 6.4

Tabela 6.4. Parâmetros k_{ij} e β_{ij} usados na CPA para a modelização da solubilidade de halocarbonetos em álcoois e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%).

| Solvente | Soluto | k_{ij} | β_{ij} | AAD (%) ^a |
|------------|--------------------------------|----------|--------------|----------------------|
| Metanol | CHF ₃ | | 0.682 | 9.1 |
| | CH ₃ F | 0.075 | | 9.0 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.028 | | 1.0 |
| | CF ₄ | 0.119 | | 3.4 |
| | CH ₃ Cl | 0.124 | | 8.4 |
| | CH ₃ Br | 0.126 | | 5.9 |
| Etanol | CHF ₃ | | 0.328 | 3.5 |
| | CH ₃ F | 0.103 | | 5.2 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.050 | | 2.8 |
| | CF ₄ | 0.194 | | 2.0 |
| | CH ₃ Cl | 0.152 | | 5.3 |
| | CH ₃ Br | 0.141 | | 2.7 |
| 1-Propanol | CHF ₃ | | 0.226 | 4.1 |
| | CH ₃ F | 0.100 | | 0.7 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.040 | | 7.2 |
| | CF ₄ | 0.217 | | 0.5 |
| | CH ₃ Cl | 0.130 | | 4.4 |
| | CH ₃ Br | 0.133 | | 8.6 |
| 1-Butanol | CHF ₃ | | 0.200 | 0.8 |
| | CH ₃ F | 0.090 | | 0.4 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.033 | | 8.4 |
| | CF ₄ | 0.205 | | 1.9 |
| | CH ₃ Cl | 0.108 | | 10.6 |
| | CH ₃ Br | 0.120 | | 9.9 |

$$^a AAD(x) = (1/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{CPA,i} - x_{exp,i}| / (x_{exp,i}) \times 100$$

A Tabela 6.4 e a Figura 6.1 mostram que para os sistemas (CF₄, CH₂F₂ e CH₃F)/álcoois, a inclusão do parâmetro de interação binário independente da temperatura (k_{ij}), melhora a descrição da solubilidade destes gases nos álcoois. Para o sistema CHF₃/álcoois, foi obtida uma melhor estimativa da solubilidade com o uso do parâmetro de solvatação, β_{ij} , em comparação com a solubilidade obtida da CPA com o parâmetro k_{ij} . Indicando que o CHF₃ pode efetuar associação cruzada com álcoois, podendo ser esta uma das razões para a maior solubilidade deste gás nos álcoois.

Em princípio, seria de esperar a existência de associação cruzada entre os HFCs (CH₃F, CH₂F₂ e CHF₃) e os álcoois, devido à forte eletronegatividade do átomo de flúor e aos seus elétrons não ligantes que eventualmente podem fazer com que se forme uma ligação do tipo C – F...H – O. No entanto, a modelização da solubilidade com a CPA, apenas indica a possibilidade de existência de solvatação para os sistemas CHF₃/álcoois.

6.4.3. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HALOCARBONETOS EM SOLVENTES AROMÁTICOS

Os halocarbonetos e os solventes aromáticos estudados neste trabalho, são considerados compostos não-associados, o que determina que o termo associativo da equação de estado CPA seja nulo ($X_{Ai} = 1$) na equação (6.4). Por conseguinte, a modelização da solubilidade experimental dos sistemas (halocarbonetos) / (solventes aromáticos) é realizada com a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Esta modelização é efetuada inicialmente com o modelo preditivo, utilizando os parâmetros (a_0 , c_1 e b) descritos na Tabela 6.2. Os resultados desta modelização apresentaram valores da solubilidade superiores aos experimentais, tendo-se obtido desvios médios absolutos percentuais elevados, como por exemplo 200% para a solubilidade do CH₂F₂ em m-xileno, representada na Figura 6.2.

Para proporcionar uma boa descrição das solubilidades experimentais obtidas neste trabalho, foi utilizado um parâmetro de interação binário, k_{ij} , para cada sistema halocarboneto / (solvente aromático), otimizado através da função objetivo representada pela equação (6.17). O parâmetro de interação binário, k_{ij} , é independente da temperatura para os sistemas (CF₄ e

HFCs) / (solventes aromáticos), enquanto para os sistemas (CH₃Cl e CH₃Br) / (solventes aromáticos) esse parâmetro é dependente da temperatura ($k_{ij} = A + B/(T/K)$). Os resultados de k_{ij} e desvios médios absolutos percentuais para os valores da solubilidade são apresentados nas Tabelas 6.5 e 6.6, para os sistemas halocarbonetos / (hidrocarbonetos aromáticos) e halocarbonetos / halobenzenos, respectivamente.

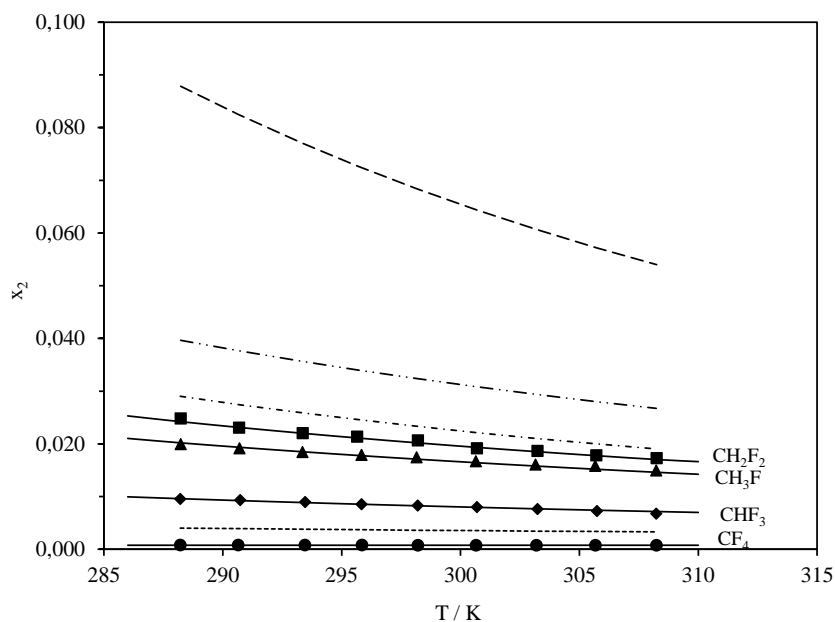


Figura 6.2. Modelização da solubilidade com a equação de estado SRK, do [CF₄ (●,····), CHF₃ (◆,·-·-·), CH₃F (▲,·-·-·-·), CH₂F₂ (■, - - -)] no m-xileno em função da temperatura. Os símbolos representam as solubilidades experimentais; as curvas contínuas referem-se às solubilidades obtidas da SRK com k_{ij} e as curvas a tracejado referem-se às solubilidades obtidas com o modelo preditivo da SRK.

O modelo preditivo usado com a equação de estado SRK, apresenta apenas uma descrição qualitativa da solubilidade relativa dos halocarbonetos em solventes aromáticos, *i. e.*, da sua ordem de grandeza (CF₄ < CHF₃ < CH₃F < CH₂F₂). O comportamento da solubilidade em função da temperatura do CF₄ e HFCs em m-xileno observado na Figura 6.2 é semelhante para os restantes sistemas (CF₄ e HFCs) / (solventes aromáticos).

Tabela 6.5. Parâmetro k_{ij} usado na equação de estado SRK para a modelização da solubilidade de halocarbonetos em hidrocarbonetos aromáticos e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%).

| Solvente | Soluto | k_{ij} | AAD (%) ^a |
|------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|
| Benzeno | CHF ₃ | 0.158 | 3.4 |
| | CH ₃ F | 0.102 | 3.0 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.169 | 4.3 |
| | CF ₄ | 0.291 | 5.6 |
| | CH ₃ Cl | 0.43-64.70/(T/K) | 4.3 |
| | CH ₃ Br | 0.78-182.1/(T/K) | 3.8 |
| Tolueno | CHF ₃ | 0.156 | 1.8 |
| | CH ₃ F | 0.095 | 2.5 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.167 | 2.1 |
| | CF ₄ | 0.286 | 2.0 |
| | CH ₃ Cl | 1.05-264.54/(T/K) | 4.1 |
| | CH ₃ Br | 0.84-199.63/(T/K) | 3.8 |
| m-Xileno | CHF ₃ | 0.147 | 1.5 |
| | CH ₃ F | 0.095 | 1.7 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.157 | 1.1 |
| | CF ₄ | 0.291 | 1.3 |
| | CH ₃ Cl | 0.90-228.63/(T/K) | 3.0 |
| | CH ₃ Br | 0.85-209.30/(T/K) | 3.8 |
| Mesitileno | CHF ₃ | 0.141 | 0.8 |
| | CH ₃ F | 0.086 | 0.8 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.140 | 2.5 |
| | CF ₄ | 0.291 | 1.7 |
| | CH ₃ Cl | 0.68-170.27/(T/K) | 2.4 |
| | CH ₃ Br | 0.74-182.13/(T/K) | 2.7 |

^aAAD (%) = $(1/N)\sum |x_{2exp} - x_{2SRK}|/x_{2exp} \times 100$

Tabela 6.6. Parâmetro k_{ij} usado na equação de estado SRK para a modelização da solubilidade de halocarbonetos em halobenzenos e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%).

| Solvente | Soluto | k_{ij} | AAD (%) ^a |
|--------------|--------------------------------|-----------------|----------------------|
| Fluorbenzeno | CHF ₃ | 0.104 | 1.7 |
| | CH ₃ F | 0.072 | 3.3 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.118 | 5.1 |
| | CF ₄ | 0.282 | 6.5 |
| | CH ₃ Cl | 0.70 - 175.36/T | 4.3 |
| | CH ₃ Br | 0.81 - 188.48/T | 4.9 |
| Clorobenzeno | CHF ₃ | 0.175 | 8.1 |
| | CH ₃ F | 0.087 | 1.1 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.143 | 1.3 |
| | CF ₄ | 0.118 | 11.7 |
| | CH ₃ Cl | 0.72 - 177.41/T | 3.8 |
| | CH ₃ Br | 0.85 - 191.13/T | 4.5 |
| Bromobenzeno | CHF ₃ | 0.141 | 4.3 |
| | CH ₃ F | 0.088 | 0.9 |
| | CH ₂ F ₂ | 0.141 | 1.1 |
| | CF ₄ | 0.118 | 8.6 |
| | CH ₃ Cl | 0.73 - 180.11/T | 4.2 |
| | CH ₃ Br | 0.90 - 194.42/T | 5.0 |

$$^a \text{AAD (\%)} = (1/N) \sum |x_{2exp} - x_{2SRK}| / x_{2exp} \times 100$$

As Tabelas 6.5 e 6.6 mostram que um parâmetro de interação binário independente da temperatura para cada sistema (CF₄ e HFCs) / (solventes aromáticos), descreve bem a solubilidade destes sistemas. Sendo também observado na Tabela 6.5, que para os sistemas estudados com o CF₄, um valor constante de k_{ij} correlaciona bem a solubilidade deste composto em hidrocarbonetos aromáticos.

Comparando a Figura 6.3 com a Figura 6.2, observa-se que a solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em hidrocarbonetos aromáticos têm uma maior dependência com a temperatura do que os sistemas constituídos por CF_4 e HFCs. Por isso, foi utilizado um parâmetro, k_{ij} , dependente da temperatura para descrever a solubilidade de cada um dos sistemas que contêm o CH_3Cl e o CH_3Br , tendo-se obtido uma boa representação da solubilidade, com baixos desvios médios absolutos. Na modelização da solubilidade do CH_3Cl e CH_3Br em halobenzenos, foi observado um comportamento semelhante ao dos sistemas (CH_3Cl e CH_3Br) / (hidrocarbonetos aromáticos).

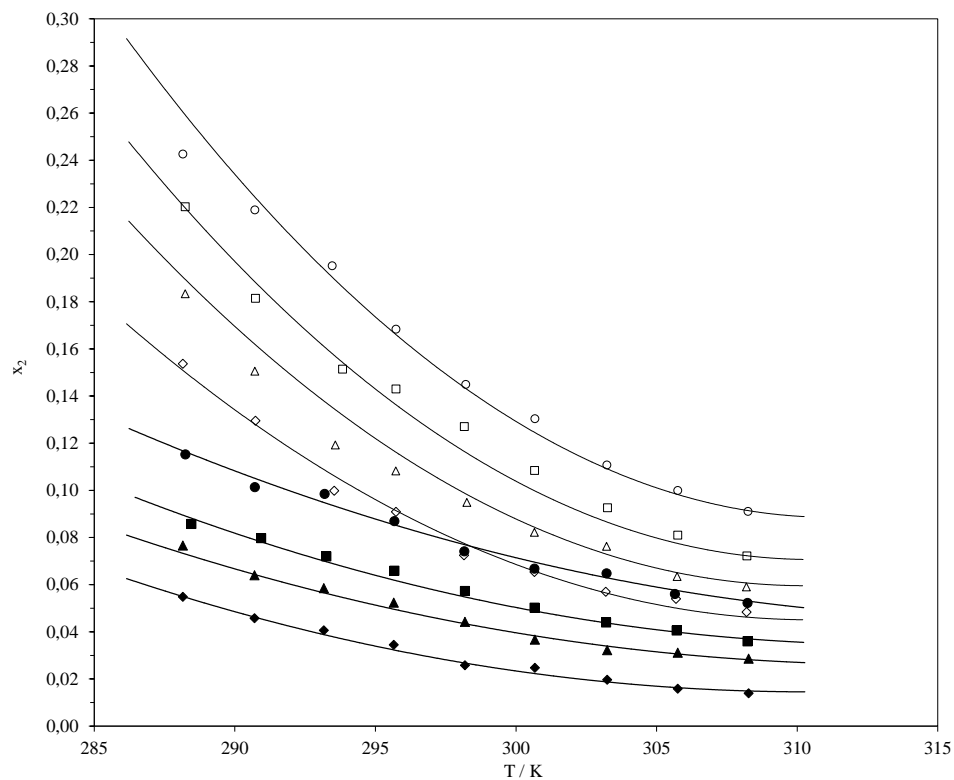


Figura 6.3. Modelização da solubilidade com a equação de estado SRK, do CH_3Cl e CH_3Br em hidrocarbonetos aromáticos [Benzeno (\blacklozenge, \lozenge), tolueno ($\blacktriangle, \triangle$), m-xileno (\blacksquare, \square), mesitileno (\bullet, \circ)] em função da temperatura. Os símbolos representam as solubilidades experimentais (cheios para o CH_3Cl , abertos para o CH_3Br); as curvas referem-se às solubilidades obtidas da equação de estado SRK com a utilização de k_{ij} .

6.4.4. MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HIDROFLUORCARBONETOS EM RTILs

A solubilidade dos HFCs (CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F) nos líquidos iônicos ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{m-2-HEA}][\text{Pr}]$, $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$, $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$, $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$, $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ e $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$), foi modelizada com a CPA utilizando os parâmetros dos compostos puros, apresentados nas Tabelas 6.2 e 6.3 para os HFCs e RTILs, respectivamente. A Tabela 6.7 apresenta os desvios médios absolutos da solubilidade, obtidos com o modelo preditivo da CPA para todos os sistemas HFCs / RTILs, em que os líquidos iônicos são tratados como compostos não-associados e compostos associados.

Tabela 6.7. Desvios médios absolutos da solubilidade, AAD (%), obtidos com o modelo preditivo da CPA para os sistemas HFCs / RTILs, quando os RTILs são tratados com não-associados (NA) ou como associados com os esquemas de associação (1A) e (2B).

| | | CHF_3 | CH_2F_2 | CH_3F |
|---|----------|----------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | AAD (%) ^a | | |
| $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ | CPA (NA) | 49 | 36 | 31 |
| | CPA (2B) | 49 | 36 | 37 |
| $[\text{m-2-HEA}][\text{Pr}]$ | CPA (NA) | 62 | 3 | 4 |
| | CPA(2B) | 65 | 11 | 16 |
| $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ | CPA(NA) | 44 | 25 | 7 |
| | CPA (2B) | 37 | 6 | 7 |
| $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ | CPA (NA) | 35 | 52 | 54 |
| | CPA (2B) | 27 | 46 | 54 |
| $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ | CPA (NA) | 82 | 54 | 36 |
| | CPA (1A) | 82 | 55 | 37 |
| | CPA (2B) | 82 | 55 | 36 |
| $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ | CPA (NA) | 65 | 32 | 9 |
| | CPA (1A) | 66 | 35 | 12 |
| | CPA (2B) | 68 | 40 | 18 |
| $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ | CPA (NA) | 88 | 56 | 37 |
| | CPA (1A) | 88 | 58 | 38 |
| | CPA (2B) | 87 | 58 | 38 |

$$^a \text{AAD}(x) = (1/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{\text{CPA},i} - x_{\text{exp},i}| / (x_{\text{exp},i}) \times 100$$

Através da Tabela 6.7 observa-se que não existe uma clara vantagem em considerar os líquidos iônicos como compostos associados na descrição da solubilidade dos HFCs nos RTILs. Em relação aos sistemas constituídos por HFCs e RTILs ([C₂mim] [NTf₂], [m-2-HEA] [Pr], [m-2-HEA] [P] e [P_{6,6,6,14}] [NTf₂]), a Figura 6.5 mostra que o modelo preditivo da CPA descreve na ordem correta as solubilidades dos HFCs nos líquidos iônicos referidos e, até em alguns casos, a solubilidade é modelizada com resultados satisfatórios.

