

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor em Misturas contendo
Líquidos Iônicos**

Autor : Víctor Hugo Alvarez Alvarez
Orientador : Prof. Dr. Martín Aznar

Dissertação de Mestrado Apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos Requisitos para a Obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Fevereiro - 2007

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

AL86m Alvarez Alvarez, Víctor Hugo
Modelagem do equilíbrio líquido-vapor em misturas
contendo líquidos iônicos / Víctor Hugo Alvarez Alvarez.--
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Martin Aznar
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Termodinâmica. 3.
Modelagem de dados. 4. Equação de estado. 5. Extração
com fluido supercrítico. 6. Mistura (Química). I. Aznar,
Martin. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling of the liquid-vapor equilibrium in mixtures
contend ionic liquids

Palavras-chave em Inglês: Modeling, Ionic liquid, Liquid-vapor equilibrium,
Equation of state, Mixing rule, Thermodynamic
consistency

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Regina Wolf Maciel e Fernando Antonio Cabral

Data da defesa: 14/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

BANCA EXAMINADORA

Dissertação de mestrado defendida por VICTOR HUGO ALVAREZ e aprovada em 14 de Fevereiro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Martin Aznar (Orientador)
FEQ



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
FEQ



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
FEA

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Martin Aznar (Orientador)

A Deus pelo caminho que marcou para mim

*A minha família que ensinou para mim o valor do estudo e o amor ao
trabalho*

Agradecimentos

Meu maior agradecimento a meu orientador, Dr. Martin Aznar, por sua generosidade de coração e mente, por seus conselhos e ajuda em cada um de meus passos, compreendendo e corrigindo sutilmente meus erros e exaltando meus logros.

A meus pais e irmãos que sempre tiveram ao meu lado mesmo na distância e pelas palavras de força, amor e apoio em todo momento.

Ao professor Dr. José Valderrama porque acredito em mim e incentivo em continuar uma pós-graduação e por facilitar meus primeiros passos na modelagem termodinâmica e, aos amigos do Centro de Información Tecnológica – La Serena – Chile, pela amizade

Meu agradecimento especial ao professor Dr. Cláudio Faundez pela amizade e pelos belos momentos de conversa.

Ao professor Guillermo Evangelista por sua amizade e apoio em continuar estudos de pós-graduação.

A meus grandes amigos Martin Córdova, Teresa Córdova e sua bela família, pela amizade, apoio, atenção e carinho mostrado em todo momento.

Aos colegas do Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF), pelos conselhos e amizade: Rogério Sé, Raquel Maduro, Rílvia Santiago, Pedro Arce e Geormenny Santos.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química pelo apoio e hospitalidade.

Aos amigos Roger, Elmer, Edson, Juan, Elmo e Arturo pela hospitalidade durante esta jornada.

À Universidade Estadual de Campinas e à Faculdade de Engenharia Química que permitirão minha estadia em Campinas durante todo meu mestrado.

Ao CAPES pelo importante apoio financeiro.

Quando aprendemos a termodinâmica é quando estamos prontos para entender
a vida, e por alguma lei do universo não dá para aprender em um semestre...
leva toda a vida.

Alvarez Alvarez, Víctor Hugo, Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor em Misturas Contendo Líquidos Iônicos, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 121p. Dissertação de Mestrado.

RESUMO

Os líquidos iônicos têm recebido considerável interesse devido a seu potencial como solventes projetados, que podem ser adaptados a vários tipos de processos industriais. A razão principal do interesse nos líquidos iônicos como solventes é sua baixa pressão de vapor, a qual minimiza os riscos de exposição e contaminação ambiental. Esta pesquisa visa realizar um estudo completo e sistemático sobre duas regras de mistura utilizando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson para correlacionar o equilíbrio líquido-vapor em sistemas contendo líquidos iônicos. O problema principal nesta modelagem é a predição da baixa concentração do líquido iônico na fase vapor. Até o momento são escassas as publicações das propriedades críticas dos líquidos iônicos, motivo pelo qual escolheu-se uma equação com baixa quantidade de parâmetros, como a equação de estado cúbica de Peng-Robinson. Estudou-se o parâmetro dependente da temperatura $\alpha(T)$ e a regra de mistura de van der Waals. Os parâmetros $\alpha(T)$ comparados foram os propostos por Soave (1972) e por Almeida et al. (1991). Nos primeiros testes da modelagem foi utilizada a regra de mistura de van der Waals, mas para melhores resultados utilizou-se a regra de mistura de Wong-Sandler com os modelos UNIQUAC ou NRTL. Desenvolveu-se uma estratégia de modelagem molecular para calcular os parâmetros estruturais de área e volume do modelo UNIQUAC para os líquidos iônicos. Os parâmetros de interação foram calculados independentes da temperatura e concentração. Foram estudadas misturas binárias para descrever o equilíbrio líquido-vapor em altas pressões (CO_2 ou CHF_3 supercrítico + líquido iônico) e a baixas pressões (hidrocarbonetos + líquidos iônicos). Logo, os parâmetros de interação binária foram utilizados na correlação de sistemas ternários a baixa pressão com a regra de mistura de Wong-Sandler. A estimação dos parâmetros de interação binários foi realizada em um primeiro momento com o método de Levenberg-Marquardt e depois, com melhor sucesso, utilizou-se um algoritmo genético. A função objetivo utilizada contém a pressão do sistema e a composição do líquido iônico na fase gás. Os resultados para a

modelagem com a regra de mistura de van der Waals apresentam altos desvios na pressão, mas com a regra de mistura de Wong-Sandler têm-se baixos desvios na pressão e uma baixa concentração do líquido iônico na fase gás até 100 atm. Os resultados mostram uma boa correlação dos sistemas ternários. Foi usado um teste de consistência termodinâmica para o sistema CO_2 + hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, para o qual há quatro conjuntos de dados conflitantes na literatura. Os resultados mostraram que, um conjunto de dados é termodinamicamente consistente, outro é não inteiramente consistente e os outros dois são termodinamicamente não consistentes.

Palavras Chave: modelagem, líquido iônico, equilíbrio líquido-vapor, equação de estado, regra de mistura.

Alvarez Alvarez, Víctor Hugo, Modeling of the Liquid-Vapor Equilibrium in Mixtures Contend Ionic Liquids, Campinas: School of Chemical Engineering, State University of Campinas, 2007. 121p. Master thesis.

ABSTRACT

The ionic liquids have received considerable interest due to his potential as designer solvents, that can be adapted in several types of industrial processes. The main reason of the interest in the ionic liquid as solvent is his negligible vapor pressure, which decreases the risks of exposition and environmental contamination. This research tries realize a complete and systematic study of two mixing rule in the Peng-Robinson equations of state for correlate and predict the equilibrium liquid-vapor in systems containing ionic liquids. The main problem in modeling the liquid-vapor equilibrium is the prediction of the negligible concentrations of ionic liquid in the phase vapor. Up to the moment the publications of the critical properties of the ionic liquids are scarce, reason for which chose an equation with low amount of parameters, as the cubic equation of state of Peng-Robinson. In this work, was studied the $\alpha(T)$ parameter dependent of the temperature and the mixing rule of van der Waals. The compared $\alpha(T)$ parameters were proposed for Soave (1972) and Almeida et al. (1991). In the first moment of the modeling was used the van der Waals mixing rule, after for good results was used the Wong-Sandler mixing rule with the UNIQUAC or NRTL model. A molecular modeling strategy was used to calculate the volume and surface area parameters of ionic liquids for UNIQUAC. Independent temperature and concentration interaction parameters were calculated. The binary mixtures were studied to describe the liquid-vapor equilibrium included high pressures (CO_2 or CHF_3 supercritical + ionic liquid) and low pressures (hydrocarbons + ionic liquid). After, the binary interaction parameters were used for correlated the ternary system at low pressure with the Wong-Sandler mixing rule. For evaluating the binary interaction parameters was used in first moment the Levenberg-Marquardt method and after, with best results was used a genetic algorithm. The objective function uses the pressure of the systems and the ionic liquid fraction mol in the gas phase. The results for correlation with van der Waals mixing rule show high deviations in the pressure system, but the Wong-Sandler mixing rule had low deviations in the pressure system and low concentration of the

ionic liquid in the gas phase, up to 100 atm. The ternary system can be correlated with acceptable accuracy. A test of thermodynamic consistency was used for a binary system $\text{CO}_2 + 1\text{-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate}$, it has four conflicting data sets in the literature. The results show one data set thermodynamically consistent, one data set not fully consistent and two data sets thermodynamically inconsistent.

Keywords: modeling, ionic liquid, liquid-vapor equilibrium, equation of state, mixing rule

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	X
LISTA DE FIGURAS	XIV
LISTA DE TABELAS	XV
NOMENCLATURA	XVII
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	12
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	13
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS	15
2.1. CRITÉRIOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES.....	15
2.2. RELAÇÕES TERMODINÂMICAS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	17
2.3. EQUAÇÕES DE ESTADO.....	18
2.4. EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS	20
2.4.1. <i>Equação de van der Waals</i>	21
2.4.2. <i>Modificação do Termo Atrativo na Equação de van der Waals</i>	21
2.4.3. <i>Modificação do Termo Repulsivo na Equação de van der Waals</i>	24
2.5. REGRAS DE MISTURA NAS EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS	25
2.5.1. <i>Regra de Mistura de van der Waals</i>	25
2.5.2. <i>Modificações na Regra de Mistura de van der Waals</i>	25
2.5.3. <i>Regras de Mistura com Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso</i>	27
2.6. REGRAS DE COMBINAÇÃO NA REGRA DE MISTURA	33
2.7. CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA.....	35
2.7.1. <i>Teste de Consistência Termodinâmica</i>	36
2.7.2. <i>Aplicação para o Sistema CO₂+[bmim][PF₆]</i>	39
2.8. RESUMO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA MODELAGEM.....	41
2.8.1. <i>Equação de Estado Cúbica</i>	41
2.8.2. <i>Regra de Mistura e Regra de Combinação</i>	42
2.8.3. <i>Função $\alpha(T)$ no Termo Atrativo</i>	44
2.8.4. <i>Função Objetivo, FO</i>	45
CAPÍTULO III: PARÂMETROS DE INTERAÇÃO	47
3.1. ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO.....	47
3.2. MÉTODO PROPOSTO.....	48
3.2.1 <i>Parâmetros de Estimação Utilizando Algoritmos Genéticos</i>	50
3.2.2 <i>O Programa MyGA e MyGA Modificado</i>	54
3.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO	57