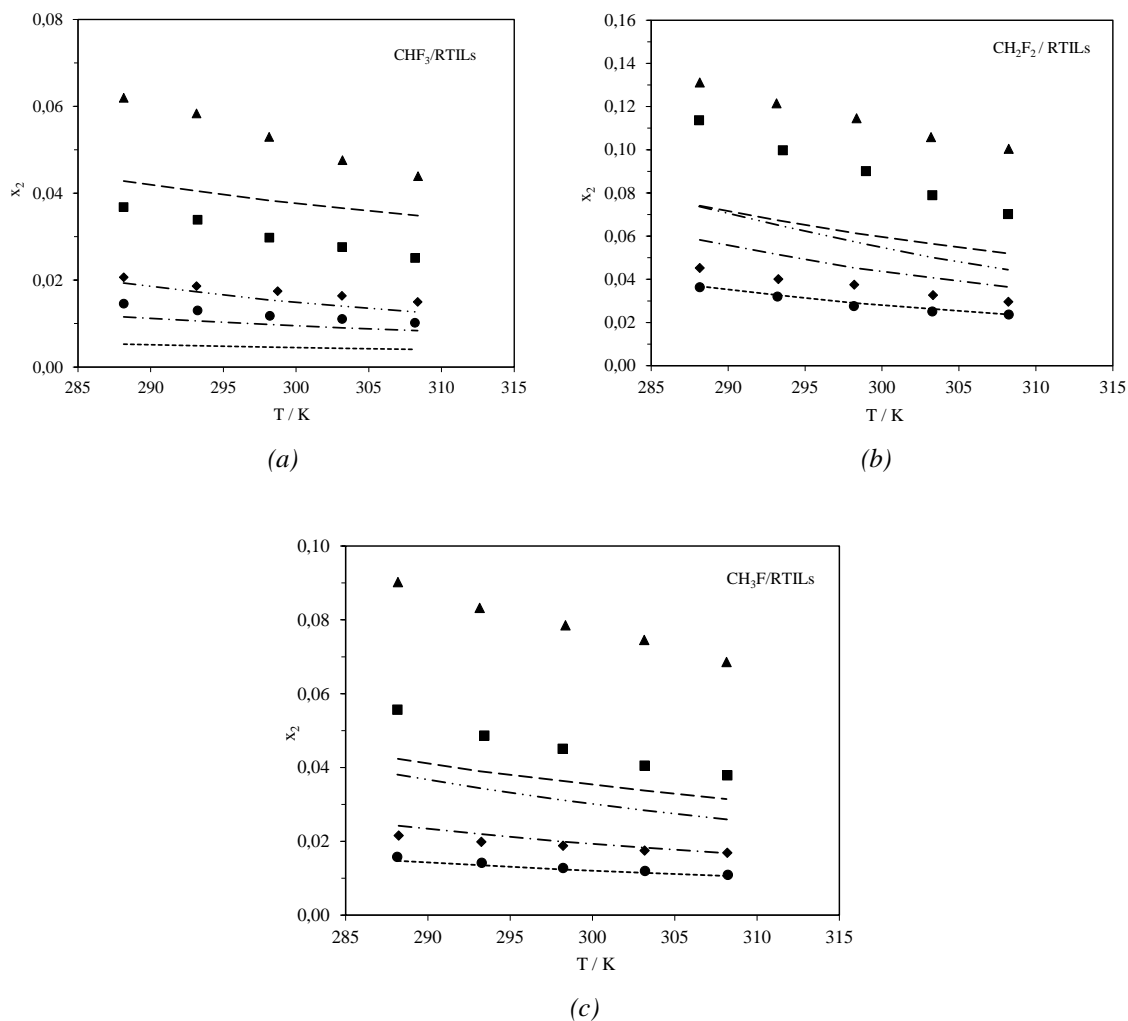


Figura 6.4. Modelização da solubilidade dos HFCs com a CPA [(a) CHF₃, (b) CH₂F₂ e (c) CH₃F] em RTILs ([m-2-HEA] [Pr] (●, ····), [m-2-HEA] [P] (◆, -·-·-), [C₂mim] [NTf₂] (■, - - - -), [P_{6,6,6,14}] [NTf₂] (▲, - - -)) em função da temperatura. Os símbolos representam as solubilidades experimentais e as curvas referem-se às solubilidades obtidas com o modelo preditivo da CPA.

A modelização da solubilidade dos HFCs nos RTILs ($[P_{6,6,6,14}] [Cl]$, $[P_{4,4,4,1}] [C_1SO_4]$ e $[P_{4,4,4,2}][(C_2)_2PO_4]$) com o modelo preditivo da CPA, apresenta maiores desvios na solubilidade, principalmente para a solubilidade do CHF_3 . Além disso, a modelização com o modelo preditivo da CPA não descreve na ordem de grandeza correta as solubilidades dos HFCs nestes RTILs com catiões de fósforo.

Para obter uma melhor descrição da modelização da solubilidade dos HFCs nos RTILs ($[P_{6,6,6,14}] [Cl]$, $[P_{4,4,4,1}] [C_1SO_4]$ e $[P_{4,4,4,2}][(C_2)_2PO_4]$), foram usados dois parâmetros: o parâmetro de interação binário, k_{ij} , e o parâmetro de associação cruzada, β_{ij} . Os valores dos parâmetros obtidos e os desvios médios absolutos da solubilidade são apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Desvios médios absolutos da solubilidade usando a CPA com parâmetros de interação k_{ij} ou β_{ij} , determinados por ajuste aos valores experimentais da solubilidade para cada sistema HFC/RTIL. Os RTILs são tratados como compostos não-associados (NA) ou como associados com os esquemas de associação de *um-site* (1A) e de *dois-sites* (2B).

| | CHF ₃ | | CH ₂ F ₂ | | CH ₃ F | |
|--|----------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | | AAD(%) ^a | | AAD (%) ^a | | AAD(%) ^a |
| [P _{6,6,6,14}][Cl] | NA | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.353$ | 8.3 | $k_{ij} = -0.140$ | 4.9 | $k_{ij} = -0.092$ | 2.6 |
| | 1A | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.360$ | 8.4 | $k_{ij} = -0.146$ | 4.9 | $k_{ij} = -0.092$ | 3.9 |
| | $\beta_{ij} = 0.125$ | 4.9 | $\beta_{ij} = 0.027$ | 4.8 | $\beta_{ij} = 0.012$ | 3.3 |
| | 2B | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.420$ | 12.7 | $k_{ij} = -0.160$ | 4.5 | $k_{ij} = -0.095$ | 3.8 |
| | $\beta_{ij} = 0.550$ | 4.2 | $\beta_{ij} = 0.125$ | 4.2 | $\beta_{ij} = 0.055$ | 2.3 |
| [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] | NA | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.150$ | 4.5 | $k_{ij} = -0.048$ | 3.9 | $k_{ij} = -0.014$ | 0.6 |
| | 1A | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.160$ | 4.5 | $k_{ij} = -0.062$ | 4.1 | $k_{ij} = -0.024$ | 0.6 |
| | $\beta_{ij} = 0.080$ | 6.1 | $\beta_{ij} = 0.023$ | 2.7 | $\beta_{ij} = 0.007$ | 0.5 |
| | 2B | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.170$ | 4.6 | $k_{ij} = -0.069$ | 4.0 | $k_{ij} = -0.033$ | 0.5 |
| | $\beta_{ij} = 0.056$ | 6.9 | $\beta_{ij} = 0.016$ | 2.4 | $\beta_{ij} = 0.005$ | 0.5 |
| [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | NA | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.340$ | 7.3 | $k_{ij} = -0.120$ | 3.3 | $k_{ij} = -0.049$ | 0.8 |
| | 1A | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.356$ | 8.0 | $k_{ij} = -0.120$ | 3.5 | $k_{ij} = -0.050$ | 1.0 |
| | $\beta_{ij} = 0.300$ | 3.6 | $\beta_{ij} = 0.042$ | 3.7 | $\beta_{ij} = 0.001$ | 1.9 |
| | 2B | | | | | |
| | $k_{ij} = -0.370$ | 7.5 | $k_{ij} = -0.130$ | 2.9 | $k_{ij} = -0.048$ | 0.5 |
| | $\beta_{ij} = 0.430$ | 3.2 | $\beta_{ij} = 0.070$ | 2.8 | $\beta_{ij} = 0.015$ | 1.1 |

$$^a AAD(x) = (1/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{CPA,i} - x_{exp,i}| / (x_{exp,i}) \times 100$$

Os resultados apresentados na Tabela 6.8, indicam que o parâmetro de interação binário, k_{ij} , ajustado aos valores da solubilidade experimental é suficiente para descrever todos os sistemas, com a exceção dos sistemas CHF₃/[P_{6,6,6,14}][Cl] e CHF₃/[P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄], para os quais são obtidos melhores resultados com o parâmetro de associação cruzada, β_{ij} .

CAPÍTULO 7.

MODELIZAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE HFCs EM RTILs USANDO A TEORIA DAS SOLUÇÕES REGULARES

7.1. INTRODUÇÃO

A teoria das soluções regulares (RST) foi desenvolvida para modelizar soluções que se aproximam do comportamento das soluções regulares, *i. e.*, soluções em que o excesso de entropia e de volume da mistura são desprezados ($s^E \approx 0$ e $v^E \approx 0$), a uma temperatura e pressão constante. Nestes casos, a dissolução isotérmica de um gás pode ser definida por um processo constituído por dois passos: primeiro o gás (componente 2) “condensa” até ao seu volume parcial no solvente líquido (componente 1), com uma energia parcial de Gibbs, $\bar{g}_2 = RT \ln f_2^{o,L}$, em que $f_2^{o,L}$ é a fugacidade do soluto no seu estado padrão, *i. e.*, “líquido 2” puro nas condições de equilíbrio; O segundo passo corresponde à dissolução do “líquido 2” puro no solvente 1, com uma energia parcial de Gibbs dada por $\bar{g}_2 = RT \ln \gamma_2 x_2$, onde γ_2 é o coeficiente de atividade do soluto com o “líquido 2” puro nas condições de estado padrão

(Hildebrand *et al.*, 1970). Seguindo este raciocínio, a fugacidade do soluto líquido definida pela equação (3.5), é expressa por:

$$f_2^L = x_2 \gamma_2 f_2^{0,L} \quad (7.1)$$

em que γ_2 pode ser obtido através de uma das equações de Scatchard-Hildebrand, conhecida como uma das equações das soluções regulares:

$$\ln \gamma_2 = V_{m,2}^L \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 / (RT) \quad \text{com,} \quad \Phi_1 = \frac{x_1 V_{m,1}^L}{x_1 V_{m,1}^L + x_2 V_{m,2}^L} \quad (7.2)$$

onde $V_{m,2}^L$ e $V_{m,1}^L$ são respectivamente, os volumes molares do soluto e solventes líquidos. δ_1 e δ_2 representam os parâmetros de solubilidade do solvente e soluto, respectivamente, e Φ_1 a fração de volume do solvente.

Para soluções diluídas, $x_2 \ll 1$ e $V_{m,2}^L \ll V_{m,1}^L$, tem-se $\Phi_1^2 \approx 1$. A equação (7.2) depois de simplificada fica na forma:

$$\ln \gamma_2 = V_{m,2}^L (\delta_1 - \delta_2)^2 / (RT) \quad (7.3)$$

A equação (7.3), mostra que o modelo RST exibe apenas desvios positivos à lei de Raoult ($\gamma_2 \geq 1$), e que γ_2 é função dos parâmetros de solubilidade do solvente e soluto (Prausnitz *et al.*, 1999).

Originalmente a RST foi concebida para soluções não-eletrolíticas onde as forças de atração entre as moléculas são principalmente forças de dispersão de curto alcance. No entanto, esta teoria tem sido aplicada com sucesso para estimar a solubilidade de gases simples em líquidos iônicos (Camper, *et al.*, 2004; 2005; Scovazzo, *et al.*, 2004; Finotello, *et al.*, 2008a; 2008b). Para os RTILs é esperado a existência de baixas interações de Coulomb, por causa do grande tamanho do catião que provoca uma deslocalização da carga eletrônica. Por isso é razoável considerar que as soluções de RTILs são dominadas por forças de curto alcance (Moganty e Baltus, 2010).

Neste trabalho considera-se que as forças de curto alcance são as forças dominantes, sendo esta hipótese testada com o modelo RST na descrição da solubilidade relativa dos HFCs em RTILs.

Manipulando a equação (7.1), a constante de Henry pode ser definida por:

$$H_{21} = \frac{f_2^L}{x_2} = \frac{f_2^G}{x_2} \quad (7.4)$$

onde H_{21} difere da definição clássica da constante de Henry, $H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (f_2^L / x_2)$, a qual para misturas binárias depende da temperatura e pressão e não da fração molar (Prausnitz, *et al.*, 1999). Combinando as equações (7.3) e (7.4) e considerando que os efeitos entrópicos são aproximadamente constantes para um gás específico a uma pressão fixa, obtém-se a seguinte equação:

$$\ln H_{21} = \frac{V_{m,2}^L (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} + \ln f_2^{o,L} \approx D + \frac{E (\delta_1 - \delta_2)^2}{T} \quad (7.5)$$

Os parâmetros D e E são apenas função do soluto, sendo determinados por regressão linear com os valores de $\ln H_{21}$ versus $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T_{ref}$, para uma temperatura de referência T_{ref} .

A aplicação da RST aos sistemas gás / RTIL, requer a determinação dos parâmetros de solubilidade do RTIL. No tratamento da RST efetuado por Hildebrand, o parâmetro de solubilidade é a raiz quadrada da densidade da energia coesiva, a qual, é definida pela razão da energia de vaporização, ΔU^{vap} , e do volume molar, V_m :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta U^{vap}}{V_m}} \quad (7.6)$$

Por causa dos RTILs serem muito pouco voláteis, é difícil efetuar medições experimentais da sua energia de vaporização. Por esta razão, os valores experimentais da energia de vaporização para os RTILs existentes na literatura são muito limitados.

Aproximações alternativas têm sido consideradas para relacionar a densidade de energia coesiva com parâmetros que caracterizam as forças intermoleculares nos RTILs. No presente trabalho os valores de δ_1 são determinados usando uma aproximação semelhante à descrita por Camper *et al.* (2005). Estes investigadores consideraram que as estruturas de rede dos RTILs têm semelhanças com os sais fundidos, e então usaram os resultados de Takamatsu (1974) para determinar δ_1 :

$$\delta_1 = \left(\frac{U_1}{V_{m,1}^L} \right)^{1/2} \quad (7.7a)$$

$$U_1 = 1.2025 \times 10^{-2} \cdot \left(\frac{\nu \cdot |z_c z_a|}{r_c + r_a} \right) \left(1 - \frac{3.45 \times 10^{-9}}{r_c + r_a} \right) \quad (7.7b)$$

$$V_{m,1}^L = 2N_a (r_c + r_a)^3 \quad (7.7c)$$

em que a densidade de energia de rede U_1 (J/mol) é usada para determinar δ_1 , em vez da energia de vaporização. U_1 é calculado através da equação de Kapustinskii (equação (7.7b)) onde Z_a e Z_c representam a valência do anião e do catião, respetivamente (Kapustinskii, 1956); a valência do anião e do catião têm valor unitário para todos os RTILs usados neste trabalho; ν é o número de iões existentes no composto químico, sendo o seu valor, dois, para todos os RTILs; r_a e r_c são os raios do anião e do catião (calculados pela equação (7.7c)). O volume molar de cada RTIL líquido, $V_{m,1}^L$ / (cm³/mol), foi determinado usando correlações obtidas de valores experimentais publicados na literatura (apêndice C) e N_a é o número de Avogadro.

7.2. RESULTADOS DA MODELIZAÇÃO COM A RST E DISCUSSÃO

Os parâmetros de solubilidade δ_1 calculados através das equações (7.7a), (7.7b) e (7.7c) e apresentados na Tabela 7.1, variam desde 19.4 até 57.2 (J·cm⁻³)^{1/2} para o [P_{6,6,6,14}][NTf₂] e o [m-2-HEA][Pr], respetivamente. Os valores de δ_1 apresentados estão dentro do intervalo

esperado e são consistentes com os resultados obtidos por Camper *et al.* (2005), onde os parâmetros de solubilidade foram calculados para outros RTILs e depois comparados com outros solventes comuns. O δ_1 do $[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$ é próximo dos parâmetros de solubilidade dos compostos aromáticos, como consequência das fracas interações iônicas, devido ao grande tamanho dos seus íons, enquanto para o $[P_{6,6,6,14}][Cl]$ o parâmetro de solubilidade é próximo dos valores de δ_1 dos álcoois, por causa de um aumento de interações iônicas causado pelo anião cloreto que é menor que o anião $[NTf_2]$. Relativamente aos valores de δ_1 para o $[P_{4,4,4,2}][(C_2)_2PO_4]$ e $[P_{4,4,4,1}][C_1SO_4]$, verifica-se que são próximos dos parâmetros de solubilidade dos glicóis. Para os RTILs, $[C_2mim][NTf_2]$, $[m-2-HEA][Pr]$ e $[m-2-HEA][P]$, os valores de δ_1 são maiores dos que os dos álcoois, glicóis e próximos dos sais orgânicos, uma vez que as interações iônicas são maiores do que as interações polares.

Tabela 7.1. Valores médios dos parâmetros de solubilidade, δ_1 , calculados para os RTILs.

| Solvente | $\delta_1 / (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$ | Solvente | $\delta_1 / (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$ |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| $[C_2mim][NTf_2]$ | 38.3 | $[P_{6,6,6,14}][Cl]$ | 22.3 |
| $[m-2-HEA][Pr]$ | 57.2 | $[P_{4,4,4,2}][(C_2)_2PO_4]$ | 29.5 |
| $[m-2-HEA][P]$ | 49.3 | $[P_{4,4,4,1}][C_1SO_4]$ | 33.8 |
| $[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$ | 19.4 | | |

Os valores experimentais para δ_2 são apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2. Parâmetros de solubilidade, δ_2 , dos HFCs à temperatura de vaporização, obtidos de Yaws, (1999).

| Soluto | $\delta_2 / (J \cdot cm^{-3})^{1/2}$ |
|-----------|--------------------------------------|
| CHF_3 | 17.651 |
| CH_2F_2 | 20.627 |
| CH_3F | 20.373 |

As Figuras 7.1 – 7.3, representam a variação de $\ln H_{2,1}$ versus $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$. Como pode ser observado, não existe uma regularidade na variação de $\ln H_{2,1}$ em função de $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ para os sistemas (CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F) / ([P_{6,6,6,14}][Cl]; [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄]; e [P_{4,4,4,1}][C₁SO₄]). Para os sistemas HFCs/ ([C₂mim] [NTf₂]; [m-2-HEA] [P]; [m-2-HEA] [Pr] e [P_{6,6,6,14}] [NTf₂]), observa-se que a solubilidade do HFC aumenta com a diminuição de $(\delta_1 - \delta_2)^2$, mostrando uma concordância qualitativa com a regra geral “semelhante dissolve semelhante”, *i. e.*, solutos com energias coesivas próximas da do solvente têm tendência a se dissolver em maior quantidade. No entanto, esta conclusão não pode ser extrapolada para outros solventes, como álcoois ou aromáticos, uma vez que os efeitos químicos resultantes da natureza eletrofílica dos HFCs ou o grau de polarização dos solventes, podem ter mais influência nas solubilidades do que a energia coesiva do HFC e do solvente.