CAPÍTULO IV: PARÂMETROS ESTRUTURAIS R , Q	60
4.1. ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME MOLECULAR.....	61
4.2 VISTA GERAL DA QUÍMICA COMPUTACIONAL	63
4.2.1 <i>Métodos da Mecânica Molecular</i>	64
4.2.2 <i>Métodos da Mecânica Quântica.</i>	64
4.3. USOS DOS MÉTODOS COMPUTACIONAIS DA MECÂNICA QUÂNTICA E MOLECULAR	65
4.3.1. <i>O PROGRAMA CHEMOFFICE 6.0</i>	66
4.3.2. <i>O PROGRAMA MOLECULAR MODELING PRO</i>	67
4.4. METODOLOGIA PARA CALCULAR OS NOVOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS	67
CAPÍTULO V: RESULTADOS	75
5.1. MODELAGEM DOS SISTEMAS	75
5.2. CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA.....	87
5.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	91
CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES E SUGESTÕES	94
6.1. CONCLUSÕES:	94
6.2. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	95
CAPÍTULO VII: REFERÊNCIAS	96
APÊNDICE A: FLUXOGRAMAS PARA A MODELAGEM	116
APÊNDICE B: ESTRUTURA MOLECULAR DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	118
APÊNDICE C: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA OBTIDA NESTA PESQUISA	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estudo dos líquidos iônicos durante os últimos anos.	4
Figura 1.2: Modelagem nas áreas de destilação com líquidos iônicos.....	9
Figura 2.1: Breve classificação das equações de estado.	19
Figura 2.2: Sistema CO ₂ + [bmim][PF ₆] a 313,15 K	40
Figura 2.3: Sistema CO ₂ + [bmim][PF ₆] a 323,15 K	40
Figura 2.4: Sistema CO ₂ + [bmim][PF ₆] a 333,15 K	40
Figura 3.1: Estrutura do mMyGA.	55
Figura 3.2: Detalhe da finalização.	55
Figura 4.1: Grandes categorias da química computacional.....	63
Figura 4.2: Superfície molecular do soluto.	67
Figura 4.3: Cálculo da área superficial e do volume molecular.....	70
Figura 5.1: Desvio da pressão nos sistemas com alta pressão usando o modelo vdW2.	79
Figura 5.2: Desvio da pressão nos sistemas com baixa pressão usando o modelo vdW2. .	80
Figura 5.3: Diagrama do equilíbrio T-y ₁ para tert-butanol (1) + 1-butanol (2) a 100 mmHg.	83
Figura 5.4: Correlação do sistema CHF ₃ (1) +[emim][PF ₆] (2).....	86
Figura 5.5: Desvio da pressão nos sistemas a alta pressão usando o modelo PR+WS/UNIQUAC	86
Figura A1: Fluxograma geral do Método GRID com Levenberg -Marquadt	116
Figura A2: Fluxograma para avaliar o ponto de bolha.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Lista dos líquidos iônicos usados neste estudo.....	1
Tabela 1.2: Ponto de autoignição (au) e viscosidade (η) para solventes comuns e líquidos iônicos.....	2
Tabela 1.3: Aplicações potenciais dos líquidos iônicos.....	5
Tabela 1.4: Detalhes do ELV para os nove sistemas de líquido iônico com o fluido supercrítico. Na tabela, os valores da temperatura e da pressão foram arredondados ao inteiro mais próximo.....	7
Tabela 1.5: Detalhes do ELV para os dezoito sistemas de líquido iônico com hidrocarbonetos. Na tabela, os valores da temperatura e da pressão foram arredondados ao inteiro mais próximo.....	8
Tabela 1.6: Detalhes do ELV para sistemas ternários. Os dados foram obtidos de Döker e Gmehling (2005).	8
Tabela 1.7: Contribuições existentes na literatura internacional.....	11
Tabela 1.7: Continuação.....	12
Tabela 2.1: Resumo das modificações do termo atrativo da equação de van der Waals. ...	21
Tabela 2.2: Resumo das modificações do termo repulsivo da equação de van der Waals..	24
Tabela 2.3: Resumo dos parâmetros de interação dependentes da composição.....	26
Tabela 2.4: Desvios para a pressão, a concentração do soluto na fase de gás e as áreas individuais. (Valderrama e Alvarez, 2004a).....	38
Tabela 2.5: Detalhes dos diferentes reportes do ELV para o sistema CO ₂ supercrítico + [bmim][PF ₆].....	41
Tabela 3.1: Parâmetros usados no programa mMyGA	57
Tabela 3.2: Referências dos dados experimentais do ELV para validar o algoritmo genético.....	58
Tabela 3.3: Dados experimentais do ELV para validar o algoritmo genético.....	59
Tabela 4.1: Parâmetros e desvios da modelagem dos sistemas reportados por Kato et al. (2004). Para UNIQUAC $\Delta u_{ij} = A_{ij} + B_{ij} T$, para NRTL $\Delta g_{ij} = A_{ij} + B_{ij} T$	60
Tabela 4.2: Propriedades dos compostos usados na validação do método proposto.	68
Tabela 4.3: Sistemas usados na validação do método proposto.....	69
Tabela 4.4: Área superficial e volume molecular da conformação local e global, segundo MMP.....	71
Tabela 4.5: Área superficial e volume molecular dos compostos e do segmento padrão metileno	72
Tabela 4.6: Parâmetros estruturais r e q	72
Tabela 4.7: Parâmetros de interação ótimos na modelagem para validar o método.	74
Tabela 5.1: Propriedades dos compostos envolvidos neste estudo.	75
Tabela 5.2: Parâmetros de interação para os sistemas com alta pressão.	76
Tabela 5.3: Parâmetros de interação para os sistemas a baixa pressão.	76
Tabela 5.4: Desvios da correlação para os sistemas a alta pressão.	77
Tabela 5.5: Desvios da correlação dos dados de Kato et al. (2004) a baixa pressão.	78
Tabela 5.6: Desvios da correlação dos dados de Döker e Gmehling (2005) a baixa pressão.	79
Tabela 5.7: Estimação dos parâmetros para o sistema água (1) + ácido fórmico (2).....	81
Tabela 5.8: Estimação dos parâmetros para o sistema tert-butanol (1) + butanol (2).....	81
Tabela 5.9: Estimação dos parâmetros para o sistema água (1) + 1,2-etanodiol (2).....	81

Tabela 5.10: Desvios para T , y_1 e y_2 calculados com os parâmetros de interação do DECHEMA, AI, MyGa e mMyGA.....	82
Tabela 5.11: Valores de r e q dos líquidos iônicos calculados com ChemOffice	84
Tabela 5.12: Valores de r e q dos solventes calculados com ChemOffice.....	84
Tabela 5.13: Parâmetros de interação para sistemas binários a altas pressões.....	85
Tabela 5.14: Parâmetros de interação para sistemas binários a baixas pressões (Kato et al., 2004).....	85
Tabela 5.15: Parâmetros de interação para sistemas binários a baixas pressões (Döker e Gmehling, 2005).....	85
Tabela 5.16: Parâmetros de interação ótimos para sistemas ternários a baixas pressões....	87
Tabela 5.19: Detalhes dos resultados para o dados reportados por Shariati et al. (2005) a 323,15 K encontrados não completamente consistentes na Tabela 5.17.....	89

NOMENCLATURA

Letras Latinas

a_c	Constante na EdE para o componente i
$a_i, a_j, b_i, b_j, d_i, d_j$	Constantes da EdE para componentes puros
a_m, b_m, d_m	Constantes da EdE para misturas
a_{ij}, b_{ij}, d_{ij}	Constantes da EdE entre o componente “i” e “j” na mistura
A_∞^E	Energia livre de Gibbs em excesso a pressão infinita
f_2^L	Fugacidade do componente 2 na fase líquida
f_2^V	Fugacidade do componente 2 na fase vapor
F_i	Parâmetro na função $\alpha(Tr, \omega)$
g^E	Energia livre de Gibbs em excesso molar
G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
G_o^E	Energia livre de Gibbs em excesso a baixa pressão
H	Hamiltoniano na equação de onda desenvolvida por Schrödinger
k_{ij}	Parâmetro de interação binário para a constante de força
M	Massa molecular
n	Parâmetro da equação $\alpha(T)$ de Almeida et al.
N	Número de compostos
NP	Número de Pontos
P	Pressão
Pc_i	Pressão crítica do componente “i”
P^π	Pressão na fase π
p_c	Probabilidade de cruzamento no algoritmo genético
p_m	Probabilidade de mutação no algoritmo genético
q	Parâmetro estrutural da área no modelo UNIQUAC
r	Parâmetro estrutural do volume no modelo UNIQUAC
R	Constante universal dos gases
s	Número aleatório utilizado no algoritmo genético
T	Temperatura
T^π	Temperatura na fase π
Tc_i	Temperatura crítica do componente “i”
Tr	Temperatura reduzida
ng	Número de genes no cromossomo

v	Volume molar
V	Volume total
x, y	Fração molar da fase líquida e fase vapor
x_i, x_j	Fração molar na fase líquida do componente “i” e “j”
y_i, y_j	Fração molar na fase vapor do componente “i” e “j”
Z	Fator de compressibilidade
Z_c	Fator de compressibilidade crítica
z	Número de coordenação no modelo UNIQUAC

Letras Gregas

$\alpha(T)$	Função adimensional da temperatura na EdE
α	Parâmetro não randômico do modelo NRTL
β_{ij}	Parâmetro de interação para a constante de volume
δ	Parâmetro de Solubilidade
Δ	Desvio
ϕ_2^L	Coefficiente de fugacidade para o componente 2 na fase líquida
ϕ_2^V	Coefficiente de fugacidade para o componente 2 na fase vapor
γ	Coefficiente de atividade
Γ	Parâmetro na função $\alpha(T)$ de Almeida et al. (1991)
π	Representação da fase
ξ	Definido como: $1 - k_{ij}$
ω	Fator acêntrico
Ω	Constante na regra de mistura de Wong-Sandler
ζ	Definido como: $1 - \beta_{ij}$

Sobrescritos

Exp	Experimental
Cal	Calculado
L	Fase líquida
R	Propriedade residual
Sat	Saturação
V	Fase vapor

Subscritos

i	Composto i
P	Polar

<i>H</i>	Pontes de hidrogênio
∞	Infinito
Abreviaturas	
<i>AMI</i>	Austin model 1
<i>atm</i>	atmosferas
<i>AS</i>	Parâmetro $\alpha(T)$ de Almeida et al. (1991)
<i>Chem3</i>	Pacote do programa ChemOffice
<i>ChemDraw</i>	Pacote do programa ChemOffice
<i>DECHEMA</i>	Coleção de dados editada por Gmehling et al. (1981)
<i>EdE</i>	Equação de estado
<i>ELV</i>	Equilíbrio líquido vapor
<i>FO</i>	Função objetivo nesta pesquisa
<i>KM</i>	Regra de mistura de Kwak-Mansoori
<i>MNDO</i>	Modified Neglected of Diatomic Overlap
<i>MPa</i>	Mega Pascal
<i>MMP</i>	Molecular Modeling Pro
<i>NDDO</i>	Neglect of Diatomic Differencial Overlap
<i>NFC</i>	Não completamente consistente
<i>NP</i>	Número de pontos no sistema
<i>NRTL</i>	Modelo “Non-Random-TwoLiquid” para G^{ex}
<i>PR</i>	Peng-Robinson
<i>PT</i>	Patel-Teja
<i>PTV</i>	Patel-Teja-Valderrama
<i>RK</i>	Redlich-Kwong
<i>SRK</i>	Soave-Redlich-Kwong
<i>SBX</i>	Operador de cruzamento “ <i>Simulated binary crossover</i> ”
<i>TI</i>	Termodinamicamente inconsistente
<i>TC</i>	Termodinamicamente consistente
<i>UNIQUAC</i>	Modelo “UNIversal-QUAsiChemical”
<i>vdW</i>	van der Waals
<i>vol</i>	Volume da espécie química na equação de Bondi
<i>WS</i>	Wong-Sandler

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos são uma classe de fluidos inovadores na engenharia química, com um grande e inexplorado potencial em processos de separação. Basicamente, os líquidos iônicos são sais com um ponto de fusão baixo o suficiente para serem líquidos a temperatura ambiente, com pressões de vapor extremamente baixas e uma estrutura química altamente assimétrica, contendo ânions e cátions orgânicos e/ou inorgânicos (Brennecke e Maginn, 2001).

Os líquidos iônicos mais estudados são os sais baseados no cátion alquilimidazólio, mas existem estudos sobre sais de amônio quaternário (Abbott et al., 2001), pirrolidínio (MacFarlane et al., 1999), piridínio (Heintz et al., 2002), tetra alquil-fosfônio e alquil-isoquinolínio (Visser et al., 2001). Os líquidos iônicos utilizados neste estudo são apresentados na Tabela 1.1 e suas estruturas são mostradas no Apêndice B.

Tabela 1.1: Lista dos líquidos iônicos usados neste estudo.

<i>Líquido Iônico</i>	<i>Massa Molecular g/gmol</i>	<i>Abreviação</i>	
		<i>[cátion]</i>	<i>[ânion]</i>
hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	256,13	[emim]	[PF ₆]
hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio	284,18	[bmim]	[PF ₆]
hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio	312,24	[hmim]	[PF ₆]
hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio	340,29	[omim]	[PF ₆]
tetrafluoroborato de butilpiridínio	223,02	[bupy]	[BF ₄]
tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio	282,13	[omim]	[BF ₄]
nitrato de 1-butil-3-metilimidazólio	201,22	[bmim]	[NO ₃]
etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio	236,29	[emim]	[C ₂ H ₅ OSO ₃]
etoxietilsulfato de piridínio	249,28	[py]	[C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OSO ₃]
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-metilimidazólio	377,28	[mmim]	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N].
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio	391,31	[emim]	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N]
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio	419,36	[bmim]	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N]

Recentemente, os líquidos iônicos se tornaram muito populares pelo seu potencial de serem “*solventes projetados*”, quer dizer, com uma escolha cuidadosa de ânions e cátions podem ser obtidos diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações (Huddleston et al., 2001; Blanchard e Brennecke, 2001). Em geral, os líquidos iônicos apresentam as seguintes propriedades:

- . Ponto de fusão baixo ($< 373\text{ K}$) e um longo intervalo de temperatura em fase líquida (perto de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- . Viscosidade manipulável (a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, entre 66 e 1110 cP)
- . Estabilidade até alta temperatura ($> 673\text{ K}$)
- . Pressão do vapor muito baixa e conseqüentemente praticamente sem volatilidade (a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P^{\text{sat}} < 10^{-5}\text{ atm}$)
- . Solubilidade elevada para substâncias orgânicas e inorgânicas polares e não polares

Estas propriedades permitem que possam ser aplicados como substitutos para solventes orgânicos convencionais que geralmente são tóxicos e inflamáveis, sendo sua viscosidade a única limitante, como se mostra na Tabela 1.2:

Tabela 1.2: Ponto de autoignição (*au*) e viscosidade (η) para solventes comuns e líquidos iônicos.

<i>Composto</i>	<i>au (K)</i>	<i>η (cP)</i>	<i>Referência</i>
1-propanol	644,00	1,95	Diadem Public v1.2
Ciclohexano	518,15	0,88	
Etanol	696,00	1,08	
tetrafluoroborato de 1-metil-3-metilimidazolio	Não	36,07	Van Valkenburg et al. (2004)
tetrafluoroborato de 1-metil-3-butilimidazolio	Não	119,78	
Iodato de 1-butil-3-metilimidazolio	Não	1110,00	Huddleston et al. (2001)

A Figura 1.1 mostra o avanço das pesquisas sobre líquidos iônicos, que até o ano 1990 se manteve com uma tendência estável no número de publicações. Após os anos 1990, a pesquisa incrementou-se como conseqüência da possibilidade de projetar líquidos iônicos estáveis em água e ar (Christie et al., 1991; Wilkes e Zaworotko, 1992). Seguiu-se com a extração e isolamento em equilíbrio sólido-líquido (Tian e Huggbanks, 1995); em 1996, Suarez et al. projetam líquidos iônicos não higroscópicos. Em 1997, Seddon descreve propriedades dos líquidos iônicos para síntese e processos catalíticos. Observa-se a hidrofobicidade dos líquidos iônicos, propriedade que lhes permite serem substitutos dos clássicos solventes orgânicos voláteis na extração líquido-líquido (Huddleston et al., 1998) e na extração supercrítica (Blanchard et al., 1999). A primeira modelagem do equilíbrio líquido-vapor (ELV) com misturas contendo líquidos iônicos foi apresentada por Shariati e Peters (2003).

A Tabela 1.3 demonstra algumas das aplicações potenciais dos líquidos iônicos. Muito embora a sua maior aplicação tenha sido como solventes em sistemas com reação química, o uso em processos de separação apresenta excelentes perspectivas potenciais de aplicação.

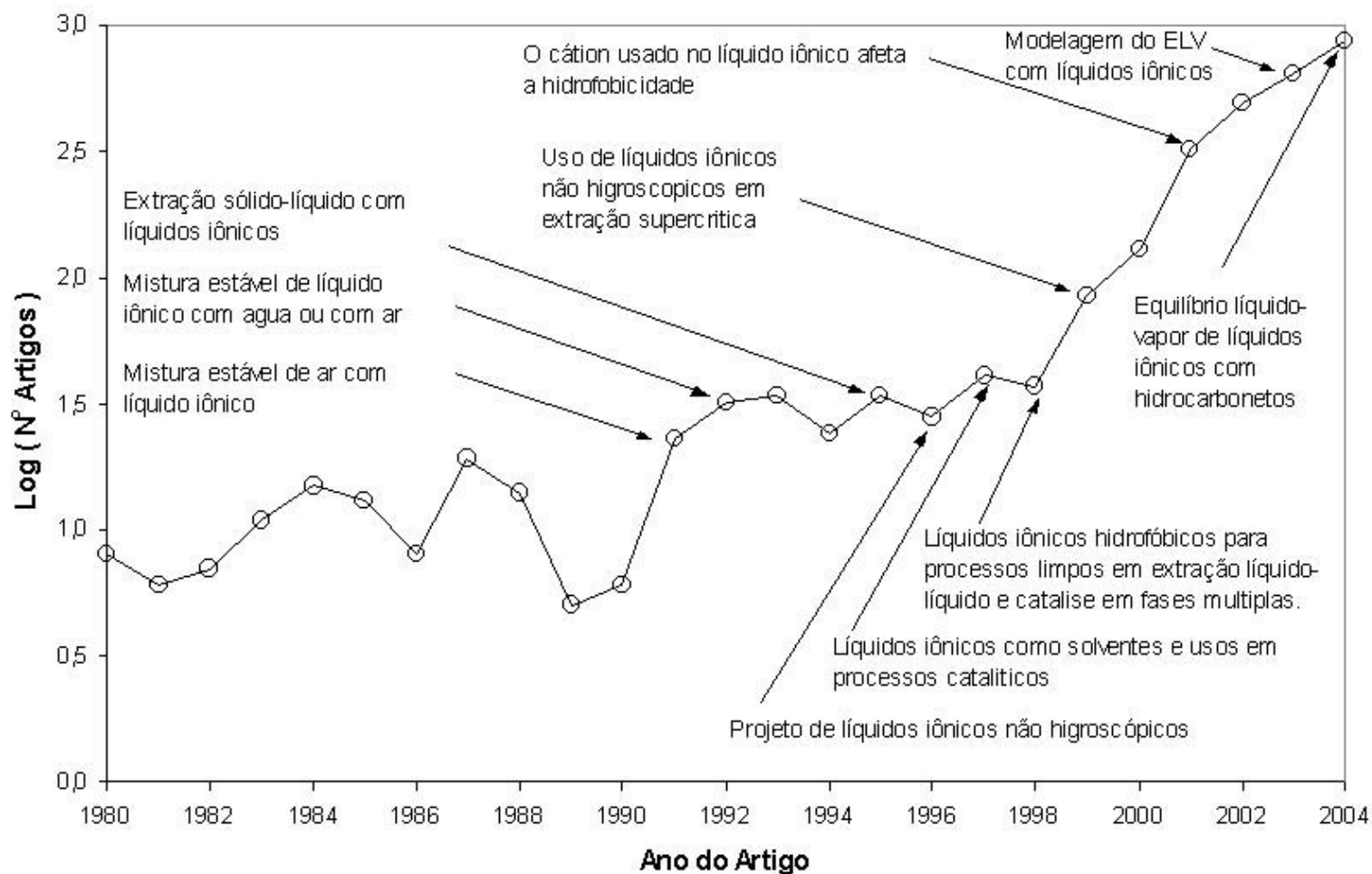


Figura 1.1: Estudo dos líquidos iônicos durante os últimos anos.

Tabela 1.3: Aplicações potenciais dos líquidos iônicos.

<i>Potenciais aplicações</i>	<i>Estudos realizados</i>	<i>Referências</i>
Meio de reação para vários tipos de reações	Hidrogenações, isomerizações, alquilações Friedel-Crafts, reações Diels-Alder, polimerizações Ziegler-Natta	Welton (1999), Holbrey e Seddon (1999)
Separação de gases	Remoção de vapor de água em misturas de gases, membranas líquidas	Anthony <i>et al.</i> (2001, 2002)
Separação de líquidos	Equilíbrio líquido-líquido, pervaporação, extração de íons metálicos, recuperação de biocombustíveis, sistemas de duas fases aquosas, surfactantes	Heintz <i>et al.</i> (2003), Selvan <i>et al.</i> (2000), Wong <i>et al.</i> (2002), Letcher e Deenadayalu (2003), Letcher <i>et al.</i> (2003), Schäfer <i>et al.</i> (2001), Dai <i>et al.</i> (1999), Fadeev e Meagher (2001), Huddleston <i>et al.</i> (1998), Abraham <i>et al.</i> (2003), Merrigan <i>et al.</i> (2000)
Lubrificação	Lubrificantes para aço/alumínio, aço/cerâmica, aço/aço, outros	Ye <i>et al.</i> (2001)
Células de combustível	Baterias de sais de lítio, células fotovoltaicas	Bonhôte <i>et al.</i> (1996), Papageorgiu <i>et al.</i> (1996)
Extração supercrítica	Extração de solutos não voláteis	Blanchard <i>et al.</i> (1999), Blanchard e Brennecke (2001), Shariati e Peters (2003, 2004a, 2004b), Kamps <i>et al.</i> (2003)

Atualmente, a separação de compostos em misturas líquidas com líquidos iônicos tem recebido muita atenção, por se tratar de um processo novo e com um grande potencial para ser reutilizado sem perdas ao ambiente, caracterizando processos ecologicamente limpos. Os líquidos iônicos em processos de separação líquido - vapor esta sendo estudado e no momento o número de publicações sobre ELV com líquidos iônicos é ainda limitado. Os dados experimentais de ELV permitem verificar o potencial dos modelos de G^E , tais como Wilson, NRTL e UNIQUAC, para conhecer a descrição do comportamento real dos sistemas. Além disso, é importante saber se os parâmetros de interação do modelo G^E podem ser aplicados para prever o comportamento do ELV em sistemas multicomponentes com a exatidão requerida. Nos processos com ELV utiliza-se tanto baixa como alta pressão. O termo “baixa pressão” para a pesquisa é considerado quando a pressão total é suficientemente baixa para que todas as correções dos coeficientes de fugacidade sejam a unidade (Sandler, 1999). O termo “alta pressão” é uma pressão suficientemente grande para que se tenha um efeito numérico maior do que a unidade sobre os coeficientes de fugacidade no equilíbrio de fases em consideração.