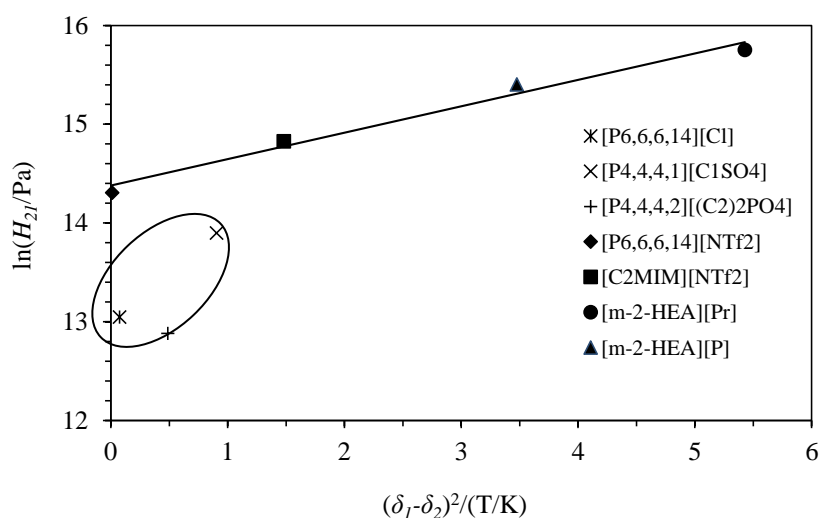


Figura 7.1. Variação de $\ln H_{2,1}$ em função de $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ para o CHF₃ em RTILs, à temperatura de referência T_{ref} de 288.15 K. A reta representa a função descrita pela equação (7.5) e os pontos dentro da elipse não são representados por esta equação.

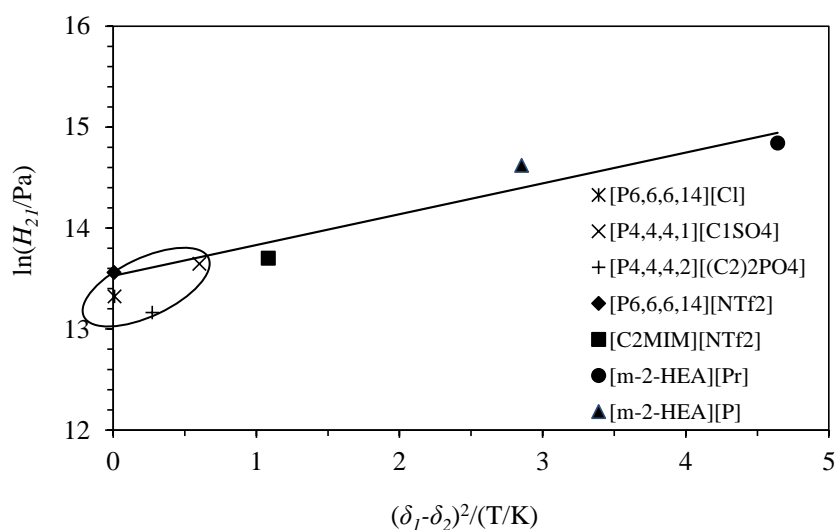


Figura 7.2. Variação de $\ln H_{2,1}$ em função de $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ para o CH_2F_2 em RTILs, à temperatura de referência T_{ref} de 288.15 K. A reta representa a função descrita pela equação (7.5) e os pontos dentro da elipse não são representados por esta equação.

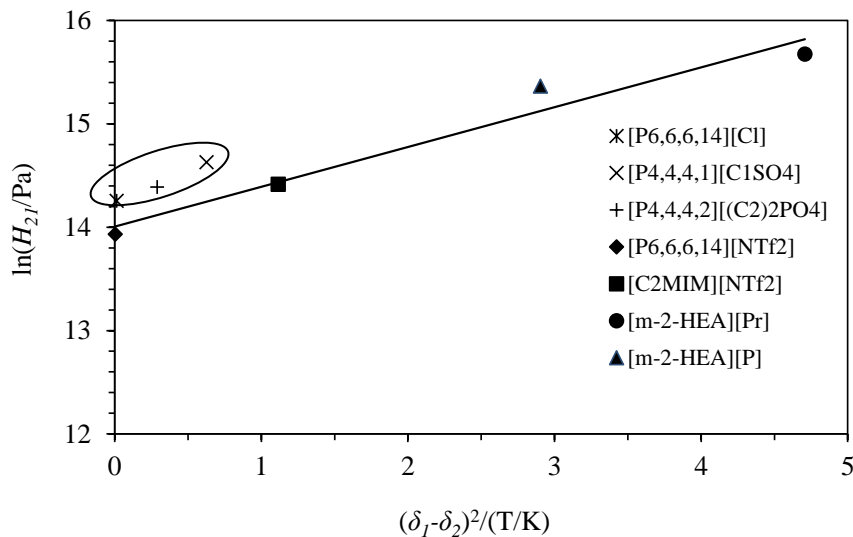


Figura 7.3. Variação de $\ln H_{2,1}$ em função de $(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ para o CH_3F em RTILs, à temperatura de referência T_{ref} de 288.15 K. A reta representa a função descrita pela equação (7.5) e os pontos dentro da elipse não são representados por esta equação.

A equação (7.5) é usada para quatro sistemas binários constituídos por HFCs / ([C₂mim] [NTf₂]; [m-2-HEA] [P]; [m-2-HEA] [Pr] e [P_{6,6,6,14}] [NTf₂]), excluindo-se os restantes sistemas binários HFCs / ([P_{6,6,6,14}][Cl]; [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄]; e [P_{4,4,4,1}][C₁SO₄]), por estes apresentarem comportamentos distintos consoante seja o HFC e o RTIL. Os parâmetros D e E para o modelo semi-empírico da equação (7.5) e o desvio médio absoluto percentual para a solubilidade de cada HFC são apresentados na Tabela 7.3. O valor de $x_{2,calc}$ é obtido através da equação,

$$x_{2,calc} = \frac{\phi_2^G \cdot P}{H_{21}} \quad \text{com} \quad \phi_2^G = \exp\left(\frac{B_{22} \cdot P}{RT}\right) \quad (7.8)$$

em que $H_{2,1}$ é obtido através equação (7.5).

Tabela 7.3. Valores dos parâmetros D e E da equação (7.5) e os desvios médios absolutos da solubilidade, AAD (%), para cada HFC.

| Soluto | D | $E / ([\text{cm}^3/\text{J}]^{1/2} \cdot \text{K})$ | AAD (%) ^a |
|--------------------------------|-------|---|----------------------|
| CHF ₃ | 14.38 | 0.2676 | 25.2 |
| CH ₂ F ₂ | 13.53 | 0.3056 | 31.5 |
| CH ₃ F | 14.01 | 0.3851 | 26.3 |

$$^a \text{AAD} = (1 / N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{2,calc} - x_{2,exp}| / (x_{2,exp}) \times 100$$

Os parâmetros D e E apresentados na Tabela 7.3 foram determinados por regressão pelo método dos mínimos quadrados. São observados erros significativos na previsão da solubilidade dos HFCs em função da temperatura. Isto resulta do facto de que a equação (7.5) prevê um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura, enquanto experimentalmente é observado um comportamento oposto. Por conseguinte, embora o modelo RST seja capaz de prever a solubilidade relativa dos HFCs nos vários solventes, a RST falha na descrição da solubilidade em função da temperatura.

Para superar esta limitação do modelo RST, o γ_2 da equação (7.2) é fracionado em duas partes (equação (7.9)): uma parte residual (γ_2^{res}) que representa os efeitos entálpicos (equação de Scatchard-Hildebrand na forma da equação (7.5)), e uma parte combinatória ($\gamma_2^{*,comb}$) que está relacionada com os efeitos entrópicos. Para a parte combinatória é usada a equação de Margules com um parâmetro (equação (7.10)). Apesar da sua natureza simples, a equação de Margules apresenta uma descrição comparável a outros modelos mais complexos baseados nas composições locais de um parâmetro, tal como o modelo NRTL de um parâmetro descrito por Vetere (2004):

$$\gamma_2 = \gamma_2^{*,comb} \gamma_2^{res} \quad (7.9)$$

$$\ln \gamma_2^{*,comb} = \frac{Ax_1^2}{R} (1/T - 1/T_{ref}) \quad (7.10)$$

$\gamma_2^{*,comb}$ é o coeficiente de atividade da parte combinatória normalizada à temperatura de referência ($T_{ref} = 288.15$ K). Os valores do parâmetro (A/R) da equação de Margules são apresentados na Tabela 7.4. Os resultados obtidos mostram agora uma boa concordância quantitativa entre os valores das solubilidades experimentais e os previstos com este modelo.

No apêndice D é mostrado os resultados da simulação com a RST.

Tabela 7.4. Valores de (A/R) da equação (7.10) para os sistemas HFCs/RTILs e desvios médios absolutos percentuais, AAD (%), do conjunto de solubilidades de cada HFC.

| | (A/R)/K | | | | AAD(%) ^a |
|--------------------------------|---|---|---------------|--------------|---------------------|
| | [C ₂ mim][NTf ₂] | [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | [m-2-HEA][Pr] | [m-2-HEA][P] | |
| CHF ₃ | -2203.99 | -1165.48 | -1634.02 | -2262.90 | 3.4 |
| CH ₂ F ₂ | -1527.60 | -1733.34 | -1952.48 | -3657.15 | 5.9 |
| CH ₃ F | -1939.93 | -861.730 | -1367.65 | -2968.58 | 5.8 |

$$^a \text{AAD}(x_2) = (1/N_p) \sum_{i=1}^{N_p} |x_{2,calc} - x_{2,exp}| / (x_{2,exp}) \times 100$$

Como referido anteriormente, os RTILs, [P_{6,6,6,14}][Cl], [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄], e [P_{4,4,4,1}][C₁SO₄] não são usados no modelo semi-empírico descrito pela equação (7.5). De modo que é efetuada uma nova abordagem com base na RST para o cálculo da constante de Henry do HFC em RTILs estudados neste trabalho. Esta abordagem define que para um soluto gasoso a temperatura constante, pode obter-se através da equação de Scatchard-Hildebrand e das equações (7.7), uma função empírica da constante da lei de Henry ($H_{2,1}$) com $V_{m,1}^L$:

$$\delta_1^2 \propto (V_{m,1}^L)^{-4/3} \quad (7.11a)$$

$$\ln H_{2,1} \equiv \ln \frac{f_2^G}{x_2} = \ln \frac{f_2^L}{x_2} = \ln(\gamma_2 f_2^{o,L}) = D + E \cdot (V_{m,1}^L)^{-4/3} \quad (7.11b)$$

em que $V_{m,1}^L$ apresentado na Tabela 7.5.

Tabela 7.5. Massa molar (Mm), parâmetros d_a e d_b para o cálculo da densidade mássica (ρ_m), volume molar ($V_{m,1}^L$) a 25°C para o RTIL estudado.

| solvente | Mm / (g mol ⁻¹) | d_a / (kg m ⁻³) | d_b / (kg m ⁻³ k ⁻¹) | $V_{m,1}^L$ / (cm ³ mol ⁻¹) |
|---|-----------------------------|-------------------------------|---|--|
| [P _{6,6,6,14}][Cl] ^a | 519 | 1067.62 | -0.59 | 582.5 |
| [P _{4,4,4,1}][C ₁ SO ₄] ^b | 328 | 1238.99 | -0.61 | 310.3 |
| [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] ^b | 384 | 1208.49 | -0.67 | 381.1 |

Parâmetros d_a e d_b ($\rho_m = d_a + d_b T$) calculados com os valores experimentais obtidos da literatura:

^a Esperança *et al.*, (2006). ^b Deive *et al.*, (2013).

As relações entre o logaritmo da constante da lei de Henry e o volume molar líquido dos RTILs a 25 °C, descritas pelo modelo RST (equações (7.11)) são representadas graficamente nas Figuras 7.4 – 7.6 para o CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F, respetivamente. Os resultados apresentados mostram uma tendência linear entre $\ln H_{2,1}$ e $V_{m,1}^L^{-4/3}$, correspondente a um aumento da solubilidade do HFC com o volume molar do RTIL dentro de um intervalo de confiança de 95%. Para o CHF₃, esta correlação linear parece ser estatisticamente mais fraca devido aos efeitos químicos causados pela forte natureza electrofílica deste gás, em particular com o [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄]. No entanto, o modelo RST é capaz de prever qualitativamente a solubilidade relativa dos HFCs nos diversos solventes.

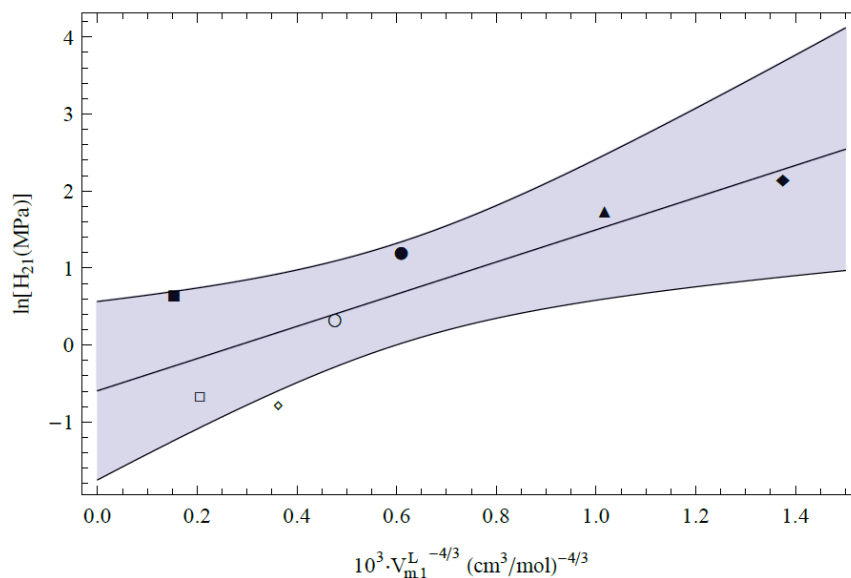


Figura 7.4. Constante de Henry do CHF_3 versus volume molar líquido do RTIL à potência $(-4/3)$ e à temperatura de 25°C do $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ (\square), $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (\circ), $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ (\diamond), $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ (\blacktriangle), $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (\bullet) e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (\blacksquare). A região sombreada representa o intervalo de confiança de 95% no modelo RST (reta).

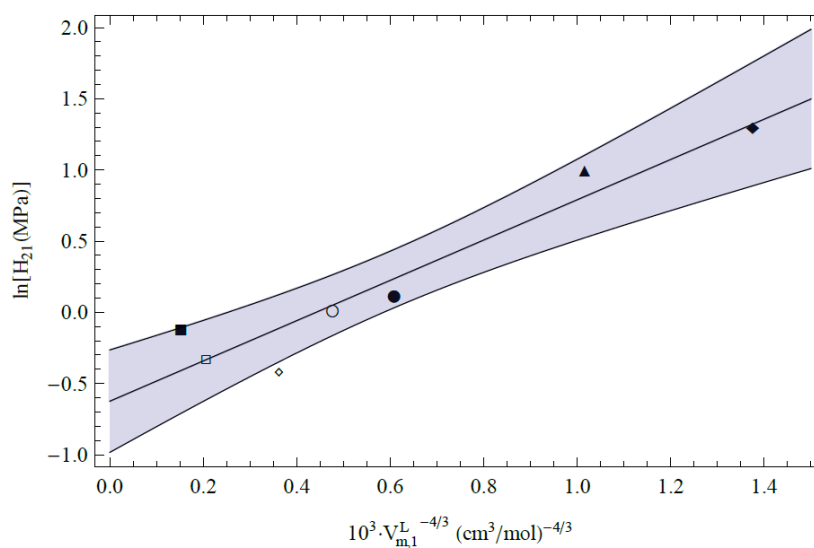


Figura 7.5. Constante de Henry do CH_2F_2 versus volume molar líquido do RTIL à potência $(-4/3)$ e à temperatura de 25°C do $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ (\square), $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (\circ), $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ (\diamond), $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ (\blacktriangle), $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (\bullet) e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (\blacksquare). A região sombreada representa o intervalo de confiança de 95% no modelo RST (reta).

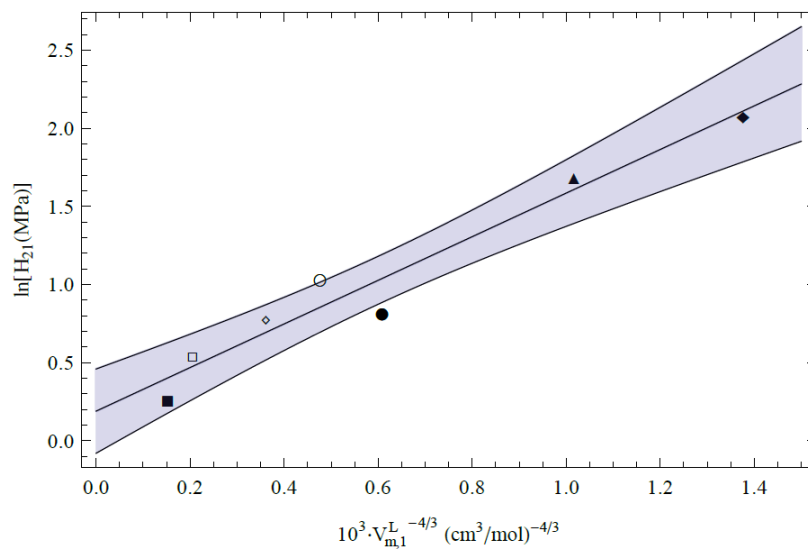


Figura 7.6. Constante de Henry do CH_3F versus volume molar líquido do RTIL à potência $(-4/3)$ e à temperatura de 25°C do $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Cl}]$ (□), $[\text{P}_{4,4,4,1}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (○), $[\text{P}_{4,4,4,2}][(\text{C}_2)_2\text{PO}_4]$ (◇), $[\text{m-2-HEA}][\text{P}]$ (▲), $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (●) e $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ (■). A região sombreada representa o intervalo de confiança de 95% no modelo RST (reta).

CAPÍTULO 8.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinadas as solubilidades de halocarbonetos em diversos solventes, na gama de temperaturas de 284 a 313 K e à pressão atmosférica, para os seguintes sistemas: (CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F, CH₃Cl e CH₃Br) / (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, benzeno, tolueno, m-xileno, mesitileno, fluorbenzeno, clorobenzeno e bromobenzeno) e (CHF₃, CH₂F₂, CH₃F) / (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio ([C₂mim] [NTf₂]), pentanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio ([m-2-HEA] [P]), propanoato de metil-2-hidroxi-etilamónio ([m-2-HEA] [Pr]), bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfónio ([P_{6,6,6,14}] [NTf₂]), cloreto de trihexiltetradecilfosfónio ([P_{6,6,6,14}] [Cl]), metilsulfato de tributimetilfosfónio ([P_{4,4,4,1}] [C₁SO₄]) e dietilfosfato de tributiletilfosfónio ([P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄])). Os valores das solubilidades obtidos apresentam uma exatidão da ordem de 0.6%.

A partir dos valores das solubilidades experimentais foram determinadas as propriedades termodinâmicas da dissolução de gases em líquidos, a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs. Para todos os sistemas G/L estudados, verificou-se que a energia livre de Gibbs é

positiva, o que significa que o processo de solubilização é não espontâneo, nas condições a que a experiência é realizada.

A solubilidade dos halocarbonetos aumenta com o aumento da cadeia carbonada dos álcoois. Este comportamento está relacionado com as ligações de hidrogénio entre as moléculas do álcool, uma vez que os solventes com forte tendência de associação dissolvem menos o mesmo gás do que aqueles que têm uma tendência mais fraca para a formação de ligações de hidrogénio. A solubilidade do CH_3F , CH_2F_2 e CHF_3 em álcoois aumenta à medida que o número de átomos de flúor do HFC aumenta, sendo este facto consequência da presença do(s) átomo(s) de flúor exercerem uma forte atração sobre os eletrões no carbono da molécula do soluto, o que faz com que o(s) hidrogénio(s) fiquem mais disponíveis para coordenação com o átomo dador da molécula do solvente. O tetrafluormetano é uma molécula bastante estável que não consegue romper ligações de hidrogénio, por isso a solubilidade do CF_4 nos álcoois é menor que a dos HFCs nos mesmos solventes.

A solubilidade do CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br nos solventes estudados (álcoois e solventes aromáticos) aumenta com o tamanho do halogéneo (do flúor para o bromo), devido ao aumento da acidez dos haletos de metilo pela ordem, CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br , o que faz diminuir a energia de ligação C — H. Como consequência os hidrogénios ficam mais disponíveis para interagir com moléculas nucleofílicas.

Os grupos metilo no anel benzénico dos solventes aromáticos aumentam o carácter dador de eletrões (bases de Lewis) dos compostos aromáticos. Verificando-se que os HFCs com maiores momentos dipolares apresentam maiores solubilidades nestes solventes. Estas duas últimas características sugerem que as interações dos HFCs com os compostos aromáticos são do tipo ácido-base de Lewis, onde o efeito químico resultante é a formação de um complexo por transferência de carga. Para a molécula não polar, CF_4 , a solubilidade nos solventes aromáticos é mais baixa em comparação com os outros gases polares.

A solubilidade dos hidrofluorcarbonetos nos halobenzenos aumenta à medida que o tamanho do halogéneo no anel benzénico diminui, devido ao efeito de ressonância entre o halogéneo e o anel benzénico. Sendo este efeito maior nos halobenzenos que contêm halogéneos mais eletronegativos.

A solubilidade do clorometano e do bromometano nos halobenzenos aumenta com o tamanho do halogénio do anel benzénico, sendo este aumento da solubilidade consequência

de maiores forças de dispersão de London devido ao aumento da polarizabilidade tanto do soluto como do solvente.

O estudo dos efeitos químicos na solubilidade dos hidrofluorcarbonetos em líquidos iónicos é uma tarefa difícil de efetuar, essencialmente devido à complexidade dos RTILs. Contudo, com o estudo efetuado neste trabalho concluiu-se que a solubilidade dos HFCs no conjunto dos líquidos iónicos ($[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$, $[C_2mim][NTf_2]$, $[m-2-HEA][P]$ e $[m-2-HEA][Pr]$) é maior no $[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$ e mais baixa nos RTILs com catiões de amónio. Sendo as diferenças nas solubilidades dos HFCs no $[C_2mim][NTf_2]$ e no $[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$ explicadas pelo tamanho do catião de cada RTIL, o qual aumenta o volume livre no RTIL. Enquanto os baixos valores da solubilidade dos HFCs nos RTILs com catiões de amónio pode ser explicada pela existência de uma maior associação dos RTILs $[m-2-HEA][Pr]$ e $[m-2-HEA][P]$, através de ligações de hidrogénio ($H\cdots O$) dos aniões propanoato e pentanoato com o catião metil-2-hidroxi-etilamónio ($[m-2-HEA]$).

Relativamente à solubilidade dos HFCs nos RTILs com catiões de fosfónio ($[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$, $[P_{6,6,6,14}][Cl]$, $[P_{4,4,4,1}][C_1SO_4]$, $[P_{4,4,4,2}][(C_2)_2PO_4]$), verifica-se que a solubilidade do CHF_3 e CH_2F_2 é maior no $[P_{4,4,4,2}][(C_2)_2PO_4]$, enquanto o CH_3F apresenta maiores solubilidades no $[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$. Concluindo-se que para os HFCs (CHF_3 e CH_2F_2) que têm hidrogénios mais acídicos, o anião do RTIL tem um maior efeito na solubilidade comparativamente ao catião. Para o caso do CH_3F (em que os hidrogénios são menos acídicos) a solubilidade aumenta com o tamanho do RTIL, ou seja o efeito maior na solubilidade deste HFC é o volume livre do RTIL.

Neste estudo foram obtidas duas correlações para a estimar a solubilidade do CF_4 e dos HFCs em álcoois à temperatura de 298 K e à pressão de 1 atm. A primeira refere-se à solubilidade do CF_4 nos álcoois em função do número aceitador de Gutmann. A segunda correlação usada para a solubilidade dos HFCs (CHF_3 , CH_2F_2 , e CH_3F) nos álcoois é função de dois descritores: um para o solvente, o número aceitador de Gutmann, e para o soluto, o momento dipolar reduzido. Ambas as correlações apresentaram um desvio médio absoluto da ordem de 5%.

A modelização da solubilidade dos halocarbonetos em álcoois com a equação de estado Cubic-Plus-Association e em solventes aromáticos com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, ambas no modo preditivo, conduziram a resultados com desvios

apreciáveis. No entanto, com a utilização do parâmetro k_{ij} independente da temperatura, a qualidade da descrição das solubilidades melhorou significativamente. Para os sistemas (CH₃Cl e CH₃Br) / (solventes aromáticos) obtiveram-se melhores resultados com o parâmetro k_{ij} dependente da temperatura, enquanto para o sistema CHF₃ / álcoois o parâmetro de solvatação, β_{ij} , apresentou uma melhor descrição das solubilidades. Os desvios médios absolutos da solubilidade obtidos com a CPA e a SRK, foram aproximadamente 5% e 3% para os sistemas halocarbonetos / álcoois e halocarbonetos / (solventes aromáticos), respetivamente.

A modelização da solubilidade dos HFCs em RTILs foi efetuada através de dois modelos. O primeiro utiliza a equação de estado da CPA, enquanto o segundo refere-se a um modelo semi-empírico baseado na teoria das soluções regulares.

Na modelização com a CPA, os RTILs foram modelizados como compostos associados e como não-associados. De acordo com os resultados obtidos, a CPA consegue prever de um modo qualitativo a solubilidade relativa dos HFCs em quatro RTILs ([m-2-HEA] [Pr] < [m-2-HEA] [P] < [C₂mim] [NTf₂] < [P_{6,6,6,14}] [NTf₂]). Nesta modelização também se conclui que não existe uma clara vantagem em considerar os líquidos iónicos como compostos associados, quer na descrição da sua densidade, quer na modelização da solubilidade dos HFCs nestes RTILs.

Em relação ao conjunto formado pelos sistemas HFCs / ([P_{6,6,6,14}] [Cl], [P_{4,4,4,1}] [C₁SO₄] e [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄]), o modelo da CPA apresenta falhas na previsão qualitativa na solubilidades dos HFCs. No entanto, o modelo no modo correlativo, *i. e.*, com parâmetros k_{ij} ou β_{ij} , fornece uma boa descrição da solubilidade com o esquema de associação de *dois-sites* para os RTILs. O parâmetro de interação binária k_{ij} independente da temperatura, revelou ser suficiente para descrever todos os sistemas, à exceção do sistema CHF₃ / (RTIL com catiões de fosfónio), onde o parâmetro de solvatação β_{ij} deve ser tido em linha de conta. O desvio médio da solubilidade obtido com a CPA para os sistemas HFCs / (RTIL com catiões de fosfónio) foi de 3%.

A teoria das soluções regulares serviu de base para o desenvolvimento de um modelo semi-empírico ajustado aos valores experimentais. Este modelo foi usado para os sistemas HFCs / ([C₂mim] [NTf₂], [m-2-HEA] [P], [m-2-HEA] [Pr] e [P_{6,6,6,14}] [NTf₂]). Os resultados mostram falhas na descrição da influência da temperatura na solubilidade. No entanto, a uma

temperatura de referência (288 K) o modelo descreve corretamente as solubilidades relativas nos sistemas HFCs / RTILs. Com o objetivo de melhorar este modelo, foi introduzido um termo combinatório semelhante à equação de Margules, de modo a ter em consideração os efeitos entrópicos. Os resultados obtidos apresentaram uma melhor descrição quantitativa da solubilidade, com um AAD (%) de 5%.

O modelo semi-empírico anterior baseado na RST não descreve corretamente a solubilidade relativa dos RTILs, [P_{6,6,6,14}] [Cl], [P_{4,4,4,1}] [C₁SO₄] e [P_{4,4,4,2}][(C₂)₂PO₄]. Pelo que foi desenvolvido um novo modelo que correlaciona a solubilidade do HFC em função do volume molar do RTIL à temperatura de 298 K, englobando neste caso todos os RTILs estudados neste trabalho Este modelo demonstrou ser uma correlação consistente com o aumento da solubilidade observada em função do aumento do volume livre dos RTILs.

.

REFERÊNCIAS

- Abraham, M.H.; Andonian-Haftran, J.; Whiting, G.S.; Leo, A.; Taft, R.S.J. (1994). *Hydrogen bonding. Part 34. The factors that influence the solubility of gases and vapours in water at 298 K, and a new method for its determination.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2: 1777-1791.
- Abrams, D. S.; Prausnitz, J.M. (1975). *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.* AIChE J. 21: 116-128.
- Alkota I, Maluendes, S. (1995). *Theoretical Study of CH...O Hydrogen Bonds in H₂O-CH₃F, H₂O-CH₂F₂, and H₂O-CHF₃.* J. Phys. Chem. 99: 6457-6460.
- Álvarez, V.H; Dosil, N.; Gonzalez-Cabaleiro, R.; Mattedi, S.; Martin-Pastor, M.; Iglesias, M.; Navaza, J.M. (2010). *Bronsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties.* J. Chem. Eng. Data 55: 625–632.
- Araújo, J.M.M.; Pereiro, A.B.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Marrucho, I.M. (2013). *Hydrogen-Bonding and the Dissolution Mechanism of Uracil in an Acetate Ionic Liquid: New Insights from NMR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations.* J. Phys. Chem. B, 117: 4109–4120
- Archer, G; Hildebrand, J.H. (1963). *The Solubility and Entropy of Solution of Carbon Tetrafluoride and Sulfur Hexafluoride in Nonpolar Solvents.* J. Phys. Chem. 67: 1830-1833.

- Banaszak, M.; Chiew, Y.C.; O'Lenick, R., Radosz, M. (1994). *Thermodynamic perturbation theory: Lennard-Jones chains*. J. Chem. Phys.100: 3803-3810.
- Battino, R.; Clever, H.L. (1966). *The solubility of gases in Liquids*. Chem. Rev. 66: 395-463.
- Battino, R.; Seybold, P.G. (2007). *Solubility Correlations. Part 1. Simultaneous Fitting of Both Solute and Solvent Properties*. Chemistry & Biodiversity, 4: 2547–2554.
- Ben Naim, A.; Baer, S. (1963). *Method for measuring solubilities of slightly soluble gases in liquids*. Trans. Faraday Soc. 59: 2735-2738.
- Ben Naim, A. (1980) – “*Hydrophobic Interactions*”, Plenum Press, New York.
- Ben Naim, A.; Marcus, Y. (1984). *Solvation Thermodynamics of Nonionic Solutes*, J. Chem. Phys. 81: 2016-2017.
- Benson, B.B.; Krause Jr., D.; Peterson, M.A. (1979). *The solubility and isotopic fractionation of gases in dilute aqueous solution. 1. Oxygen*. J. Solution Chem. 8: 655-690.
- Benson, B.B; Parker, P.D.M. (1961). *Relations among the solubilities of nitrogen, argon and oxygen in distilled water and sea water*. J. Phys. Chem. 65: 1489–1496.
- Bo, S.; Battino, R.; Andamp; Wilhelm, E. (1993). *Solubility of gases in liquids. 19. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CH₄, CF₄ and SF₆ in normal 1-alkanols n-C₁H₂1+1OH (1 ≤ l ≤ 11) at 298.15 K*. J. Chem. Eng. Data 38: 611-616.
- Bredas, J.L.; Street, G.B. (1988). *Theoretical studies of the structure of the benzene-hydrogen fluoride complex*. J. Am. Chem. Soc. 110: 7001-7005.
- Brown, H.C.; Brady, J.D. (1952). *Solubility of Hydrogen Chloride at Low Temperatures. A Measure of the Basic Properties of Aromatic Nuclei; π- and σ-Complexes and Their Role in Aromatic Substitution*1,2. J. Am. Chem. Soc. 74: 3570-3582.
- Byrne, J.F.; Battino, R.; Wilhelm, E. (1975). *The solubility of gases in liquids 8. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, CO₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in o-, m-, and p-xylene at 283 to 313 K*. J. Chem. Thermodyn. 7: 515-522.
- Campanell, F.C; Battino, R.; Seybold, P.G. (2010). *On the Role of Solute Polarizability in Determining the Solubilities of Gases in Liquids*. J. Chem. Eng. Data 55: 37-40.
- Camper, D.; Scovazzo, P.; Koval, C.; Noble, R. (2004). *Gas Solubilities in Room-Temperature Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 43: 3049–3054.
- Camper, D.; Becker, C.; Koval, C.; Noble, R. (2005). *Low pressure hydrocarbon solubility in room temperature ionic liquids containing imidazolium rings interpreted using regular solution theory*. Ind. Eng. Chem. Res.44: 1928–1933.
- Carnahan, N.F.; Starling, K.E. (1972). *Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids*. AIChE J. 18: 1184–1189.

- Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M. (1990). *New reference equation of state for associating liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 29: 1709-1721.
- Chapman, W.G.; Jog, P.K. (1999). *Application of Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory to Dipolar Hard Sphere Chains*. Mol. Phys. 97: 307-319.
- Cheney, B.V.; Schulz, M.W.; Cheney, J.; Richards, W.G. (1988). *Hydrogen-bonded complexes involving benzene as an hydrogen acceptor*. J. Am. Chem. Soc. 110: 4195-4198.
- Clever, H.L.; Battino, R.; Jaseiskis, B.; Yampol'skii, Y.P.; Scharlin, P.; Young, C.L. (2005). *IUPAC-NIST Solubility Data Series. 80. Gaseous Fluorides of Boron, Nitrogen, Sulfur, Carbon, and Silicon and Solid Xenon Fluorides in all Solvents*. J. Phys. Chem. Ref. Data 34: 201-438.
- Cook, M. W.; Hanson, D.N. (1957). *Accurate measurements of gas solubility*. Rev. Sci. Instrum. 28: 370-374.
- Couling, V.W.; Graham, C. (1998). *Second Kerr effect virial coefficients of polar molecules with linear and lower symmetry*. Mol. Phys. 93: 31-47.
- Deive, F. J.; Rivas, M. A.; Rodríguez, A. (2013). *Study of thermodynamic and transport properties of phosphonium-based ionic liquids*. J. Chem. Thermodyn. 62: 98-103.
- Demyanovich, R.J.; Lynn, S. (1991). *Prediction of infinite dilution activity coefficients of sulfur dioxide in organic solvents*. J. Solution Chem. 20: 693-701.
- Derawi, S.O.; Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Stenby, E.H. (2003). *Extension of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Glycol-Water Cross-Association Systems*. Ind. Eng. Chem. Res. 42:1470-1477.
- Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), Database. (1998). AIChE, New York.
- Dong, L.; Zheng, D.; Sun, G.; Wu, X. (2011). *Vapor-Liquid Equilibrium Measurements of Difluoromethane + [Emim]OTf, Difluoromethane + [Bmim]OTf, Difluoroethane + [Emim]OTf, and Difluoroethane + [Bmim]OTf Systems*. J. Chem. Eng. Data 56: 3663-3668.
- Dymond H., J.; Hildebrand, J.H. (1967). *Apparatus for Accurate, Rapid Determinations of Solubility of Gases in Liquids*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 6: 130-131.
- Dymond, H.; Smith, E.B. (1980) - "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Clarendon, Oxford
- Esperança, J.M.S.S.; Guedes, H.J.R.; Blesic, M.; Rebelo, L.P.N. (2006). *Densities and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids. 3. Phosphonium-Based Ionic Liquids over an Extended Pressure Range*. J. Chem. Eng. Data 51: 237-242.
- Evans, F.; Battino, R. (1971). *The solubility of gases in liquids 3. The solubilities of gases in hexafluorobenzene and in benzene*. J. Chem. Thermodyn. 3: 753-760.