Trabalhos preliminares têm mostrado que a extração supercrítica com CO_2 é um processo factível para a recuperação de um soluto do seio de um líquido iônico (Blanchard e Brennecke, 2001). Este processo melhora a extração supercrítica convencional e tem a

vantagem de não contaminar o meio ambiente com emissões de solvente, já que os líquidos iônicos não apresentam evaporação por causa das suas pressões de vapor extremamente baixas. No entanto, o conhecimento do equilíbrio de fases em misturas CO₂+líquido iônico é um aspecto crucial nesta tecnologia, que deve ser devidamente estudado. Trabalhos recentes (Kazarian *et al.*, 2000; Blanchard *et al.*, 2001; Blanchard e Brennecke, 2001; Shariati e Peters, 2004a, 2004b; Kamps *et al.*, 2003) abordam o assunto. Resultados obtidos (Blanchard *et al.*, 2001; Blanchard e Brennecke, 2001) sobre o comportamento do sistema [bmim][PF₆] com CO₂ indicam várias características únicas e diferentes da maioria dos sistemas conhecidos. Por um lado, o [bmim][PF₆] pode dissolver uma grande quantidade de CO₂, enquanto a fase vapor estará praticamente isenta de [bmim][PF₆], devido à baixíssima pressão de vapor do mesmo. Desta forma, permanecem no sistema a fase vapor e líquida completamente distinguíveis até pressões da ordem de 400 bar (Blanchard *et al.*, 1999). Esta característica especial do comportamento do ELV do sistema [bmim][PF₆] + CO₂ a altas pressões, diferente de qualquer líquido orgânico com CO₂, faz com que o processo de extração de solutos nos líquidos iônicos com CO₂ seja particularmente atraente.

Blanchard *et al.* (2001) realizaram um estudo completo sobre o equilíbrio de fases de seis sistemas líquido iônico + CO₂ com [bmim][PF₆]; [omim][PF₆]; [omim][BF₄]; [bmim][NO₃]; [emim][EtSO₄]; e [bupy][BF₄]. Mais recentemente, Shariati e Peters (2003) estudaram o comportamento a alta pressão do sistema fluorofôrmio + [bmim][PF₄] a pressões de até 45 MPa, enquanto Kamps *et al.* (2003) estudaram o sistema [bmim][PF₄] + CO₂ a pressões de até 9,7 MPa.

Para verificar a tendência das pesquisas sobre líquidos iônicos, se fez uma procura na base de dados Web of Science (2004), com o termo "ionic liquid", desde 1945 até novembro do 2004, busca que resultou em 2941 artigos. Uma outra procura, agora com os termos "ionic liquid" e "correlation" ou "used to model" ou "equation of state", visando localizar artigos sobre modelagem com líquidos iônicos; reporto apenas 66 publicações. Este resultado demonstra que a modelagem, simulação e predição destes processos tem tido um baixo desenvolvimento, sendo que a maioria dos trabalhos existentes é do tipo experimental com limitada análise dos dados. A modelagem e simulação de processos envolvendo ELV em misturas com líquidos iônicos requerem uma boa predição das condições de equilíbrio entre as fases, condição determinada pela quantidade máxima de

líquido iônico que pode estar na fase gás. Os métodos mais utilizados para modelar o ELV utilizam equações de estado (EdE), onde são particularmente importantes as regras de mistura, que expressam a dependência dos parâmetros da EdE com a concentração de cada uma das substâncias envolvidas. O esforço inicial para modelar o ELV em sistemas supercríticos foi feito utilizando a EdE do virial (Ewald et al., 1953), com resultados não muito satisfatórios. Kurnik et al. (1981) e Hess (1987) apresentam melhores resultados usando equações de estado cúbicas. Mais recentemente, a primeira modelagem de um sistema contendo líquidos iônicos foi apresentada por Shariati e Peters (2003); mas os resultados não foram completos, pois os autores não apresentam desvios na pressão. O principal problema na modelagem no ELV com líquidos iônicos está na grande diferença do tamanho das moléculas envolvidas e a predição da concentração extremamente baixa dos líquidos iônicos na fase vapor. Por exemplo, o dióxido de carbono, um dos solventes supercríticos mais utilizados, tem uma massa molecular de 44 g/mol, enquanto o líquido iônico [omim][BF₄] tem uma massa molecular de 340 g/mol.

O presente trabalho pretende focar o ELV a baixas e altas pressões. Estudou-se o ELV para 18 sistemas a baixa pressão na faixa de 303 K a 353 K e para 9 sistemas de fluidos supercríticos na faixa de 308 K a 360 K. Nas Tabelas 1.4 e 1.5 mostram-se os detalhes dos dados experimentais utilizados no estudo, a alta pressão e a baixa pressão respectivamente. O fluido é designado como “1”, e o líquido iônico como “2”.

Tabela 1.4: Detalhes do ELV para os nove sistemas de líquido iônico com o fluido supercrítico. Na tabela, os valores da temperatura e da pressão foram arredondados ao inteiro mais próximo.

<i>Sistema (1) + (2)</i>	<i>Código</i>	<i>NP</i>	<i>Faixa dos dados</i>				<i>Referência</i>
			<i>T (K)</i>	<i>P (atm)</i>	<i>x₁</i>	<i>y₁</i>	
CHF ₃ + [emim][PF ₆]	A1	100	308-363	16-510	0,1-0,9	0,95-≈1	Shariati e Peters (2003)
CO ₂ + [bmim][NO ₃]	A2	24	313-333	1-92	0,2-0,5	≈1	Blanchard et al.(2001)
CO ₂ + [bmim][PF ₆]	A3	24	313-333	1-92	0,2-0,7	≈1	Blanchard et al.(2001)
CO ₂ + [omim][BF ₄]	A4	24	313-333	1-93	0,2-0,7	≈1	Blanchard et al.(2001)
CO ₂ + [omim][PF ₆]	A5	24	313-333	1-92	0,2-0,8	≈1	Blanchard et al.(2001)
CO ₂ + [emim][C ₂ H ₅ OSO ₃]	A6	24	313-333	1-93	0,1-0,5	≈1	Blanchard et al.(2001)
CO ₂ + [emim][PF ₆]	A7	74	313-358	15-958	0,1-0,6	≈1	Shariati e Peters (2004a)
CO ₂ + [hmim][PF ₆]	A8	98	308-359	6-934	0,1-0,7	≈1	Shariati e Peters (2004b)
CO ₂ + [bupy][BF ₄]	A9	24	313-333	1-95	0,1-0,6	≈1	Blanchard et al.(2001)

Observa-se que o sistema A1 apresenta solubilidade de [emim][PF₆] em CHF₃ supercrítico; mas os outros sistemas estão isentos de líquido iônico na fase gás.

Tabela 1.5: Detalhes do ELV para os dezoito sistemas de líquido iônico com hidrocarbonetos. Na tabela, os valores da temperatura e da pressão foram arredondados ao inteiro mais próximo.

<i>Sistema (1) + (2)</i>	<i>Código</i>	<i>NP</i>	<i>Faixa dos dados</i>			<i>Referência</i>
			<i>T(K)</i>	<i>P (atm)</i>	<i>x₁</i>	
Benzeno + [bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B1	38	353	0,014-0,995	0,012-1,000	Kato et al. (2004)
Benzeno + [C ₅ H ₅ NH][C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OSO ₃]	B2	23	333	0,007-0,510	0,004-0,726	
Benzeno + [emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B3	38	353	0,014-0,997	0,010-1,000	
Benzeno + [emim][C ₂ H ₅ OSO ₃]	B4	22	303	0,003-0,158	0,005-1,000	
Benzeno + [mmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B5	35	353	0,013-0,998	0,009-1,000	
Ciclohexano + [bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B6	36	353	0,056-0,977	0,009-1,000	
Ciclohexano+ [emim][C ₂ H ₅ OSO ₃]	B7	29	303	0,031-0,160	0,002-1,000	
Ciclohexano + [emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B8	23	353	0,074-0,980	0,007-0,763	
Ciclohexano + [mmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B9	31	353	0,098-0,978	0,007-1,000	
Ciclohexano + [emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B10	40	353	0,046-0,914	0,008-1,000	
Hexano + [emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B11	40	353	0,184-1,404	0,008-1,000	
Tolueno + [C ₅ H ₅ NH][C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OSO ₃]	B12	23	333	0,003-0,181	0,003-0,687	
Acetona + [emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B13	29	353	0,011-2,123	0,013-1,000	Döker e Gmehling (2005)
Acetona + [bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B14	38	353	0,014-0,995	0,012-1,000	
2-Propanol + [emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B15	35	353	0,022-0,909	0,018-1,000	
2-Propanol + [bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B16	32	353	0,038-0,908	0,037-1,000	
Água + [emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B17	21	353	0,031-0,468	0,029-0,945	
Água + [bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	B18	20	353	0,052-0,465	0,049-0,977	

Também se estudou o ELV para 4 sistemas ternários com líquidos iônicos a baixa pressão; estes sistemas são mostrados na Tabela 1.6.

Tabela 1.6: Detalhes do ELV para sistemas ternários. Os dados foram obtidos de Döker e Gmehling (2005).

<i>Sistemas: (1) + (2) + (3)</i>	<i>NP</i>	<i>Faixa dos dados</i>			
		<i>T (K)</i>	<i>P (atm)</i>	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>
[bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + 2-Propanol + Água	89	353,15	0,055-0,955	0,952-0,022	0,008-0,769
[bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + Acetona + 2-Propanol	91	353,15	0,029-1,835	0,971-0,045	0,004-0,770
[emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + 2-Propanol + Água	92	353,15	0,043-0,947	0,037-0,956	0,007-0,753
[emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + Acetona + 2-Propanol	90	353,15	0,040-1,758	0,066-0,953	0,007-0,737

Para ter uma visão do impacto deste trabalho na indústria mostra-se a Figura 1.2, onde a destilação simples e extração supercrítica são as áreas de inserção. O uso dos líquidos iônicos para processos de separação a baixa e alta pressão é uma tecnologia emergente, que requer ser estudada em todos os seus aspectos, incluindo a modelagem dos sistemas nas condições de equilíbrio termodinâmico.