- Field, R.L.; Wilhelm, E.; Battino, R. (1974). *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*. J. Chem. Thermodyn. 6: 237-243.
- Finotello, A.; Bara, J. E.; Narayan, S.; Camper, D.; Noble, R. D. (2008a). *Ideal gas solubilities and solubility selectivities in a binary mixture of room-temperature ionic liquids*. J. Phys. Chem. B. 112: 2335–2339.
- Finotello, A.; Bara, J. E.; Camper, D.; Noble, R. D. (2008b) *Room Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence on Gas Solubility Selectivity*. Ind. Eng. Chem. Res. 47: 3453–3459.
- Fogg, P.G.T.; Gerrard, W. (1991) – “*Solubilities of Gases in Liquids*”. John Wiley & Sons, Chichester.
- Folas, G. K., Ph.D. thesis. (2006). Technical University of Denmark, Copenhagen. 5–6.
- Folas, G. K.; Gabrielsen, J.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M. (2005). *Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state to cross-associating systems*. Ind. Eng. Chem. Res. 44 : 3823–3833.
- Fonseca, I.M.A.; Almeida, J.P.B.; Fachada, H.C. (2007). *Automated apparatus for gas solubility measurements*. J. Chem. Thermodyn. 39: 1407-1411.
- Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M. (1975). *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*. AIChE J. 21: 1086-1099.
- Freire, M.G.; Neves, C.M.S.S.; Shimizu, K.; Bernardes, C.E.S.; Marrucho, I.M.; Coutinho, J.A.P.; Lopes, J.N. C.; Rebelo, L.P.N. (2010). *Mutual Solubility of Water and Structural/Positional Isomers of N-Alkylpyridinium-Based Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B 114: 15925–15934.
- Gallardo, M.A.; López, M.C.; Urieta, J.S.; Gutierrez Losa, C. (1990). *Solubility of nonpolar gases in 2,6-dimethylcyclohexanone*. Can. J. Chem. 68: 435-439.
- Gallardo, M.A.; Melendo, J.S.; Urieta, J.S.; Gutierrez Losa, C. (1987). *Solubility of non-polar gases in cyclohexanone between 273.15 and 303.15 K at 101.32 kPa partial pressure of gas*. Can. J. Chem. 65: 2198-2202.
- Gallardo, M.A.; Urieta, J.S.; Gutierrez Losa, C. (1983). *Solubility of non-polar gases in 1,4-dioxane, at 285.15 to 303.15 K*. J. Chem. Phys. 80: 621-625.
- Gani, R.; Muro-Sune, N.; Sales-Cruz, M.; Leibovici, C.; O’Connell, J.P. (2006). *Mathematical and numerical analysis of classes of property models*. Fluid Phase Equilib. 250: 1–32.
- Geller, F.B.; Battino, R.; Wilhelm, E. (1976). *The solubility of gases in liquids* 9. *Solubility of He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in some dimethylcyclohexanes at 298 to 313 K*. J. Chem. Thermodyn. 8: 197-202.

- Gibanel, F.; López, M.C.; Royo, F.M.; Rodríguez, V.; Urieta, J.S. (1994). *Solubility of nonpolar gases in tetrahydropyran at 0 to 30°C and 101.33 kPa partial pressure of gas*. J. Solution Chem. 23: 1247-1256.
- Gibanel, F.; López, M.C.; Royo, F.M.; Pardo, J.; Urieta, J.S. (1993a). *Solubility of 13 non-polar gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, D₂, N₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CF₄ and SF₆) in 2-methyltetrahydrofuran at 273.15 to 303.15 K and 101.33 kPa partial pressure of gas*. Fluid Phase Equilib. 87: 285-294.
- Gibanel, F.; López, M.C.; Royo, F.M.; Santafé, J.; Urieta, J.S. (1993b). *Solubility of nonpolar gases in tetrahydrofuran at 0 to 30°C and 101.33 kPa partial pressure of gas*. J. Solution Chem. 22: 211-217.
- Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P.J.; Mills, S.J.; Jackson, G.; Burgess, A.N. (1997). *Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys. 106: 4168-4186.
- Gonzalez, J. A.; Martinez, J. M. F.; de la Fuente, I. G.; Cobos, J. C. (1996). *DISQUAC characterization of the carbonyl-oxygen interactions in binary liquid organic mixtures containing linear molecules: Ketones and a monoether, diether, or triether*. Can. J. Chem-Rev. Can. Chim. 74 :1815-1823.
- Gray, C.G.; Gubbins, K.E. (1984) – “*Theory of Molecular Fluids: Volume I Fundamentals*”. Oxford University Press, New York.
- Gutmann, V. (1978) – “*The Donor–Acceptor Approach to Molecular Interactions*”, Plenum Press, New York.
- Hayduk, W.; Laudie, H. (1973). *Solubilities of gases in water and other associated solvents*. Solubilities of gases in water and other associated solvents. AIChE J. 19: 1233–1238.
- Hefter, G.T.; Tomkins, R.P.T. (2003) – “*The experimental Determination of Solubilities*”. John Wiley and Sons, West Sussex, England.
- Heintz, A. (2005). *Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review*. J. Chem. Thermodyn. 37: 525–535.
- Hemptinne, J.C.; Mougín, P.; Barreau, A.; Ruffine, L.; Tamouza, S.; Inchekel, R. (2006). *Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics – Based Equations of State*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 61: 363-386.
- Hesse, P.J.; Battino, R.; Scharlin, P.; Wilhelm, E. (1999). *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*. J. Chem. Thermodyn. 31: 1175-1181.
- Hildebrand, J.H.; Scott, R.L. (1962) – “*Regular Solutions*”. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

- Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M.; Scott, R. L. (1970) – “*Regular and related solutions: the solubility of gases, liquids, and solids*”. Van Nostrand Reinhold Co., New York, USA.
- Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. (1999). *Ionic Liquids*. Clean Products and Processes 1: 223–236.
- Huang, E S.; Radosz, M. (1990). *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules*. Ind. Eng. Chem. Res. 29: 2284-2294.
- Huang, S. H.; Radosz, M. (1993). *Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules - Extension to Fluid Mixtures*. Ind. Eng. Chem. Res. 32: 762-762.
- Iglesia, O.; Mainar, A.M.; Pardo, J.; Urieta, J.S. (2003). *Solubilities of Nonpolar Gases in Triethylene Glycol Dimethyl Ether, Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether, Dimethyl Carbonate, and Diethyl Carbonate at 298.15 K and 101.33 kPa Partial Pressure of Gas*. J. Chem. Eng. Data 48: 657-661.
- Kapustinshii, A.F. (1956). *Lattice energy of ionic crystals*. Q. Rev. Chem. Soc.10: 283-294.
- Kirsch, P. (2004). – “*Modern fluoroorganic chemistry: synthesis, reactivity, applications*”. Wiley-VCH.
- Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.C.; Yakoumis, I.V.; Tassios. D.P. (1996). *An Equation of State for Associating Fluids*. Ind. Eng. Chem. Res. 35: 4310-4318.
- Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E.H. (2006a). *Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Association and Multicomponent Systems*. Ind. Eng. Chem. Res. 45: 4869-4878.
- Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M.L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E.H. (2006b). *Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems*. Ind. Eng. Chem. Res. 45: 4855-4868.
- Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Meijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T. (1999). *Multicomponent phase equilibrium calculations for water–methanol–alkane mixtures* Fluid Phase Equilib. 158: 201–209.
- Kumelan, J.; Perez-Salado Kamps, A; Tuma, D.; Yokozeki, A.; Shiflett, M.B.; Maurer. G. (2008). *Solubility of Tetrafluoromethane in the Ionic Liquid [hmim][Tf₂N]*. J. Phys. Chem. B 112: 3040–3047.
- Lei, Z.; Ohya, H.; Sato, Y.; Inomata, H.; Smith Jr, R. L. (2007). *Solubility, swelling degree and crystallinity of carbon dioxide-polypropylene system*. J. Supercrit. Fluids. 40: 452-461.
- Lei, Z.; Dai, C.; Chen, B. (2014). *Gas Solubility in Ionic Liquids*. Chem. Rev. 114: 1289–1326.

- Lewis, G.N.; Randall, M. (1923) – “*Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*”. McGraw-Hill, New York.
- Lopez, M.C.; Gallardo, M.A.; Urieta, J.S.; Gutierrez Losa, C. (1987). *Solubility of nonpolar gases in halogenated compounds. 1. Solubility of hydrogen, deuterium, nitrogen, oxygen, methane, ethylene, ethane, carbon tetrafluoride, sulfur hexafluoride and carbon dioxide in chlorocyclohexane at 263.15-303.15 K and 101.32 kPa of partial pressure of gas*. J. Chem. Eng. Data 32:472-474.
- Maia, F. M.; Tsivintzelis, I.; Rodriguez, O.; Macedo, E. A.; Kontogeorgis, G. M. (2012). *Equation of state modelling of systems with ionic liquids: Literature review and application with the Cubic Plus Association (CPA) model*. Fluid Phase Equilib. 332: 128–143.
- Mainar, A.M.; Pardo, J.; García, J.I.; Royo, F.M.; Urieta, J.S. (1998). *Solubility of gases in fluoroorganic alcohols, Part I. Solubilities of several non-polar gases in 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol at 298.15 K and 101.33 kPa*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94: 3595-3599.
- Mainar, A.M.; Pardo, J.; Royo, F.M.; López, M.C.; Urieta, J.S. (1996). *Solubility of nonpolar gases in 2,2,2-trifluoroethanol at 25°C and 101.33 kPa partial pressure of gas*. J. Solution Chem. 25: 589-595.
- Maksic, Z.B.; Vianello, R. (2007). *Physical origin of chemical phenomena: Interpretation of acidity, basicity, and hydrideaffinity by trichotomy paradigm*. Pure Appl. Chem. 79: 1003–1021.
- Majerza, I.; Natkaniec I. (2006). *Experimental and theoretical IR, R, and INS spectra of 2,2,4,4-tetramethyl-3-t-butyl-pentane-3-ol*. J. Mol. Struct. 788: 93–101.
- Manic, M. S.; Queimada, A. J.; Macedo, E. A.; Najdanovic-Visak, V. (2012). *High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and chloride*. J. Supercrit. Fluids 65: 1–10.
- Marcus, Y. (1998) – “*The Properties of Solvents*”. Wiley Series in Solution Chemistry, vol. 4.
- Markham, A.E.; Kobe, K.A. (1941). *The solubility of gases in liquids*. Chem. Rev. 28:519-588.
- Michelsen, M.L.; Hendriks, E.M. (2001). *Physical properties from association models*. Fluid Phase Equilib. 180: 165–174.
- Moganty, S.S; Baltus, R.E. (2010). *Regular Solution Theory for Low Pressure Carbon Dioxide Solubility in Room Temperature Ionic Liquids: Ionic Liquid Solubility Parameter from Activation Energy of Viscosity*. Ind. Eng. Chem. Res. 49: 5846-5853.
- Morrison, T.J.; Billett, F. (1948). *The measurement of gas solubilities*. J. Chem. Soc.: 2033-2035.

- Oliveira, M. B.; Coutinho, J. A. P.; Queimada, A. J. (2007). *Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS*. Fluid Phase Equilib. 258: 58-66.
- Oliveira, M. B.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Queimada, A. J. (2008). *Surface tension of chain molecules through a combination of the gradient theory with the CPA EoS*. Fluid Phase Equilib. 267: 83-91.
- O'Hagan, D. (2008). *Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond*. Chem. Soc. Rev.37:308-319.
- Pardo, J.; López, M.C.; Mayoral, J.A.; Royo, F.M.; Urieta, J.S. (1997). *Solubility of gases in butanols. III. Solubilities of non-polar gases in 2-butanol from 263.15 to 303.15 K at 101.33 kPa partial pressure of gas*. Fluid Phase Equilib. 134: 133-140.
- Pardo, J.; López, M. C.; Santafé, J; Royo, F.M.; Urieta, J.S. (1995). *Solubility of gases in butanols. I. Solubilities of nonpolar gases in 1-butanol from 263.15 to 303.15 K at 101.33 kPa partial pressure of gas*. Fluid Phase Equilib. 109: 29-37.
- Peng, D.Y.; Robinson, D.B. (1976). *A New Two-Constant Equation of State*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 15: 59-64.
- Pereiro, A. B.; Araújo, J. M. M.; Oliveira, F. S.; Esperança, J. M. S. S.; Canongia Lopes, J. N.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. (2012). *Solubility of Inorganic Salts in Pure Ionic Liquids*. J. Chem. Thermodyn. 55: 29-36.
- Pierotti, R.A. (1976). *A Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions*. Chem. Rev. 76: 717-726.
- Pison, L.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Pádua, A.A.H.; Gomes, M.F.C. (2008). *Interactions of Fluorinated Gases with Ionic Liquids: Solubility of CF₄, C₂F₆, and C₃F₈ in Trihexyltetradecylphosphonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide*. J. Phys. Chem. B 112: 12394-12400.
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. (1999) – “*Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*”. 3rd Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. (1986) – “*Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*”. Second Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Renon, H.; Prausnitz, J.M. (1968). *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixture*. AIChE J. 14: 135-144.
- Rettich, T.R; Battino, R.; Wilhelm, E. (1984). *Henry's Law Coefficients for Nitrogen in Water at 5 to 50 °C*. J. Solution Chem. 13: 335-348.
- Rettich, T.R.; Handa, P.; Battino, R.; Wilhelm, E. (1981). *Solubility of gases in liquids. 13. High-precision determination of Henry's constants for methane and ethane in liquid water at 275 to 328 K*. J. Phys. Chem. 85: 3230-3237..

- Rowlinson, J.S. (1988) – “*J.D. van der Waals, On the Continuity of the Gaseous and the Liquid States, Studies in Statistical Mechanics XIV*”. J.L. Lebowitz, Editions, North Holland, Amsterdam.
- Sato, Y.; Fujiwara, K.; Takikawa, T.; Sumarno; Takishima, S.; Masuoka, H. (1999). *Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures*. Fluid Phase Equilib. 162: 261-276.
- Sato, Y.; Yurugi, M.; Yamabiki, T.; Takishima, S.; Masuoka, H. J. (2001). *Solubility of propylene in semicrystalline polypropylene*. J. Appl. Polym. Sci. 79: 1134–1143.
- Scovazzo, P.; Camper, D.; Kieft, J.; Poshusta, J.; Koval, C.; Noble, R. (2004). *Regular solution theory and CO₂ gas solubility in room-temperature ionic liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 43: 6855–6860.
- Sendroy Jr, J.; Dillon, R.T.; Van Slyke, D.D. (1932). *XIX. The Solubility and physical state of uncombined oxygen in blood*. J. Biol. Chem.: 597-632.
- Serra, M. (2002). *Solubilidade de Gases em Água e em Meios de Fermentação*. IST/UTL.
- Shiflett, M.B.; Harmer, M.A.; Junk, C.P.; Yokozeki, A. (2006). *Solubility and Diffusivity of Difluoromethane in Room-Temperature Ionic Liquids*. J. Chem. Eng. Data 51: 483-495.
- Shiflett, M.B.; Yokozeki, A. (2006a). *Solubility and Diffusivity of Hydrofluorocarbons in Room-Temperature Ionic Liquids*. AIChE J. 52: 1205-1219.
- Shiflett, M.B.; Yokozeki, A. (2006b). *Gaseous Absorption of Fluoromethane, Fluoroethane, and 1,1,2,2-Tetrafluoroethane in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate*. Ind. Eng. Chem. Res. 45:6375-6382.
- Shiflett, M.B.; Yokozeki, A. (2005). *Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄]*. Ind. Eng. Chem. Res. 44: 4453-4464.
- Silva, C.S.O; Fonseca, I.M.A; Lobo, L.Q. (1996). *Solubility of methyl fluoride in some alcohols*. Fluid Phase Equilib. 135: 137-144.
- Soave, G. (1972). *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci. 27: 1197-1203.
- Takamatsu, T. (1974). *The Application of the Regular Solution Theory to the Ion-pair Systems*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 47: 1287–1288.
- Takenouchi, M.; Kato R.; Nishiumi, H. (2001). *Henry's Law Constant Measurements of CCl₂F₂, CHClF₂, CH₂F₂, C₂ClF₅, C₂HF₅, CH₂FCF₃, and CH₃CHF₂ in Methanol, Ethanol, and 2-Propanol*. J. Chem. Eng. Data 46: 746-749.
- Taylor, J.R. (1997). – “*An Introduction to Error Analysis*”. Second Edition., University Science Books, Sausalito.

- Tavalera-Prieto, N. M.; Ferreira, A. G. M.; Simões, P. N.; Carvalho, P.J.; Mattedi; Coutinho, J. A. (2014). *Thermophysical characterization of N-methyl-2-hydroxyethylammonium carboxylate ionic liquids*. J. Chem. Thermodyn. 68: 221-234.
- Tominaga, T.; Battino, R.; Gorowara, H.K.; Dixon, R.D.; Wilhelm, E. (1986). *Solubility of gases in liquids. 17. The solubility of helium, neon, argon, krypton, hydrogen, nitrogen, oxygen, carbon monoxide, methane, carbon tetrafluoride, and sulfur hexafluoride in tetrachloromethane at 283 to 318 K*. J. Chem. Eng. Data 31: 175-180.
- Tsonopoulos, C. (1974). *An empirical correlation of second virial coefficients*. AIChE J. 20: 263-272.
- Tsonopoulos, C. (1975). *Second virial coefficients of polar haloalkanes*. AIChE J. 21: 827-829.
- Tsonopoulos, C. (1978). *Second virial coefficients of water pollutants*. AIChE J. 24: 1112-1115.
- Tumakaka, F.; Sadowski, G. (2004). *Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to polar systems*. Fluid Phase Equilib. 217: 233-239.
- Urata, S.; Tsuzuki, S.; Takada, A.; Mikami, M.; Uchamaru, T.; Sekiya, A. (2004). *Analysis of the intermolecular interactions between CH₃OCH₃, CF₃OCH₃, CF₃OCF₃, and CH₂F₂, CHF₃*. J. Comput. Chem. 25: 447-459.
- Valderrama, J. O.; Robles, P. A. (2007). *Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 1338-1344.
- Valderrama, J. O.; Sanga, W. W.; Lazzus, J. A. (2008). *Critical properties, normal boiling temperatures, and acentric factors of another 200 ionic liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 47: 1318-1330.
- Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. (1982) – “*Classical Thermodynamics of Non electrolyte Solutions*”. Mc Graw-Hill, Inc, USA.
- Vetere, A. (1992). *Again the Rackett equation*. Chem. Eng. J. 49: 27-33.
- Vetere, A. (2004). *The NRTL equation as a predictive tool for vapor-liquid equilibria*. Fluid Phase Equilib. 218: 33-39.
- Villiers, A.J.; Schwarz, C.E.; Burger, A.J. (2011). *Extension of the CPA equation of state with dipolar theories to improve vapour-liquid-equilibria predictions*. Fluid Phase Equilib. 312: 66-78.
- Voutsas, E. C.; Boulougouris, G. C.; Economou, I. G.; Tassios, D. P. (2000). *Water/hydrocarbon phase equilibria using the thermodynamic perturbation theory*. Ind. Eng. Chem. Res. 39: 797-804.
- Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. (1999). *Prediction of phase equilibria in water/alcohol/alkane systems*. Fluid Phase Equilib. 158: 151-163.