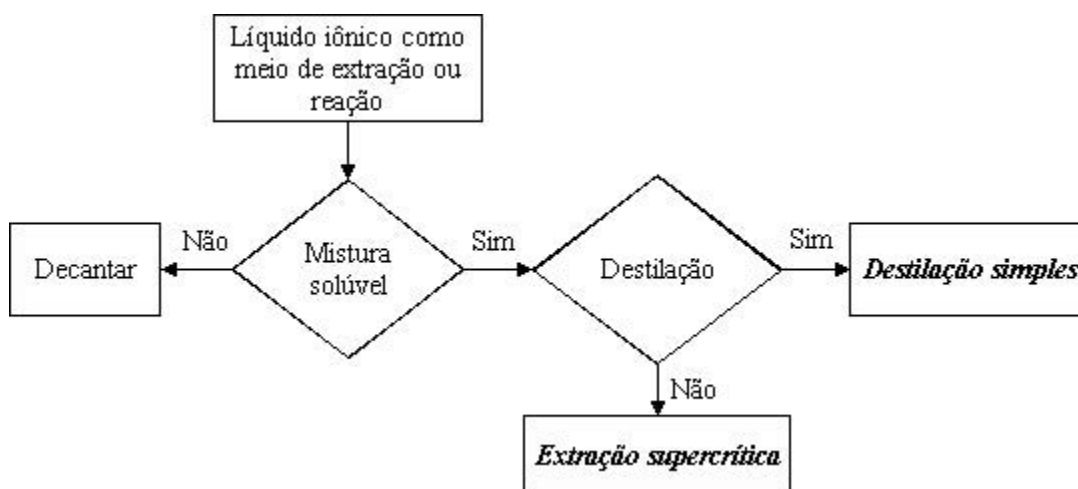


Figura 1.2: Modelagem nas áreas de destilação com líquidos iônicos.

A Tabela 1.7 mostra a contribuição dos artigos sobre a modelagem no ELV através do tempo. Neste estudo, será utilizada a bem conhecida equação de estado cúbica de Peng e Robinson (1976) e serão avaliadas algumas regras de mistura já existentes, como as de van der Waals e Wong e Sandler (1992), onde a regra de mistura de Wong e Sandler utiliza os modelos UNIQUAC ou NRTL. As regras de mistura atualmente em uso não consideram de forma adequada o problema da grande assimetria e do comportamento físico-químico entre os componentes. Portanto, estes modelos não permitem predizer o equilíbrio de fases em sistemas supercríticos de forma adequada.

A correlação dos parâmetros realiza-se com uma função objetivo que contém o ponto de bolha do sistema mais a concentração do líquido iônico na fase gás. Em uma primeira etapa usou-se o algoritmo de Levenberg-Marquardt (Reilly, 1972) com o método GRID; a seguir procurou-se uma melhor técnica de minimização global, e foi desenvolvido um algoritmo genético, técnica estocástica de minimização global. A busca dos parâmetros ótimos globais realiza-se dentro de um amplo intervalo de soluções possíveis.

Os valores do volume e a área superficial molecular são necessários para poder calcular os parâmetros estruturais r e q do modelo UNIQUAC. Em uma abordagem alternativa ao tradicional método de Bondi, foram usados dois tipos de dados para calcular o volume e a área superficial molecular, dados do software ChemOffice 6 e dados do software Modeling Molecular Pro (MMP).

Outra parte do trabalho se propõe analisar a consistência termodinâmica de dados conflitantes apresentados na literatura. A análise da consistência é feita baseado no teste proposto por Valderrama e Alvarez (2004a).

Os resultados da modelagem são satisfatórios para sistemas com pressão entre 1 e 100 atm somente; para sistemas fora deste limite, os resultados são muito pobres. Os resultados do teste de consistência termodinâmica mostram que existem dados para o sistema CO_2 supercrítico + hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio termodinamicamente inconsistentes.

Tabela 1.7: Contribuições existentes na literatura internacional.

<i>Áreas de estudo</i>	<i>Estudos realizados</i>	<i>Referências</i>
Equações da forma de van der Waals e a teoria dos estados correspondentes	Primeira versão da EdE cúbica, foi capaz de representar a coexistência do líquido e vapor. Origem da EdE de van der Waals (vdW).	van der Waals, 1873
	Equação empírica multivariável para o ELV de hidrocarbonetos. Origem da EdE BWR.	Benedict et al, 1940
	Expõe o princípio dos estados correspondentes.	Guggenheim, 1945
	Aplicação das fugacidades em mistura de gases.	Joffe, 1948
	Melhora da exatidão da EdE de vdW, usando o termo atrativo dependente da temperatura. Origem da EdE de Redlich-Kwong (RK).	Redlich e Kwong, 1949
	Aplicação do princípio dos estados correspondentes ao ELV.	Hobson e Weber, 1956
	Aplicação dos estados correspondentes a misturas binárias de ELV.	King, 1958
	Predição do ELV usando o princípio dos estados correspondentes.	Leland et al., 1962
	O princípio dos estados correspondentes e funções de excesso para misturas de n-alcanos.	Bhattacharyya et al., 1964
	Importante melhora na exatidão da fugacidade usando parâmetros de interação empíricos na constante “a” da EdE de RK.	Joffe e Zudkevitch, 1966
	Modificação do termo repulsivo da EdE vdW e obtiveram expressões de fluidos com modelo de esfera rígida.	Carnahan e Starling, 1969
	Uso da EdE RK para correlacionar ELV.	Joffe et al., 1970
	Modificação do termo dependente da temperatura da EdE RK. Origem da EdE Soave-Redlich-Kwong (SRK).	Soave, 1972
	EdE para prever com exatidão a pressão de vapor, densidade do líquido e ELV. Origem da EdE Peng-Robinson (PR)	Peng e Robinson, 1976
	Estudo das restrições para os parâmetros das EdE.	Martin, 1979.
	Regras de mistura com modelos da energia livre de Gibbs de excesso. Origem da regra de mistura de Huron e Vidal (HV).	Huron e Vidal, 1979
	EdE com três constantes. Origem da EdE Patel-Teja (PT).	Patel e Teja, 1982
	EdE vdW modificada para modelar o ELV	Adachi e Lu, 1984
	Nova parametrização das EdEs RK e PR, aplicação de regras de mistura e parâmetros de interação independentes da temperatura.	Kwak e Mansoori, 1986
	Proposta de uma EdE com teoria da perturbação de esferas para soluções de polímeros.	Copeman e Stein, 1987
	Proposta de uma regra de mistura não quadrática, para sistemas altamente polares e assimétricos.	Panagiotopoulos e Reid, 1986
	Alguns exemplos da falha das regras de mistura de van der Waals para misturas fortemente não ideais.	Anderko, 1990
	Uso da EdE SRK com uma regra de mistura que usa o modelo UNIFAC. Origem da EdE PSRK.	Holderbaum e Gmehling, 1991
	Aplicação da EdE PR a sistemas de soluções de cloreto de sódio e gases a altas pressões.	Kwak e Anderson, 1991
	Concluiu-se que a regra de mistura de vdW é confiável para sistemas contendo moléculas até oito vezes diferentes no volume	Harismiadis et al., 1991
	Estudo da regra de mistura de HV a baixas pressões.	Lermite e Vidal, 1992
	Regra de mistura para uma EdE para satisfazer o segundo coeficiente da equação do virial. Origem da regra de mistura de Wong Sandler (WS).	Wong e Sandler, 1992
	Dados para $\alpha(T)$ de Aznar e Silva-Telles, para a EdE de SRK	Aznar e Silva-Telles, 1995
	Modificação da regra de mistura de WS reescrevendo o termo cruzado do segundo coeficiente do virial para melhorar a exatidão.	Orbey e Sandler, 1995
	Modelagem da solubilidade de gases em mistura de sais, com EdE RK, e para os sais usa T_c e P_c de um composto similar.	Sørensen et al., 2002

Tabela 1.7: Continuação

Modelos semiempíricos para G^E	Obtenção de parâmetros de interação binários, usados para prever sistemas ternários, em sistemas líquidos.	Wohl, 1946
	Estudo do ELV, apresentando uma nova expressão para a energia livre de Gibbs em excesso. Desenvolvimento do conceito da composição local, onde cada composto tem diferente energia de interação. Surgimento da equação de Wilson.	Wilson, 1964
	Uso do conceito da composição para misturas líquida. Origina a equação NRTL.	Renon e Prausnitz, 1968
	Generalização da equação quasi-química de Guggenheim. Aplicação para misturas de líquidos. Origem do modelo UNIQUAC	Abrams e Prausnitz, 1975
	Predição do ELV com contribuição de grupos para o coeficiente de atividade. Origem do modelo UNIFAC.	Fredenslund et al., 1975, 1977
	Proposta de nova regra de mistura aplicada a sistemas simétricos e assimétricos para a EdE PR.	Voutsas et al., 2004
Extensão do modelo Debye-Hückel para soluções de eletrólitos	Proposta de potenciais de longo alcance. Surgimento da teoria de Debye e Hückel.	Debye e Hückel, 1923
	Generalização da teoria de Debye-Hückel para soluções de eletrólitos.	Outhwait 1969
	Uso do modelo da composição local com a teoria de Debye-Hückel para modelar a energia livre de Gibbs em excesso para sistemas de eletrólitos.	Chen et al., 1982
	Novo método para correlação e predição do ELV. O modelo usa UNIQUAC e Debye-Hückel.	Sander et al., 1986
	Método modificado UNIFAC-Dortmund, para prever o ELV de sais com solventes. O termo da teoria de Debye-Hückel foi deixado fora.	Aznar e Silva-Telles, 2001
	Extensão da EdE Valderrama-Patel-Teja para modelar o ELV de misturas de eletrólitos, não usando o termo de Debye-Hückel.	Masoudi et al., 2003
Teoria quase-química	Modelo UNIQUAC com o termo Debye-Hückel para correlacionar e prever o equilíbrio vapor-líquido-líquido-sólido em misturas de sais com solventes.	Thomsen et al., 2004
	Estudo do comportamento das solubilidades em mistura de líquidos. Origem da teoria de solução regular.	Hildebrand, 1929
	Construção de um modelo com a função de partição para explicar o comportamento dos fluidos de tipo "Lattice". Origem da teoria quase-química.	Guggenheim, 1935
	Teoria quase-química aplicada nas misturas regulares.	Li, 1949
	Estudo das equações da teoria quase-química	Guggenheim, 1952
Simulação molecular	Teoria quase-química e teoria de perturbação para fluidos associados.	Economou e Donohue, 1991
	Aplicação de simulações tipo Monte-Carlo para equilíbrio de fases em mistura de fluidos supercríticos.	Panagiotopoulos, 1989
	Desenvolvimento da equação SAFT (Statistical-Associating-Fluid -Theory)	Chapman et al., 1990
	Considerações para o desenvolvimento das EdE's com base molecular	Nezbeda, 2001
	Aplicação do software Cosmo-RS para prever o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias.	Spuhl e Arlt, 2004

1.2. OBJETIVOS

1- Avaliar os modelos existentes na literatura para a predição e correlação do equilíbrio de fases em sistemas binários líquido iônico + fluido supercrítico e líquido iônico + fluido a baixa pressão, através da implementação de um programa.