- Wasserscheid, P.; Welton, T. (2008) – “*Ionic Liquids in Synthesis*”, 2nd Edition, Wiley-VCH.
- Wertheim, M.S. (1986). *Fluids with Highly Directional Attractive Forces IV. Equilibrium Polymerization*. J. Stat. Phys. 42: 459–477.
- Wertheim, M.S. (1984a). *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics*. J. Stat. Phys. 35: 19–34.
- Wertheim, M.S. (1984b). *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. 2. Thermodynamic Perturbation-Theory and Integral-Equations*. J. Stat. Phys. 35: 35–47.
- Wilcock, P.J.; Battino, R.; Danforth, W.F.; Wilhelm, E. (1978). *Solubilities of gases in liquids II. The solubilities of He, Ne, Ar, Kr, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in n-octane 1-octanol, n-decane, and 1-decanol*. J. Chem. Thermodyn. 10: 817-822.
- Wilcock, R.G.; Battino, R.; Wilhelm, E. (1977). *The solubility of gases in liquids 10. The solubility of He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in cyclooctane at 289 to 313 K*. J. Chem. Thermodyn. 9: 111-115.
- Wilhelm, E; Battino, R. (1971). *The solubility of gases in liquids I. The solubility of a series of fluorine-containing gases in several non-polar solvents*. J. Chem. Thermodyn. 3: 379-392.
- Wilhelm, E; Battino, R. (1973). *Thermodynamics Functions of the Gases in Liquids at 25°C*. Chem. Rev. 73: 1-9.
- Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R.G. (1977). *Low-pressure solubility of gases in liquid water*. Chem. Rev. 77: 219-262.
- Wilhelm, E. (1985). *Precise methods for the determination of the solubility of gases in liquids*. Crit. Rev. Anal. Chem. 16: 129-175.
- Wilhelm, E. (1986). *Dilute solutions of gases in liquids*. Fluid Phase Equilib. 27: 233-261.
- Wilhelm, E. (1990). *Thermodynamics of solutions: selected aspects*. Thermochim. Acta 162: 43-67.
- Wilson, G.M. (1964). *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*. J. Am. Chem. Soc. 86: 127-130.
- Wu, J.; Prausnitz, J. M. (1998). *Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: An extended Peng-Robinson equation of state*. Ind. Eng. Chem. Res. 37: 1634–1643.
- Yaws, C. (1999) – “*Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals*”. McGraw-Hill.

Yokozeki, A. (2001). *Solubility of Refrigerants in Various Lubricants*. Int. J. Thermophys. 22: 1057–1071.

Yokozeki, A.; Shiflett, M.B. (2006). *Global phase behaviors of trifluoromethane in ionic liquid [bmim][PF₆]*. AIChE J. 52: 3952–3957.

Zellhoefer, G.F.; Copley, M.J.; Marvel, C.S. (1938). *Hydrogen Bonds Involving the C-H Link. The Solubility of Haloforms in Donor Solvents*. J. Am. Chem. Soc. 60: 1337–1343.

APÊNDICE A. PROPRIEDADES DOS HALOCARBONETOS E SOLVENTES

Tabela A-1. Propriedades físicas dos halocarbonetos, álcoois e solventes aromáticos

| Composto | CAS | Mm (g mol ⁻¹) | T _c (K) | P _c (bar) | V _c / (cm ³ mol ⁻¹) | Z _c | w | Ref |
|--------------------------------|----------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|----------------|-------|-----|
| Halocarbonetos | | | | | | | | |
| CF ₄ | 75-73-0 | 88.005 | 227.51 | 37.45 | 140.70 | 0.279 | 0.177 | 1 |
| CHF ₃ | 75-46-7 | 70.014 | 298.97 | 48.36 | 133.00 | 0.259 | 0.267 | 1 |
| CH ₂ F ₂ | 75-10-5 | 52.024 | 351.26 | 58.05 | 121.00 | 0.245 | 0.278 | 1 |
| CH ₃ F | 593-53-3 | 34.033 | 315.00 | 55.48 | 113.30 | 0.240 | 0.204 | 1 |
| CH ₃ Cl | 74-87-3 | 50.488 | 416.20 | 66.80 | 143.00 | 0.276 | 0.151 | 1 |
| CH ₃ Br | 74-83-9 | 94.939 | 464.00 | 69.29 | 152.00 | 0.321 | 0.191 | 2 |
| Álcoois | | | | | | | | |
| Metanol | 67-56-1 | 32.042 | 512.64 | 80.97 | 118.00 | 0.224 | 0.565 | 1 |
| Etanol | 64-17-5 | 46.060 | 513.92 | 61.48 | 167.00 | 0.240 | 0.649 | 1 |
| 1-Propanol | 71-23-8 | 60.096 | 536.78 | 51.75 | 219.00 | 0.254 | 0.629 | 1 |
| 1-Butanol | 71-36-3 | 74.123 | 563.05 | 44.23 | 275.00 | 0.260 | 0.590 | 1 |
| Solventes aromáticos | | | | | | | | |
| Benzeno | 71-43-2 | 78.114 | 562.05 | 48.95 | 256.00 | 0.268 | 0.210 | 1 |
| Tolueno | 108-88-3 | 92.141 | 591.75 | 41.08 | 316.00 | 0.264 | 0.264 | 1 |
| m-Xileno | 108-38-3 | 106.167 | 617.00 | 35.41 | 375.00 | 0.259 | 0.327 | 1 |
| Mesitileno | 108-67-8 | 120.194 | 637.30 | 31.27 | 430.00 | 0.252 | 0.399 | 1 |
| Fluorbenzeno | 462-06-6 | 96.100 | 559.20 | 44.60 | 462.00 | 0.263 | 0.248 | 2 |
| Clorobenzeno | 108-90-7 | 112.558 | 632.40 | 45.20 | 308.00 | 0.265 | 0.251 | 1 |
| Bromobenzeno | 108-86-1 | 157.010 | 670.15 | 45.19 | 324.00 | 0.263 | 0.251 | 2 |

Tabela A-2. Propriedades físicas dos RTILs

| Composto | CAS | Mm (g mol ⁻¹) | T _c (K) | P _c (bar) | Ref. |
|--|-------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|------|
| [C ₂ mim] [NTf ₂] | 174899-82-2 | 391.31 | 1244.9 | 32.60 | 3 |
| [m-2-HEA] [Pr] | | 149.19 | 738.08 | 30.04 | 3 |
| [m-2-HEA] [P] | | 177.24 | 782,49 | 25.00 | 3 |
| [P _{6,6,6,14}] [NTf ₂] | 460092-03-9 | 764.00 | 805.50 | 0.795 | 4 |
| [P _{6,6,6,14}] [Cl] | 258864-54-9 | 519.32 | 904.14 | 1.167 | 5 |
| [P _{4,4,4,1}] [C ₁ SO ₄] | 69056-62-8 | 328.46 | 991.14 | 2.169 | 5 |
| [P _{4,4,4,2}][(C ₂) ₂ PO ₄] | 20445-94-7 | 384.40 | 913.46 | 1.216 | 5 |

Tabela A-3 Parâmetros das equações da pressão de vapor dos halocarbonetos e solventes

| Composto | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | Equação | Ref. |
|--------------------------------|----------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|
| Halocarbonetos | | | | | | | |
| CF ₄ | 3.95894 | 510.5950 | 257.200 | | | <i>a</i> | <i>1</i> |
| CHF ₃ | 4.22140 | 707.3960 | 249.840 | | | <i>a</i> | <i>1</i> |
| CH ₂ F ₂ | 4.29712 | 833.1370 | 245.860 | | | <i>a</i> | <i>1</i> |
| CH ₃ F | 4.19421 | 734.2220 | 253.570 | | | <i>a</i> | <i>1</i> |
| CH ₃ Cl | 4.16533 | 920.8600 | 245.580 | | | <i>a</i> | <i>1</i> |
| CH ₃ Br | 72.586 | -4698.6 | -7.9966 | 1.1553E-5 | 2 | <i>c</i> | <i>2</i> |
| Álcoois | | | | | | | |
| Metanol | -8.63571 | 1.17982 | -2.4790 | -1.0240 | | <i>b</i> | <i>1</i> |
| Etanol | -8.68587 | 1.17831 | -4.8762 | 1.5880 | | <i>b</i> | <i>1</i> |
| 1-Propanol | -8.53706 | 1.96214 | -7.6918 | 2.9450 | | <i>b</i> | <i>1</i> |
| 1-Butanol | -8.40615 | 2.23010 | -8.2486 | -0.7110 | | <i>b</i> | <i>1</i> |
| Solventes aromáticos | | | | | | | |
| Benzeno | -7.01433 | 1.55256 | -1.8479 | -3.71300 | | <i>b</i> | <i>1</i> |
| Tolueno | -7.316 | 1.59425 | -1.93165 | -3.72220 | | <i>b</i> | <i>1</i> |
| m-Xileno | -7.67717 | 1.80240 | -2.47745 | -3.66068 | | <i>b</i> | <i>1</i> |
| Mesitileno | 88.697 | -8317.0 | -9.7330 | 5.3187E-6 | 2 | <i>c</i> | <i>2</i> |
| Fluorbenzeno | 51.915 | -5439.0 | -4.2896 | 8.7527E-18 | 6 | <i>c</i> | <i>2</i> |
| Clorobenzeno | 54.144 | -6244.4 | -4.5343 | 4.7030E-18 | 6 | <i>c</i> | <i>2</i> |
| Bromobenzeno | 63.749 | -7130.2 | -5.8790 | 5.2136E-18 | 6 | <i>c</i> | <i>2</i> |

$$^a \log_{10} P^v = A + \frac{B}{(T + C - 273.15)} \text{ (bar)}$$

$$^b \ln P^v = \ln(P_c) + \frac{T}{T_c} (A \times \tau + B \times \tau^{1.5} + C \times \tau^{2.5} + D \times \tau^5) \text{ (bar)}$$

$$\text{com } \tau = (1 - T/T_c)$$

$$^c \ln P^v = A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + D \times T^E \text{ (Pa)}$$

Os segundos coeficientes de virial para os halocarbonetos, álcoois, benzeno, tolueno, m-xileno e fluorbenzeno, são obtidos através da equação (A.1)

$$\frac{B}{V_c} = A_0 + A_1 \left(\frac{T_c}{T} \right) + A_2 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \quad (\text{A.1})$$

em que A_0 , A_1 e A_2 representam os parâmetros da função ajustada aos valores experimentais obtidos da literatura [6], com B e V_c em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

A Tabela A-4 apresenta os valores dos parâmetros A_0 , A_1 e A_2 para o cálculo do segundo coeficiente de virial definido pela equação (A.1).

Tabela A-4. Valores dos parâmetros A_0 , A_1 e A_2 da equação (A.1).

| Composto | A_0 | A_1 | A_2 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|
| CF ₄ | 0.4909 | -0.7010 | -1.0019 |
| CHF ₃ | 0.6174 | -0.7999 | -1.1474 |
| CH ₂ F ₂ | 1.8005 | -2.0939 | -1.4480 |
| CH ₃ F | -0.4587 | 1.7459 | -2.8644 |
| CH ₃ Cl | 0.6657 | -0.5871 | -1.3815 |
| CH ₃ Br | -14.447 | 21.357 | -9.1428 |
| Metanol | -125.77 | 189.77 | -73739 |
| Etanol | -809.75 | 1109.4 | -383.58 |
| 1-Propanol | -33.858 | 54.549 | -23.647 |
| 1-Butanol | 17.898 | -20.575 | 3.775 |
| Benzeno | -1.8308 | 3.4768 | -2.953 |
| Tolueno | -7.5660 | 11.786 | -6.1472 |
| m-Xileno | -8.2285 | 15.141 | -8.2643 |
| Fluorbenzeno | -0.6965 | 1.6877 | -1.7531 |

Os coeficientes de virial B_{11} para os solventes, mesitileno, clorobenzeno e bromobenzeno são estimados pela correlação devida a Tsonopoulos [7 - 9], truncada a partir do segundo termo.

$$\frac{B_{ii}P_c}{RT_c} = B^0(T_r) + wB^1(T_r) \quad (\text{A.2})$$

$$B^0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (\text{A.3})$$

$$B^1(T_r) = 0.0637 - \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (\text{A.4})$$

O segundo coeficiente do virial cruzado B_{ij} , é dado pelas mesmas equações de Tsonopoulos para B , no entanto, com as propriedades críticas da mistura:

$$T_{c_{12}} = \sqrt{T_{c_1} \times T_{c_2}} ; \quad Z_{c_{12}} = (Z_{c_1} + Z_{c_2})/2 ; \quad w_{12} = (w_1 + w_2)/2$$

$$V_{c_{12}} = \left(\left(\sqrt[3]{V_{c_1}} + \sqrt[3]{V_{c_2}} \right) / 2 \right)^3 \quad P_{c_{12}} = Z_{c_{12}} RT_{c_{12}} / V_{c_{12}}$$

**APÊNDICE B. VALORES EXPERIMENTAIS PARA O CÁLCULO
DA SOLUBILIDADE DOS HFCs EM TOLUENO E
EM [C₂MIM][NTF₂]**

Tabela B-1. Valores experimentais para o cálculo da solubilidade dos HFCs em tolueno. Temperatura experimental ($T \pm 0.01$ K); pressão ($P \pm 10$ Pa); massa de solução ($m_s \pm 10^{-4}$ g), números de passos (n_p) e volume de gás dissolvido ($\Delta V \pm 0.02$ cm³).

| HFC | T / K | P / Pa | m_s / g | n_p | V / m^3 |
|--------------------------------|---------|----------|-----------|--------|-------------|
| CHF ₃ | 288.23 | 102920 | 8.4138 | 239283 | 1.80663E-05 |
| | 290.71 | 98650 | 7.8827 | 209289 | 1.58017E-05 |
| | 293.51 | 96440 | 5.3813 | 140685 | 1.06220E-05 |
| | 295.75 | 104420 | 7.3559 | 183470 | 1.38523E-05 |
| | 298.20 | 97810 | 9.5616 | 235360 | 1.77701E-05 |
| | 300.66 | 106330 | 9.5793 | 231090 | 1.74477E-05 |
| | 303.25 | 97030 | 10.9760 | 259414 | 1.95862E-05 |
| | 305.67 | 102560 | 10.8129 | 245984 | 1.85723E-05 |
| | 308.21 | 101090 | 10.3761 | 226449 | 1.70973E-05 |
| CH ₂ F ₂ | 288.11 | 100220 | 7.9720 | 493098 | 3.72298E-05 |
| | 290.71 | 104090 | 7.6155 | 471222 | 3.55782E-05 |
| | 293.36 | 94930 | 10.3015 | 721035 | 5.44395E-05 |
| | 295.65 | 101120 | 6.5455 | 285959 | 2.15904E-05 |
| | 298.21 | 102270 | 7.0165 | 284259 | 2.14621E-05 |
| | 300.71 | 100220 | 6.5385 | 363336 | 2.74326E-05 |
| | 303.26 | 102370 | 6.0678 | 315415 | 2.38144E-05 |
| | 305.73 | 99600 | 7.0516 | 376467 | 2.8424E-05 |
| | 308.25 | 105750 | 7.2217 | 425214 | 3.21045E-05 |
| CH ₃ F | 288.20 | 99600 | 5.6151 | 350651 | 2.64748E-05 |
| | 290.70 | 100500 | 6.7930 | 418042 | 3.1563E-05 |
| | 293.21 | 98530 | 7.2727 | 439104 | 3.31532E-05 |
| | 295.74 | 101260 | 7.6852 | 476357 | 3.59659E-05 |
| | 298.15 | 100140 | 7.7441 | 444138 | 3.35333E-05 |
| | 300.71 | 100820 | 6.9078 | 385438 | 2.91013E-05 |
| | 303.13 | 97810 | 8.0270 | 431957 | 3.26136E-05 |
| | 305.65 | 98430 | 7.6954 | 404284 | 3.05242E-05 |
| | 308.23 | 99440 | 8.6614 | 433898 | 3.27601E-05 |

Tabela B-2. Valores experimentais para a solubilidade dos HFCs em [C₂mim][NTf₂]. Temperatura experimental ($T \pm 0.01$ K); pressão ($P \pm 10$ Pa); massa de solução ($m_s \pm 10^{-4}$ g), números de passos (n_p) e volume de gás dissolvido ($\Delta V \pm 0.02$ cm³).

| HFC | T / K | P / Pa | m_s / g | n_p | V / m^3 |
|--------------------------------|----------------|-----------------|------------------|--------|------------------|
| CHF ₃ | 288.13 | 100650 | 6.2421 | 186346 | 1.40695E-05 |
| | 293.23 | 106590 | 5.9119 | 163571 | 1.23499E-05 |
| | 298.16 | 98970 | 5.8482 | 150625 | 1.13725E-05 |
| | 303.17 | 102800 | 9.1252 | 213974 | 1.61554E-05 |
| | 308.17 | 103280 | 9.1170 | 197368 | 1.49017E-05 |
| CH ₂ F ₂ | 288.11 | 102800 | 4.9683 | 486219 | 3.67105E-05 |
| | 293.56 | 102030 | 5.5884 | 480502 | 3.62788E-05 |
| | 298.33 | 102800 | 5.8036 | 458206 | 3.45954E-05 |
| | 303.27 | 104470 | 5.5335 | 480502 | 3.62788E-05 |
| | 308.19 | 104430 | 5.6106 | 351138 | 2.65116E-05 |
| CH ₃ F | 288.15 | 105120 | 8.1313 | 374403 | 2.82681E-05 |
| | 293.43 | 103670 | 7.3057 | 293434 | 2.21548E-05 |
| | 298.19 | 104930 | 8.698 | 332901 | 2.51347E-05 |
| | 303.17 | 101280 | 8.8502 | 308243 | 2.32729E-05 |
| | 308.19 | 107630 | 8.7454 | 289328 | 2.18448E-05 |

APÊNDICE C. CORRELAÇÕES PARA A DENSIDADE MÁSSICA DOS RTILs VERSUS TEMPERATURA.