2- Avaliar o programa desenvolvido para a correlação e predição do equilíbrio de fases líquido-vapor para sistemas ternários contendo líquidos iônicos.

3- Avaliar a consistência termodinâmica dos dados experimentais para sistemas reportados por diferentes autores.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O capítulo II apresenta os fundamentos termodinâmicos que definem os critérios do equilíbrio entre fases líquido-vapor, com abordagem ϕ - ϕ . Apresenta também as relações matemáticas dos dados PVT, representada pelas equações de estado cúbicas, com especial interesse na EdE de Peng-Robinson. A regra de mistura de van der Waals e de Wong-Sandler são utilizadas neste trabalho. Também se apresenta o teste utilizado na consistência termodinâmica.

O capítulo III apresenta a estratégia adotada para estimar os parâmetros de interação binários usando, no primeiro momento o método Levenberg-Marquardt e logo, em um segundo momento, é desenvolvido e usado um algoritmo genético, na busca do ótimo global.

No capítulo IV propõe-se uma solução para utilizar a regra de mistura Wong e Sandler com o modelo UNIQUAC, já que este modelo precisa dos parâmetros estruturais da área (q) e volume (r) da molécula. Assim, apresenta-se um método para obter os valores dos parâmetros estruturais para substâncias novas, utilizando sua estrutura molecular.

No capítulo V, apresentam-se os resultados por etapas do desenvolvimento de este trabalho e a partir dos dados experimentais, apresentam-se os resultados da modelagem do ELV, através da EdE de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals e Wong-Sandler. Os resultados apresentados correspondem aos ótimos globais em cada caso.

No capítulo VI, apresentam-se as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

O apêndice A apresenta os fluxogramas projetados para a modelagem do ELV. Além disso, apresenta-se o algoritmo para calcular o ótimo global pelo método Levenberg-Marquardt.

As fórmulas estruturais dos líquidos iônicos que foram usados neste estudo para a modelagem do ELV são apresentadas no Apêndice B.

A produção bibliográfica obtida neste trabalho apresenta-se no Apêndice C.

CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

2.1. CRITÉRIOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES

Sabe-se bem que a fase líquida de um fluido está no equilíbrio com seu vapor se (i) a temperatura (T) e a pressão (P) de ambas as fases são iguais (equilíbrio térmico e mecânico), e (ii) o potencial químico (μ) do vapor e do líquido são equivalentes (equilíbrio químico). Então o resultado final para um sistema fechado com π fases e N componentes, fica:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad (2.1)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\pi$$

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\pi$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\pi \quad (2.2)$$

$\vdots$

$$\mu_N^1 = \mu_N^2 = \dots = \mu_N^\pi$$

Este conjunto de equações provê o critério básico para o equilíbrio de fases. Como o potencial químico não é uma quantidade mensurável no mundo físico, então é desejável expressá-lo em termos de funções auxiliares. Uma função auxiliar é a fugacidade, e o seu desenvolvimento começa com a relação:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (2.3)$$

$$d\mu_i = v_i dP - s_i dT$$

A temperatura constante, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = v_i \quad (2.4)$$

e para um gás ideal:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad (2.5)$$

integrando a T constante:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) \quad (2.6)$$

e definindo a fugacidade como:

$$\frac{f_i}{y_i P} \rightarrow 1 \Leftrightarrow P \rightarrow 0 \quad (2.7)$$

Substituindo a Equação 2.7 na Equação. 2.6:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^o}\right) \quad (2.8)$$

Escrevendo a Equação 2.8 para as fases 1 e 2, obtêm-se:

$$\mu_i^1 - \mu_i^{o1} = RT \ln\left(\frac{f_i^1}{f_i^{o1}}\right) \quad (2.9)$$

$$\mu_i^2 - \mu_i^{o2} = RT \ln\left(\frac{f_i^2}{f_i^{o2}}\right) \quad (2.10)$$

usando-se as Equação 2.9 e 2.10 na igualdade de potenciais (Equação 2.2), tem-se:

$$\mu_i^{o1} + RT \ln\left(\frac{f_i^1}{f_i^{o1}}\right) = \mu_i^{o2} + RT \ln\left(\frac{f_i^2}{f_i^{o2}}\right) \quad (2.11)$$

Supondo o mesmo estado padrão, tem-se:

$$\mu_i^{o1} = \mu_i^{o2} \quad (2.12)$$

$$f_i^{o1} = f_i^{o2} \quad (2.13)$$

o que leva à nova forma da equação fundamental para o equilíbrio de fases:

$$f_i^l = f_i^2 = \dots = f_i^\pi \quad (2.14)$$

2.2. RELAÇÕES TERMODINÂMICAS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

De uma forma geral, o equilíbrio de fases é representado pela condição de isofugacidade, quer dizer, as fugacidades de cada um dos componentes na mistura devem ser iguais ao longo de todas as fases; esta condição é representada pela equação 2.14. Então para a fase líquida (L) e vapor (V), tem-se:

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.15)$$

As fugacidades são geralmente representadas pelo coeficiente de fugacidade, quando há uma fase vapor envolvida, e pelo coeficiente de atividade, quando há uma fase líquida envolvida, na chamada abordagem assimétrica ou γ - ϕ . No entanto, é possível representar as fugacidades em ambas fases usando apenas o coeficiente de fugacidade, na abordagem simétrica ou ϕ - ϕ .

Ambas as abordagens são utilizadas atualmente, dependendo dos modelos disponíveis e das condições de pressão existentes no equilíbrio. A abordagem assimétrica é mais utilizada no equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões, já que não precisa correção do coeficiente de fugacidade. Em geral, a abordagem assimétrica é expressa por:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f(T, P), \quad f(T, P) = P_i^{sat} \phi_i^{sat} e^{[V_i^L (P - P_i^{sat}) / RT]} \quad (2.16)$$

$$f_i^V = \phi_i y_i P \quad (2.17)$$

A abordagem simétrica utiliza uma equação de estado para calcular os coeficientes de fugacidade e é preferencialmente usada no equilíbrio líquido-vapor a alta pressão. Assim, no caso da abordagem simétrica, a condição de isofugacidade no equilíbrio líquido-vapor é expressa por:

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (2.18)$$

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (2.19)$$

onde ϕ_i são os coeficientes de fugacidade, e são calculados da seguinte relação termodinamicamente exata (Prausnitz et al., 1999)

$$\ln \phi_i^L = \frac{I}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - n \left(\frac{PV^L}{RT} \right) \quad (2.20)$$

$$\ln \phi_i^V = \frac{I}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - n \left(\frac{PV^V}{RT} \right) \quad (2.21)$$

Para desenvolver as equações precisa-se de uma EdE explícita em P , a qual determina a forma analítica de $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}}$

2.3. EQUAÇÕES DE ESTADO

As equações de estado cumprem um importante papel na engenharia química e no estudo do equilíbrio de fases dos fluidos. Originalmente, estas foram usadas para componentes puros. Quando foram aplicadas a misturas, foram usadas somente para misturas não polares (Soave, 1972; Peng e Robinson, 1976) e fracamente polares (Huron et al., 1978; Asselineau et al., 1978; Graboski e Daubert, 1978). Com o desenvolvimento de regras de misturas mais sofisticadas, as equações de estado tornaram-se rapidamente úteis para o cálculo do equilíbrio de fases em misturas não-polares e polares. A vantagem das equações de estado é sua grande escala de aplicabilidade na temperatura e na pressão, desde

gases leves até líquidos densos. Podem ser usadas para modelar os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, e o equilíbrio dos fluidos supercríticos. Para determinar o alcance deste trabalho, faz-se uma classificação das EdE, mostrada na Figura 2.1. Este trabalho se limita a usar aspectos que o autor encontra relevantes no grupo *cúbicas* do *tipo vdW*.

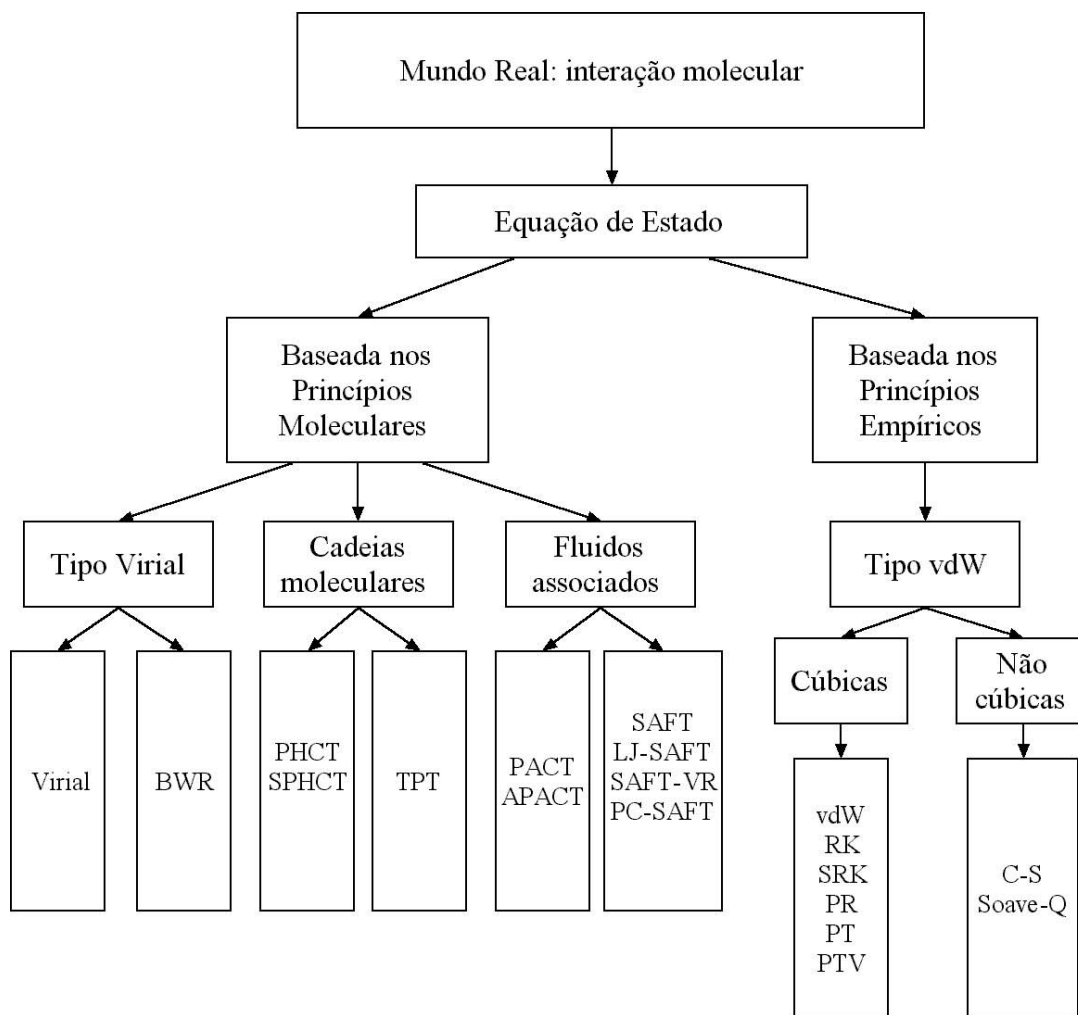


Figura 2.1: Breve classificação das equações de estado.