Na Tabela C-1 são apresentados os valores dos parâmetros d_a e d_b da equação (C-1) ajustados por regressão linear aos valores experimentais da densidade mássica obtidos da literatura. As Figuras C-1 – C-4 representam os valores da densidade mássica experimentais e os calculados pela equação (C-1) para os RTILs em função da temperatura.

$$\rho_m = d_a + d_b T \quad (\text{C-1})$$

Tabela C-1. Parâmetros da equação (C-1) obtidos por regressão linear dos valores experimentais da literatura [10 – 20] à pressão de 1 atm.

| Solvente | $d_a / (\text{kg m}^{-3})$ | $10^3 d_b / (\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1})$ | T / K |
|---|----------------------------|---|------------------|
| [C ₂ mim][NTf ₂] | 1815.82 | -999.8 | [278.15; 391.29] |
| [P _{6.6.6.14}][NTf ₂] | 1229.80 | -600.2 | [298.10; 333.10] |
| [m-2-HEA][Pr] | 1260.65 | -653.0 | [298.15; 358.15] |
| [m-2-HEA][P] | 1200.05 | -640.2 | [298.15; 358.15] |

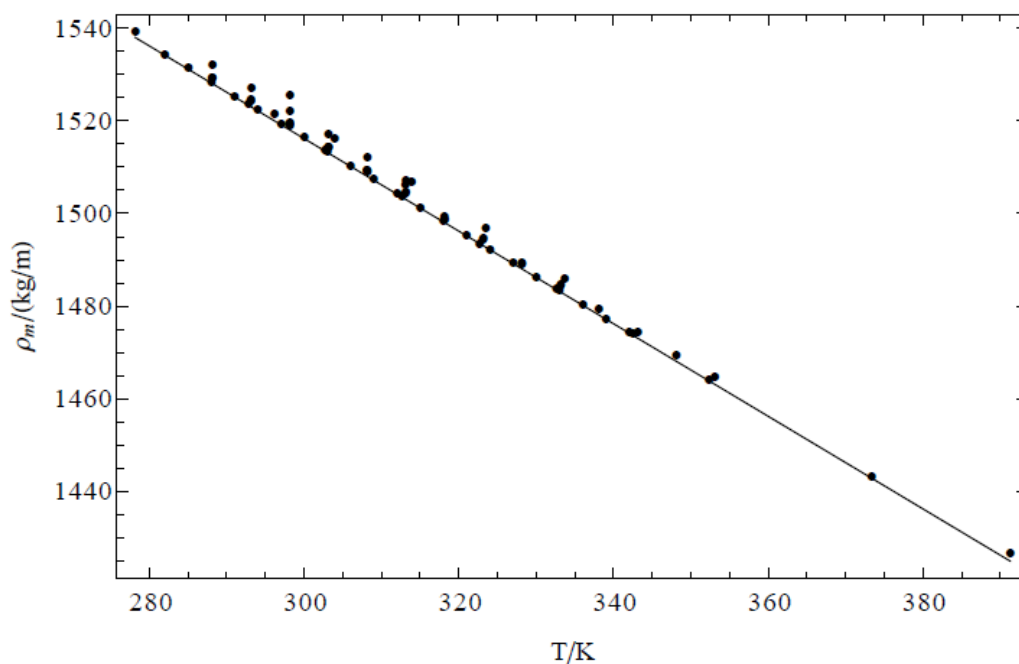


Figura C-1. Densidade mássica ρ_m versus temperatura T a 1 atm para o $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.
Valores experimentais obtidos de [10 – 16, 18, 19] a 1 atm.

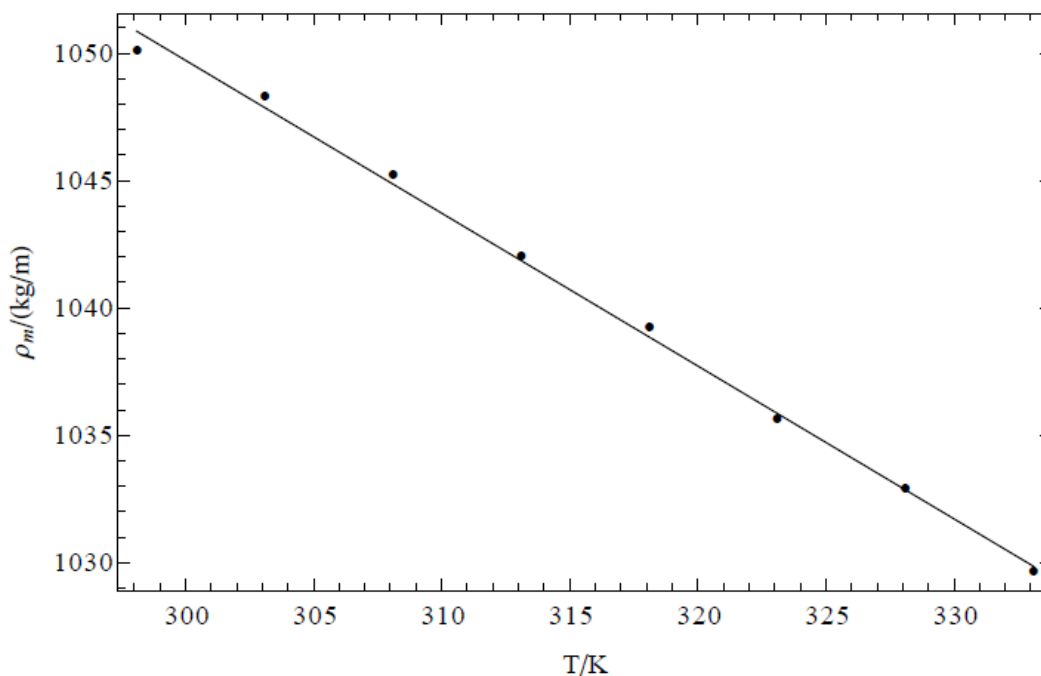


Figura C-2. Densidade mássica ρ_m versus temperatura T a 1 atm para o $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$.
Valores experimentais obtidos de [16] a 1 atm.

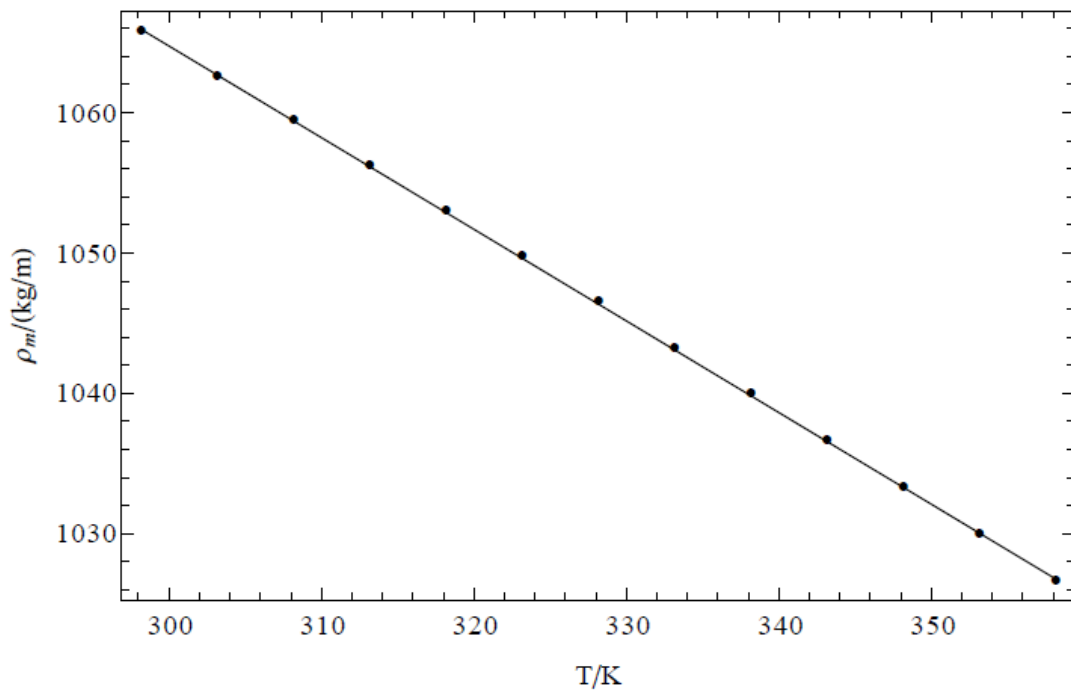


Figura C-3. Densidade mássica ρ_m versus temperatura T a 1 atm para o [m-2-HEA][Pr].
Valores experimentais obtidos de [20] a 1 atm.

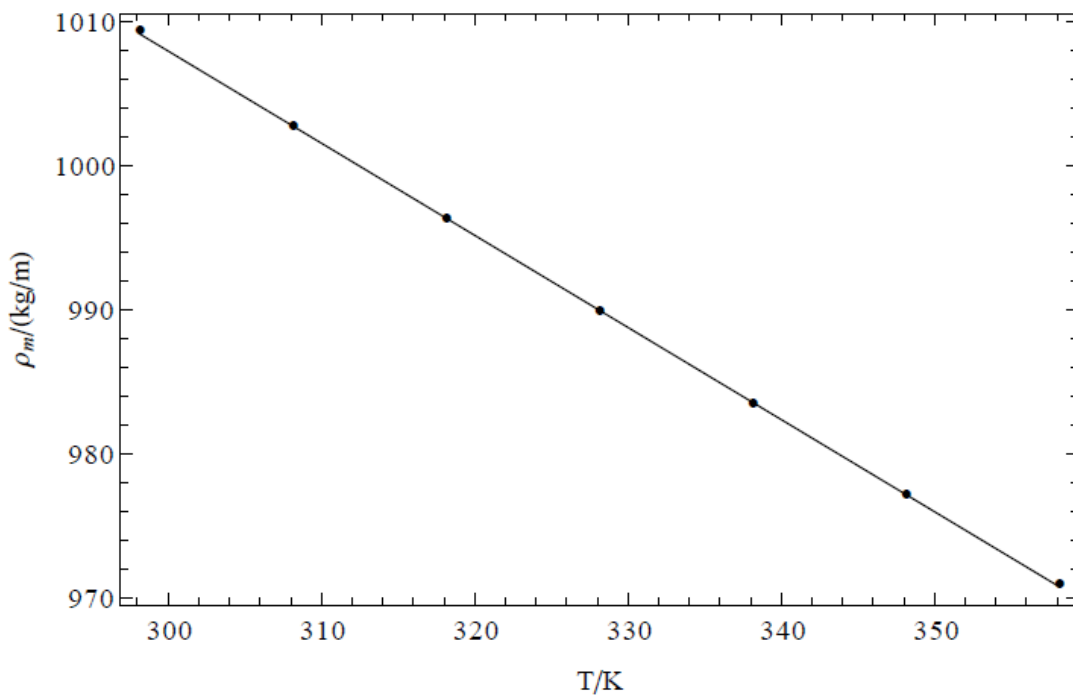


Figura C-4. Densidade mássica ρ_m versus temperatura T a 1 atm para o [m-2-HEA][P].
Valores experimentais obtidos de [19] a 1 atm.

APÊNDICE D. RESULTADOS NUMÉRICOS DA MODELIZAÇÃO COM A RST

Tabela D-1. Temperaturas experimentais (T) e solubilidades (x_2) do CHF_3 nos RTILs. Solubilidades obtidas com o modelo semi-empírico da equação (7.5) ($x_{2,rst}$) e equações (7.9) e (7.10) ($x_{2,res\ comb}$).

| Solvente | T / K | $10^4 x_2$ | $10^4 x_{2,rst}$ | $10^4 x_{2,res\ comb}$ |
|---|----------------|------------|------------------|------------------------|
| [C ₂ mim][NTf ₂] | 288.13 | 362.7 | 382.3 | 382.5 |
| | 293.23 | 350.1 | 407.7 | 360.4 |
| | 298.16 | 298.6 | 381.4 | 299.5 |
| | 303.17 | 278.1 | 398.7 | 278.7 |
| | 308.17 | 254.2 | 403.2 | 251.5 |
| [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | 288.15 | 588.6 | 547.0 | 547.0 |
| | 293.15 | 571.7 | 564.0 | 530.4 |
| | 298.15 | 518.4 | 563.4 | 498.7 |
| | 303.19 | 462.3 | 559.4 | 466.1 |
| | 308.39 | 436.0 | 574.1 | 450.3 |
| [m-2-HEA][Pr] | 288.15 | 144.4 | 133.7 | 133.7 |
| | 293.21 | 129.4 | 137.8 | 125.2 |
| | 298.17 | 115.6 | 139.0 | 115.3 |
| | 303.27 | 107.2 | 140.7 | 106.9 |
| | 308.23 | 103.5 | 150.3 | 104.8 |
| [m-2-HEA][P] | 288.15 | 204.0 | 224.7 | 224.7 |
| | 293.15 | 192.4 | 239.1 | 210.2 |
| | 298.73 | 181.6 | 239.1 | 182.9 |
| | 303.15 | 162.7 | 234.8 | 161.2 |
| | 308.36 | 154.9 | 250.2 | 151.9 |

Tabela D-2. Temperaturas experimentais (T) e solubilidades (x_2) do CH_2F_2 nos RTILs. Solubilidades obtidas com o modelo semi-empírico da equação (7.5) ($x_{2,rst}$) e equações (7.9) e (7.10) ($x_{2,res\ comb}$).

| Solvente | T / K | $10^4 x_2$ | $10^4 x_{2,rst}$ | $10^4 x_{2,res\ comb}$ |
|---|----------------|------------|------------------|------------------------|
| [C ₂ mim][NTf ₂] | 288.11 | 1135 | 971.8 | 972.3 |
| | 293.56 | 984.4 | 971.5 | 897.3 |
| | 298.33 | 902.5 | 984.6 | 847.7 |
| | 303.27 | 798.2 | 1006 | 804.6 |
| | 308.19 | 715.0 | 1012 | 751.7 |
| [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | 288.15 | 1330 | 1373 | 1373 |
| | 293.21 | 1235 | 1377 | 1272 |
| | 298.35 | 1190 | 1408 | 1200 |
| | 303.19 | 1058 | 1355 | 1068 |
| | 308.23 | 1004 | 1353 | 985.4 |
| [m-2-HEA][Pr] | 288.15 | 362.4 | 327.2 | 327.2 |
| | 293.21 | 314.0 | 330.7 | 296.4 |
| | 298.17 | 280.6 | 349.6 | 282.0 |
| | 303.27 | 245.4 | 343.6 | 249.2 |
| | 308.23 | 243.5 | 371.0 | 243.7 |
| [m-2-HEA][P] | 288.15 | 468.4 | 586.7 | 586.7 |
| | 293.15 | 400.0 | 575.0 | 471.0 |
| | 298.15 | 376.1 | 586.1 | 395.1 |
| | 303.32 | 331.7 | 602.3 | 332.8 |
| | 308.21 | 305.5 | 619.4 | 285.0 |

Tabela D-3. Temperaturas experimentais (T) e solubilidades (x_2) do CH_2F_2 nos RTILs. Solubilidades obtidas com o modelo semi-empírico da equação (7.5) ($x_{2,rst}$) e equações (7.9) e (7.10) ($x_{2,res\ comb}$).

| Solvente | T / K | $10^4 x_2$ | $10^4 x_{2,rst}$ | $10^4 x_{2,res\ comb}$ |
|---|----------------|------------|------------------|------------------------|
| [C ₂ mim][NTf ₂] | 288.15 | 571.4 | 558.9 | 558.9 |
| | 293.43 | 486.3 | 555.9 | 498.2 |
| | 298.19 | 462.4 | 566.7 | 461.1 |
| | 303.17 | 401.5 | 551.2 | 405.4 |
| | 308.19 | 398.8 | 589.7 | 393.9 |
| [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] | 288,15 | 909.2 | 842.8 | 842.8 |
| | 293.15 | 814.0 | 818.1 | 783.7 |
| | 298.36 | 767.6 | 818.2 | 749.8 |
| | 303.15 | 748.6 | 840.3 | 740.3 |
| | 308.15 | 665.3 | 811.9 | 685.6 |
| [m-2-HEA][Pr] | 288.15 | 154.2 | 133.6 | 133.6 |
| | 293.27 | 141.2 | 140.8 | 129.9 |
| | 298.17 | 129.7 | 148.5 | 127.2 |
| | 303.19 | 121.0 | 150.9 | 119.9 |
| | 308.23 | 109.5 | 154.1 | 113.9 |
| [m-2-HEA][P] | 288.15 | 215.3 | 274.2 | 274.2 |
| | 293.17 | 202.1 | 284.1 | 239.8 |
| | 298.45 | 184.3 | 279.0 | 198.1 |
| | 303.17 | 174.8 | 289.3 | 176.7 |
| | 308.17 | 167.8 | 292.5 | 153.2 |

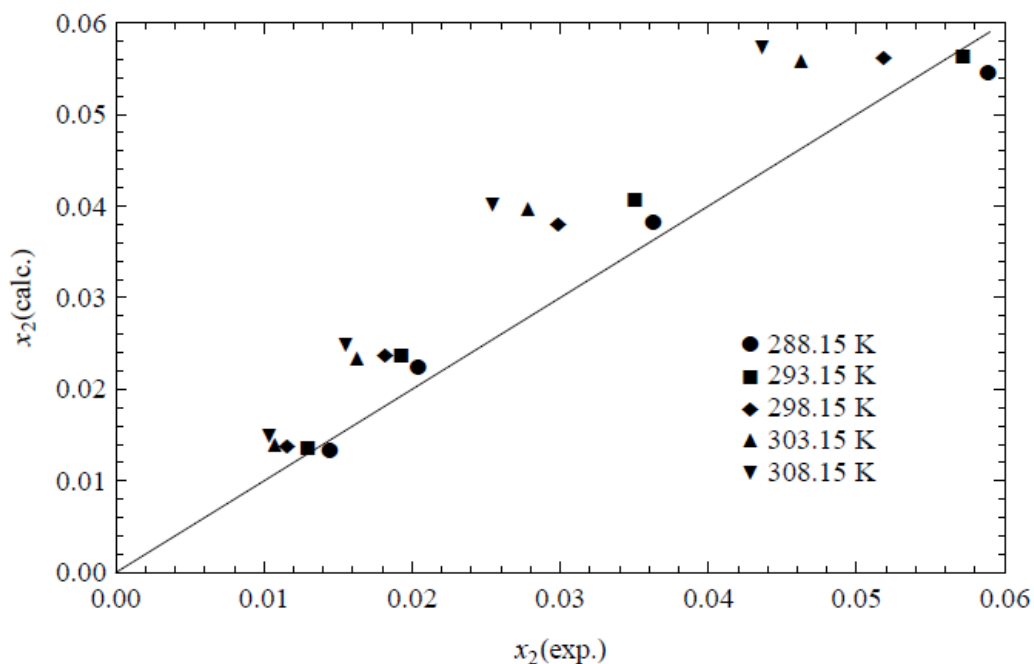


Figura D-1. Solubilidades obtidas com a equação $\ln H_{2,1} = D + E(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ versus solubilidades experimentais para o CHF_3 nos RTILs ([m-2-HEA][Pr], [m-2-HEA][P], [C₂mim][NTf₂] e [P_{6,6,6,14}][NTf₂]).

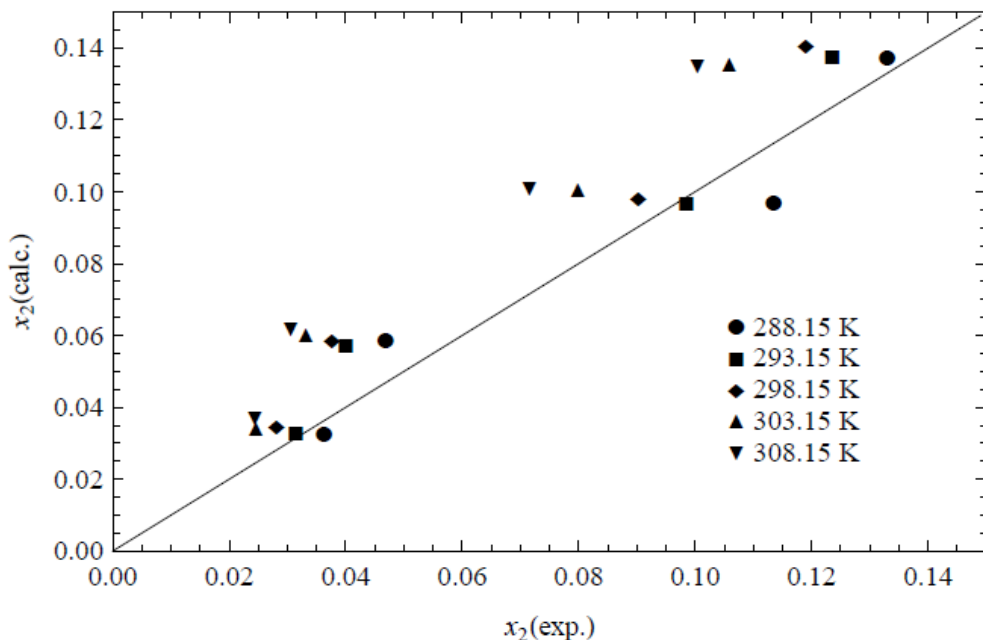


Figura D-2. Solubilidades obtidas com a equação $\ln H_{2,1} = D + E(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ versus solubilidades experimentais para o CH_2F_2 nos RTILs ([m-2-HEA][Pr], [m-2-HEA][P], [C₂mim][NTf₂] e [P_{6,6,6,14}][NTf₂]).

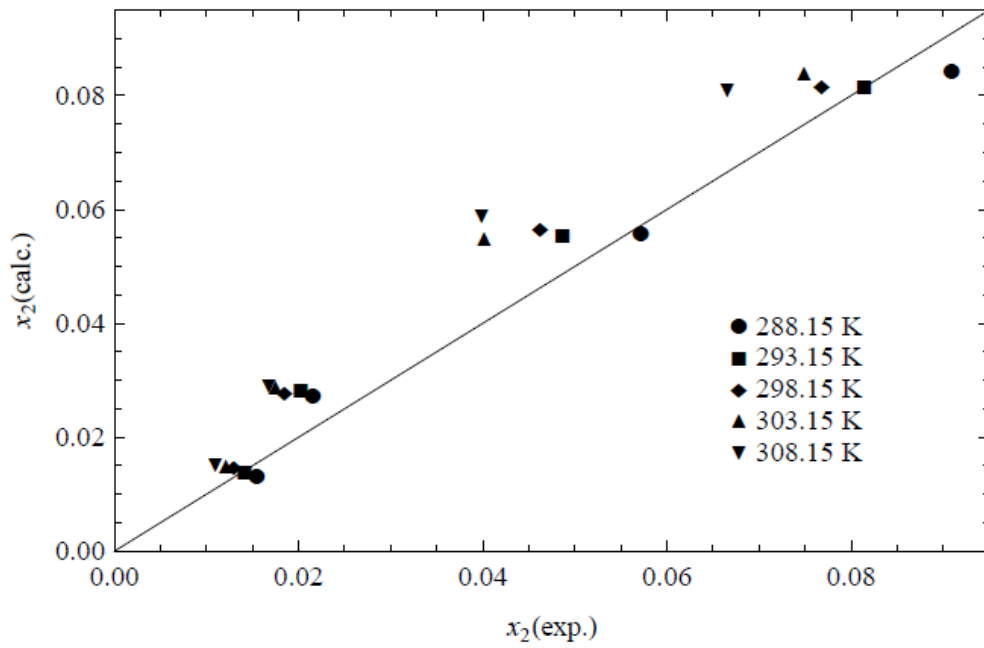


Figura D-3. Solubilidades obtidas com a equação $\ln H_{2,1} = D + E(\delta_1 - \delta_2)^2 / T$ versus solubilidades experimentais para o CH_3F nos RTILs ([m-2-HEA][Pr], [m-2-HEA][P], [C₂mim][NTf₂] e [P_{6,6,6,14}][NTf₂]).

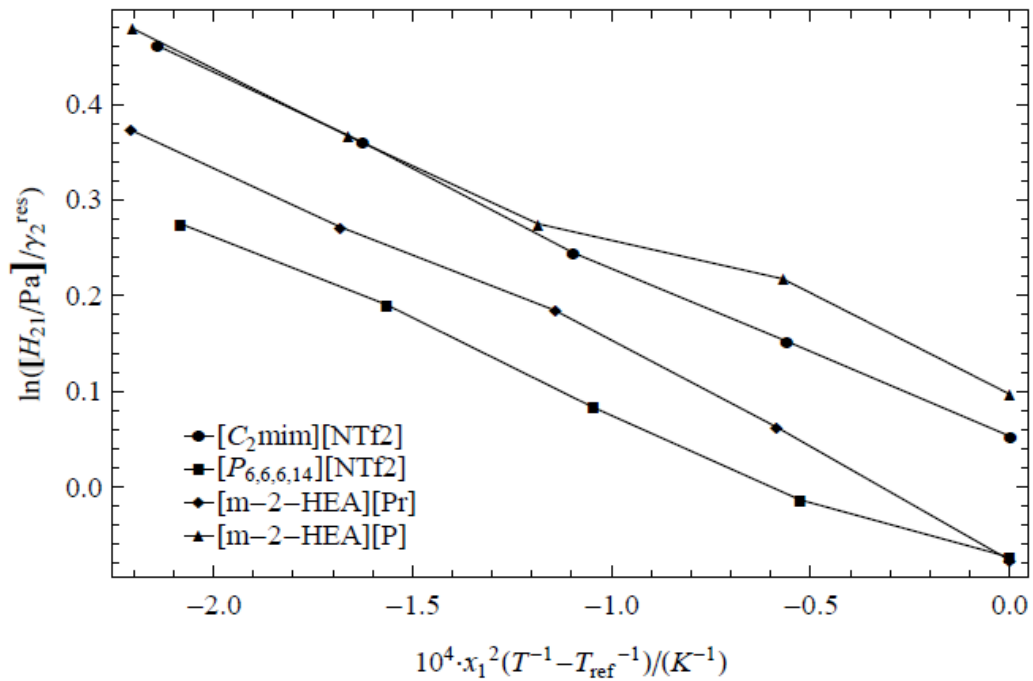


Figura D-4. Valores de $\ln(H_{2,1}/\gamma_2^{\text{res}})$ versus $10^4 \cdot x_1^2(1/T - 1/T_{\text{ref}})$ para o CHF_3 nos RTILs ([m-2-HEA][Pr], [m-2-HEA][P], [C₂mim][NTf₂] e [P_{6,6,6,14}][NTf₂]).

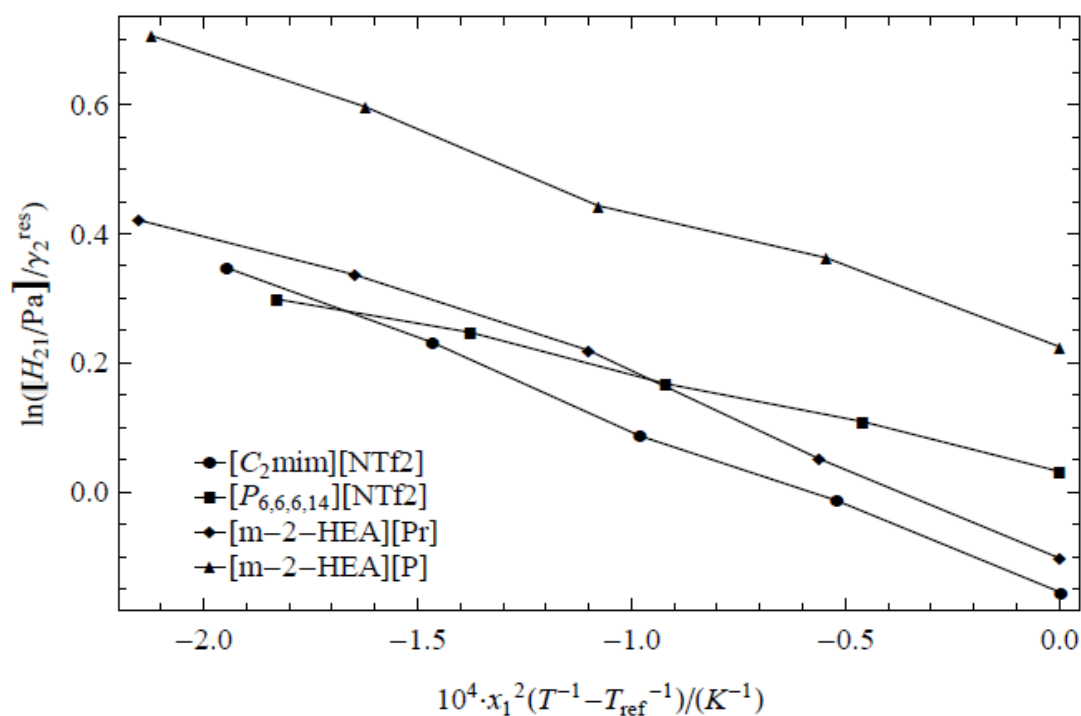


Figura D-5. Valores de $\ln(H_{2,1}/\gamma_2^{\text{res}})$ versus $10^4 \cdot x_1^2 (1/T - 1/T_{\text{ref}})$ para o CH_2F_2 nos RTILs ([m-2-HEA][Pr], [m-2-HEA][P], [C₂mim][NTf₂] e [P_{6,6,6,14}][NTf₂]).

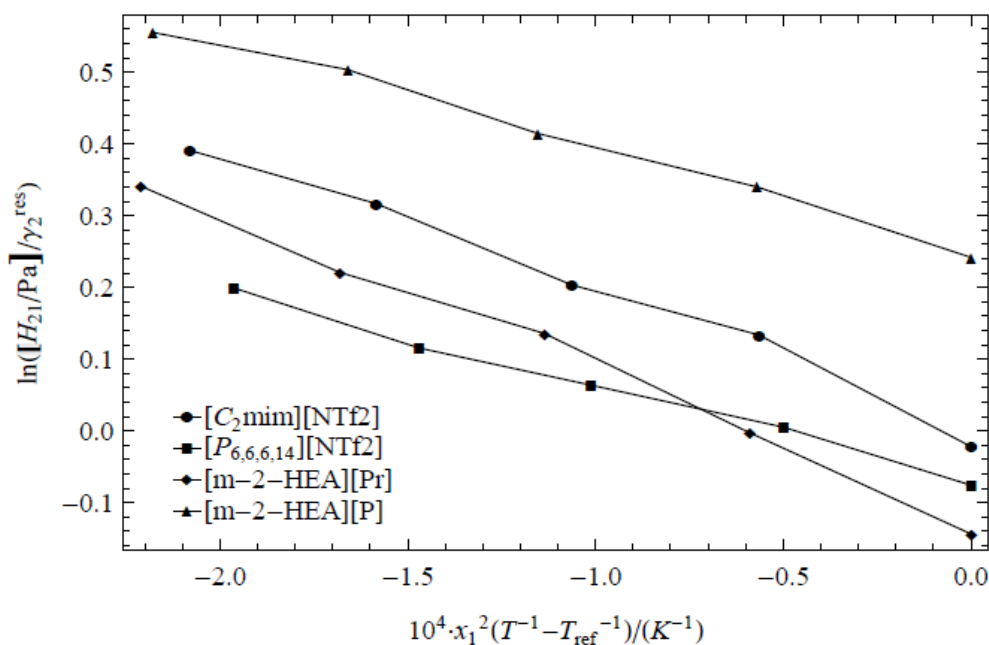


Figura D-6. Valores de $\ln(H_{2,1}/\gamma_2^{\text{res}})$ versus $10^4 \cdot x_1^2 (1/T - 1/T_{\text{ref}})$ para o CH_3F nos RTILs ([m-2-HEA][Pr], [m-2-HEA][P], [C₂mim][NTf₂] e [P_{6,6,6,14}][NTf₂]).

APÊNDICE E. REFERÊNCIAS DOS APÊNDICES

- [1] Poling, B.E; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. (2004) – “*The Properties of Gases and Liquids*”. McGraw-Hill Companies, 5th Edition: pp A1-A15.
- [2] Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), Database. (1998). AIChE, New York.
- [3] Valderrama, J. O.; Robles, P. A. (2007). *Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 1338-1344.
- [4] Manic, M. S.; Queimada, A. J.; Macedo, E. A.; Najdanovic-Visak, V. (2012). *High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and chloride*. J. Supercrit. Fluids 65: 1–10.
- [5] Deive, F. J.; Rivas, M. A.; Rodríguez, A. (2013). *Study of thermodynamic and transport properties of phosphonium-based ionic liquids*. J. Chem. Thermodyn. 62: 98–103.
- [6] Dymond, H.; Smith, E.B. (1980) - “*The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*”, Clarendon, Oxford).
- [7] Tsonopoulos, C. (1974). *An empirical correlation of second virial coefficients*. AIChE J. 20: 263-272.
- [8] Tsonopoulos, C. (1975). *Second virial coefficients of polar haloalkanes*. AIChE J. 21: 827-829.
- [9] Tsonopoulos, C. (1978). *Second virial coefficients of water pollutants*. AIChE J. 24: 1112-1115.
- [10] Heintz, A.; Kulikov, D.V.; Verevkin, S.P. (2002). *Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 2. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons and Polar Solutes in 1-Methyl-3-ethyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amide and in 1,2-Dimethyl-3-ethyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amide Using Gas-Liquid Chromatography*. J. Chem. Eng. Data 47: 894–899.
- [11] Krummen, M.; Wasserscheid, P.; Gmehling, J. (2002). *Measurement of activity coefficients at infinite dilution in ionic liquids using the dilutor technique*. J. Chem. Eng. Data 47: 1411–1417.

- [12] Fredlake, C.P.; Crosthwaite, J.M.; Hert, D.G.; S. N. V. K. Aki, S.N.V.K.; Brennecke, J.F. (2004). *Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids*. J. Chem. Eng. Data 49: 954–964.
- [13] Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M.A.B.H.; Watanabe, M. (2005). *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation*. J. Phys. Chem. B 109: 6103–6110.
- [14] Jacquemin, J.; Husson, P.; Pádua, A.H.; Majer, V. (2006). *Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids*. Green Chem. 8:172–180.
- [15] Tokuda, H.; Tsuzuki, Susan, M.A.B.H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. (2006). *How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties*. J. Phys. Chem. B 110: 19593–19600.
- [16] Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Gomes, M.C. (2007). *Influence of the cation on the solubility of CO₂ and H₂ in ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion*. J. Sol. Chem. 36: 967–979.
- [17] Kilaru, P.; Baker, G.A.; Scovazzo, P. (2007). *Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations*. J. Chem. Eng. Data 52: 2306–2314.
- [18] Wandschneider, A.; Lehmann, J.K.; Heintz, A. (2008). *Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol*. J. Chem. Eng. Data 53: 596–599.
- [19] Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H.J. (2010). *Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot*. J. Chem. Eng. Data 55: 1784–1788.
- [20] Tavalera-Prieto, N. M.; Ferreira, A. G. M.; Simões, P. N.; Carvalho, P.J.; Mattedi; Coutinho, J. A. (2014). *Thermophysical characterization of N-methyl-2-hydroxyethylammonium carboxylate ionic liquids*. J. Chem. Thermodyn. 68: 221-234.