A Figura 2.1 descreve as principais EdE cúbicas, como a EdE de vdW, que foi a primeira em prever a coexistência do líquido-vapor. Mais adiante a equação de estado RK (Redlich e Kwong, 1949) melhorou a exatidão da EdE de vdW propondo uma dependência da temperatura para o termo atrativo. As equações SRK e PR são modificações adicionais para a EdE de RK propostas por Soave (1972) e Peng e Robinson (1976), respectivamente, para prever mais exatamente a pressão do vapor, a densidade, e as relações do equilíbrio.

Nas principais EdE não cúbicas se têm a EdE de C-S (Carnahan e Starling, 1969) e a de Soave (1990), que propôs uma EdE de quarta ordem para líquidos puros (Soave-Q).

A equação virial tem base teórica mas é inaplicável para gases a altas pressões. Como solução foi proposta a EdE BWR (Benedict, Webb e Rubbin, 1940) aplicada ao ELV de hidrocarbonetos; mas a quantidade de parâmetros utilizada faz dela pouco manipulável.

Baseado nas teorias de Prigogine (1957) e Flory (1965), Beret e Prausnitz (1975) e Donohue e Prausnitz (1978) construíram uma equação para tratar as moléculas como segmentos de cadeia, PHCT (Perturbed Hard Chain Theory). Para superar a complexidade matemática da PHCT, Kim et al. (1986) desenvolveram uma versão simplificada de PHCT (SPHCT) substituindo a parte atrativa complexa da PHCT por uma expressão mais simples. Para levar em consideração o aumento nas atrações devido às forças dipolares e quadrupolares, Vimalchand e Donohue (1985) obtiveram cálculos multipolares razoavelmente exatos para misturas, usando a teoria PACT (Perturbed Anisotropic Chain Theory). Ikononou e Donohue (1986) estenderam o modelo PACT para obter uma EdE que considera a existência das pontes de hidrogênio, “Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory” (APACT).

Os avanços em mecânica estatística e o aumento do poder dos computadores permitiram o desenvolvimento de uma EdE baseada nos princípios moleculares, que são exatos para fluidos reais e misturas. Usando a teoria de Wertheim (Wertheim, 1986a, 1986b, 1986c), Chapman et al. (1990) e Huang e Radosz (1990) desenvolveram a EdE SAFT (Statistical-Associating-Fluid-Theory) que é exata para líquidos puros e misturas que contêm fluidos associados. Recentemente, várias versões modificadas, tais como LJ-SAFT (Kraska e Gubbins, 1996a, 1996b), SAFT-VR (Gil-Villegas et al., 1997), PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2001), foram desenvolvidos.

2.4. EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Aqui são descritas as equações de estado cúbicas com ênfase particular na aplicação ao equilíbrio de fases.

2.4.1. Equação de van der Waals

A equação de estado de van der Waals, proposta em 1873 (Rowlinson, 1988), foi a primeira equação capaz de representar a coexistência das fases líquida-vapor.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.22)$$

onde P é a pressão, T é a temperatura, v é o volume molar e R a constante dos gases. O parâmetro “ a ” é uma medida das forças atrativas entre as moléculas e o parâmetro “ b ” é uma medida do tamanho das moléculas. Ambos podem ser obtidos das propriedades críticas do composto. A EdE de vdW pode ser considerada como termos “repulsivo” + “atrativo”, obtidos da contribuição repulsiva e atrativa das interações intermoleculares, respectivamente. Esta equação dá uma descrição qualitativa das fases do vapor e do líquido e de suas transições (Van Konynenburg e Scott, 1980); mas raramente é suficientemente exata para cálculos de equilíbrio de fases. Um exemplo simples é que, para todos os fluidos, o fator de compressibilidade crítico é predito em 0,375, quando o valor real para vários hidrocarbonetos varia entre 0,24 até 0,29.

2.4.2. Modificação do Termo Atrativo na Equação de van der Waals

Algumas modificações do termo atrativo e as referências estão na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Resumo das modificações do termo atrativo da equação de van der Waals.

<i>Autores</i>	<i>Ano</i>	<i>Termo Atrativo</i>	<i>Autores</i>	<i>Ano</i>	<i>Termo Atrativo</i>
Redlich e Kwong	1949	$\frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}$	Kubic	1982	$\frac{a(T)}{(v+c)^2}$
Soave	1972	$\frac{a(T)}{v(v+b)}$	Patel e Teja	1982	$\frac{a(T)}{v(v+bc)+c(v-b)}$
Peng e Robinson	1976	$\frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$	Adachi, Lu e Sugie	1983	$\frac{a(T)}{(v-b_2)(v+b_3)}$
Fuller	1976	$\frac{a(T)}{v(v+bc)}$	Stryjek e Vera*	1986a	$\frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$
Schmidt e Wenzel	1980	$\frac{a(T)}{v^2+ubv+b^2w}$	Trebbble e Bishnoi	1988	$\frac{a(T)}{v^2+(b+c)v-(bc+d^2)}$
Harmens e Knapp	1980	$\frac{a(T)}{v^2+bcv-(c-l)b^2}$	Schwartzentruber e Renon	1989	$\frac{a(T)}{(v+c)(v+2c+b)}$

*modificação na função $\alpha(T)$

O modelo mais importante e de melhor sucesso para a modificação da EdE de van der Waals foi proposto por Redlich e Kwong (1949), o qual reteve o termo de esfera rígida de vdW, mas uma dependência da temperatura foi introduzida no termo atrativo:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (2.23)$$

A EdE de Redlich-Kwong pode ser usada para misturas utilizando regras de mistura nos parâmetros da equação de estado.

O sucesso da EdE de Redlich-Kwong foi o início para muitas melhorias empíricas adicionais. Soave (1972) sugeriu substituir o termo $a/T^{0.5}$ por um termo geral $a(T)$ dependente da temperatura e originou a EdE de Soave-Redlich-Kwong (SRK):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.24)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.25)$$

$$a_c = 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad \alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad (2.26)$$

$$m = 0,480 + 157\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.27)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.28)$$

onde ω é o fator acêntrico. Para testar esta EdE foram calculadas as pressões de vapor de hidrocarbonetos e diversos sistemas binários e logo comparadas com os dados experimentais mostrando boa exatidão (Soave, 1972).

Em 1976, Peng e Robinson redefiniam $a(T)$ como:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.29)$$

$$a_c = 0,45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad \alpha(T) = \left[1 + k \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad (2.30)$$

$$k = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26922\omega^2 \quad (2.31)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.32)$$

Reconhecendo que o fator de compressibilidade crítico da EdE de Redlich-Kwong ($Z_c = 0,333$) é superestimado, propuseram uma dependência diferente do volume:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.33)$$

A EdE de PR melhora levemente a predição dos volumes de líquidos e prediz um fator de compressibilidade crítico de $Z_c = 0,307$. Peng e Robinson (1976) deram exemplos do uso da sua equação para predizer a pressão do vapor e o comportamento volumétrico de um componente, o comportamento das fases e volumétrico de sistemas binários, ternários e multicomponentes, e concluíram que pode ser usada para predizer as pressões do vapor de substâncias puras e as relações das constantes de equilíbrio das misturas. Han et al. (1988) reportam que a EdE de PR foi superior para predizer o equilíbrio líquido-vapor em misturas que contêm hidrogênio e nitrogênio.

As equações de PR e de SRK são usadas extensamente na indústria. As vantagens destas equações são que elas podem representar facilmente e com boa precisão a relação entre a temperatura, a pressão, e as composições das fases em sistemas binários e multicomponentes. Requerem apenas as propriedades críticas e o fator acêntrico para os parâmetros generalizados, utilizam baixo tempo de computação e chegam a uma boa predição do equilíbrio de fases. Entretanto, o sucesso destas modificações é restrito à estimação da pressão do vapor, pois os volumes calculados de líquidos saturados não são melhorados e são invariavelmente mais elevados do que os dados medidos.

Hoje é prática comum representar o parâmetro de energia “ $a(T)$ ” como uma constante a_c multiplicada por uma função adimensional $\alpha(T)$. A constante a_c é obtida pela aplicação da condição de continuidade da isoterma crítica, enquanto $\alpha(T)$ é uma função empírica da temperatura, introduzida por Wilson (1964) para considerar a dependência com

a temperatura do termo atrativo. Até hoje, as modificações da função $\alpha(T)$ no termo atrativo para as EdE de SRK e PR têm o propósito de melhorar a correlação e predição da pressão de vapor dos fluidos. A mais popular destas funções é a proposta por Soave; mas uma proposta mais moderna para o termo $\alpha(T)$ é o modelo *AS* (Almeida et al., 1991) que for aplicado com êxito por Aznar e Silva - Telles (1992). O modelo *AS* é de forma exponencial com três parâmetros, e é expresso como:

$$\alpha(T) = \exp[-m(1 - Tr) |1 - Tr|^{\Gamma-1} + n(Tr^{-1} - 1)] \quad (2.34)$$

onde os parâmetros m , n e Γ são dependentes de cada composto. Aznar e Silva-Telles (1995, 1997) e Aznar et al. (2003) obtiveram as constantes m , n e Γ para as equações cúbicas de estado de SRK, PR e PTV (Valderrama, 1990), para mais de 450 substâncias de variadas polaridades.

2.4.3. Modificação do Termo Repulsivo na Equação de van der Waals

Outra maneira de modificar a EdE de vdW é examinar o termo repulsivo do modelo. Assim, foram desenvolvidas representações para as interações repulsivas de esferas rígidas e o termo $\eta=4b/v$ foi incorporado na equação de estado; algumas delas e as respectivas referências são mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Resumo das modificações do termo repulsivo da equação de van der Waals.

<i>Autores</i>	<i>Ano</i>	<i>Termo Repulsivo</i>
Reiss et al.	1959	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2)}{v(1 - \eta)^3}$
Thiele	1963	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2)}{v(1 - \eta)^3}$
Guggenheim	1965	$\frac{RT}{v(1 - \eta)^4}$
Carnahan e Starling	1969	$\frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{v(1 - \eta)^3}$
Scott	1971	$\frac{RT(v + b)}{v(v - b)}$
Boublik	1981	$\frac{RT(1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3)}{v(1 - \eta)^3}$

2.5. REGRAS DE MISTURA NAS EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

A grande utilidade da equação de estado é para os cálculos do equilíbrio de fases que envolvem misturas. A suposição inerente em tal cálculo é que a mesma equação de estado usada para fluidos puros pode ser usada para misturas se tivéssemos uma maneira satisfatória de obter os parâmetros da mistura. Isto é conseguido geralmente usando regras de mistura e regras de combinação, que relacionam as propriedades dos componentes puros com a mistura. As constantes da EdE, como exemplo “ a ” e “ b ” na Equação 2.33 são expressas como funções da concentração dos diferentes componentes na mistura, com as chamadas regras de mistura, obtendo “ a_m ” e “ b_m ”. O estudo aqui será limitado a estes dois parâmetros que têm um significado físico real e são comuns a muitas EdE.

2.5.1. Regra de Mistura de van der Waals

As regras de mistura mais extensamente usadas são as de van der Waals:

$$a_m = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (2.35)$$

$$b_m = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \quad (2.36)$$

onde a_i e b_i são as constantes da equação para componente puro “ i ” e os parâmetros transversais a_{ij} e b_{ij} são determinadas por uma regra apropriada de combinação com ou sem parâmetro de interação binário. Em uma comparação (Harismiadis et al., 1991) com simulação computacional concluiu que as regras de mistura de van der Waals dão boa correlação do ELV para misturas com componentes que exibem até uma diferença no volume molecular em fator de oito. Anderko (1990) apresentou alguns exemplos da falha das regras de mistura de van der Waals para misturas fortemente não ideais.

2.5.2. Modificações na Regra de Mistura de van der Waals

Muitos pesquisadores (Adachi e Sugie, 1986, Panagiotopoulos e Reid, 1986, Stryjek e Vera, 1986a, 1986b, Schwartzenuber et al., 1987, Sandoval et al., 1989) propuseram modificações para as regra de van der Waals. Usaram idéias similares, isto é, incluir parâmetros de interação binários dependentes da composição ao parâmetro “ a ” na

regra de mistura de van der Waals e deixar a regra do parâmetro “*b*” inalterada. Algumas destas idéias e as referências são sumarizadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Resumo dos parâmetros de interação dependentes da composição.

<i>Autores</i>	<i>Ano</i>	<i>Termo a_{ij}</i>
Adachi e Sugie	1986	$(a_i a_j)^{0,5} [1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)]$
Panagiotopoulos e Reid	1986	$(a_i a_j)^{0,5} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})]$
Stryjek e Vera	1986b	$(a_i a_j)^{0,5} [1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}]$
Stryjek e Vera	1986b	$(a_i a_j)^{0,5} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right]$
Schwartzentruber et al.	1987	$(a_i a_j)^{0,5} \left[1 - k_{ij} - l_{ij} \frac{m_{ij} x_i - m_{ji} x_j}{m_{ij} x_i + m_{ji} x_j} (x_i + x_j) \right]$ $k_{ij} = k_{ji}; l_{ij} = -l_{ji}; m_{ji} = 1 - m_{ij}; k_{ii} = l_{ii} = 0$
Sandoval et al.	1989	$(a_i a_j)^{0,5} [1 - (k_{ij} x_i + k_{ji} x_j) - 0,5(k_{ij} + k_{ji})(1 - x_i - x_j)]$

No entanto, tem sido reconhecido que, para sistemas complexos, mesmo com a introdução do parâmetro de interação binária, as regras de mistura de vdW não fornecem bons resultados (Trebble e Bishnoi, 1988). Por outro lado, tem sido observado (Lermite e Vidal, 1988) que, a altas pressões, os efeitos das regras de mistura para o parâmetro “*b*” parecem ter importância; uma tendência para incorporar estes efeitos é a inclusão de um outro parâmetro de interação binária na regra de mistura de “*b*”. Outros enfoques apresentados na literatura incluem o uso de múltiplos parâmetros de interação, a introdução do conceito de composição local, a conexão entre modelos para a energia livre de Gibbs em excesso na EdE e o uso de regras de mistura não clássicas, entre outros. Dentre estas abordagens, os métodos denominados “equações de estado + energia livre de Gibbs em excesso” (EdE + G^E) parecem ser os mais adequados para modelar misturas com componentes altamente assimétricos, como os sistemas com líquidos iônicos.

Um conceito muito singular para o desenvolvimento de regras de mistura para as equações cúbicas de estado consistentes com a teoria da mecânica estatística nas regras de mistura de vdW foi introduzido por Kwak e Mansoori (1986). De acordo com os autores, este conceito é baseado em argumentos estatístico - mecânicos e no fato de que as regras são para constantes de uma equação de estado e não para qualquer função termodinâmica

que puder aparecer em uma equação de estado. As regras de mistura desenvolvidas por Mansoori e seu grupo, aplicadas às EdE de PR e de SR não receberam muita atenção, embora tivessem mais flexibilidade devido a conter três parâmetros. Por exemplo, para aplicar estas regras de mistura, a EdE de Peng-Robinson foi reescrita por Kwak e Mansoori (1986), como segue:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2.37)$$

É importante observar que a equação contém três parâmetros independentes da temperatura (a , b e d), o que é diferente do que é apresentado normalmente na literatura.

2.5.3. Regras de Mistura com Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso

A relação entre a energia livre de Gibbs em excesso e as regras de mistura não é óbvia, e por isso merece uma análise mais detalhada. Vidal (1978) derivou o limite da energia livre de Gibbs em excesso à pressão infinita pela equação de estado; nestas condições, o termo repulsivo da equação desaparece e a energia livre de Gibbs em excesso à pressão infinita pode ser calculada por:

$$G_{\infty}^E = \left(\sum_i \frac{a_i x_i}{b_i} - \frac{a}{b} \right) \Omega \quad (2.38)$$

onde a constante Ω é característica da equação de estado. Pode-se ver que G_{∞}^E é proporcional à razão entre os parâmetros da equação de estado a/b ; desta forma, o valor da energia livre de Gibbs em excesso depende da escolha da regra de mistura. Ao contrário, se esta equação é rescrita para o parâmetro de energia “ a ”, obtém-se:

$$a = b \left[\sum_i \frac{a_i x_i}{b_i} - \frac{G_{\infty}^E}{\Omega} \right], \quad b = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (2.39)$$

o que configura uma regra de mistura para “ a ”.

Huron e Vidal (1979) sugeriram um método novo para derivar regras de mistura para equações de estado dos modelos da energia de Gibbs em excesso. O método se baseia em três suposições. Primeiramente, a energia de Gibbs em excesso calculada por uma equação de estado à pressão infinita é igualada à energia de Gibbs em excesso calculada por um modelo para o coeficiente da atividade da fase líquida. Segundo, o parâmetro “ b ” do covolume é igualado ao volume “ v ” na pressão infinita. Em terceiro lugar, o volume em excesso é zero. Usando a equação de Soave-Redlich-Kwong, e aplicando a regra de mistura linear para o parâmetro de volume “ b ”, a expressão resultante para o parâmetro “ a ”, é:

$$a = b \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{G_{\infty}^E}{\ln 2} \right] \quad (2.40)$$

onde G_{∞}^E é o valor da energia de Gibbs em excesso à pressão infinita e pode ser calculada a partir do modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), por exemplo:

$$G_{\infty}^E = \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right] \quad (2.41)$$

$$C_{ij} = g_{ij} - g_{ii} \quad (2.42)$$

$$G_{ij} = b_j \exp \left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \quad (2.43)$$

onde g_{ii} e g_{ji} são as energias de interação entre moléculas iguais e desiguais respectivamente, e α_{ji} é um parâmetro não randômico. Finalmente, a regra de mistura de Huron-Vidal para “ a ” é deduzida como:

$$a = b \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\ln 2} \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right] \quad (2.44)$$

sendo α_{ji} , C_{ij} e C_{ji} os três parâmetros ajustáveis. Com $\alpha_{ji} = 0$, a regra de mistura de Huron-Vidal se reduz à regra de mistura de van der Waals. Soave (1984) encontrou que a regra de mistura de Huron-Vidal representa uma melhora sobre as regras de misturas quadráticas clássicas; foi possível correlacionar o equilíbrio líquido-vapor para sistemas altamente não ideais com boa exatidão.

Entretanto, a energia de excesso de Gibbs próxima à pressão atmosférica difere daquela na pressão infinita. Conseqüentemente, a regra de mistura de Huron-Vidal tem dificuldade para tratar dados a pressão baixa. Diversas propostas (Lermite e Vidal, 1992; Soave et al., 1994) trataram de superar esta dificuldade. Mollerup (1986) modificou a regra de mistura retendo o volume de excesso em zero, mas avaliando o parâmetro “a” diretamente da expressão da energia livre em excesso a pressão zero. A regra de mistura modificada tem a forma:

$$\frac{a}{b} = \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) \left(\frac{f_i}{f} \right) - \frac{G^E}{f} + \left(\frac{RT}{f} \right) \left[\sum_{i=1}^n x_i \ln \left[f c \frac{b_i}{b} \right] \right] \quad (2.45)$$

$$f_i = \frac{b_i}{v_i} \quad f = \frac{b}{v} \quad f_c = \frac{(f_i - 1)}{(f - 1)} \quad (2.46)$$

Esta proposta (Mollerup, 1986) foi implementada por Michelsen (1990a,1990b). Baseado em uma pressão de referência de zero e na equação de estado Soave-Redlich-Kwong, Michelsen (1990a,1990b) e Dahl e Michelsen (1990) repetiram o procedimento desta combinação com Huron e Vidal, e geraram a seguinte regra de mistura implícita:

$$q(\lambda) = \sum_{i=1}^n x_i q(\lambda_i) + \frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left[\frac{b}{b_i} \right] \quad (2.47)$$

onde $\lambda = a/(bRT)$, $b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$, $\lambda_i = a_i/(b_i RT)$ e para a função $q(\lambda)$, uma grande variedade de aproximações pode ser usada.

Michelsen (1990a, 1990b) propôs uma regra de mistura implícita para este parâmetro adimensional, baseada numa função linear $q(\lambda)$, da forma:

$$\lambda = \sum_i x_i \lambda_i + \frac{1}{q_1} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b_i}{b} \right] \quad (2.48)$$

com o valor para $q_1 = -0,593$. Esta regra de mistura foi chamada de regra de mistura de Huron-Vidal modificada de 1º grau (MHV1), pela sua semelhança com a regra de Huron-Vidal e pela função linear utilizada.

Dahl e Michelsen (1990) propuseram usar uma função quadrática ao invés de linear, que deu origem a:

$$q_1 \left(\lambda - \sum_i x_i \lambda_i \right) + q_2 \left(\lambda^2 - \sum_i x_i \lambda_i^2 \right) = \frac{G^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b_i}{b} \quad (2.49)$$

que é conhecida como a regra de mistura de Huron-Vidal modificada de 2º grau (MHV2). Estas regras de mistura permitem a utilização de qualquer modelo de G^E (NRTL, Wilson, UNIQUAC, etc.) com os parâmetros já determinados à baixa pressão; portanto, não possuem parâmetros ajustáveis.

Outra regra que utiliza a energia livre de Gibbs em excesso é a regra proposta por Kurihara *et al.* (1987), que junta as regras de mistura clássicas com uma abordagem do tipo Huron-Vidal. Nesta regra, a energia livre de Gibbs em excesso molar ($g^E = G^E / n$) é dada por:

$$g^E = g_{regular}^E + g_{residual}^E \quad (2.50)$$

onde o primeiro termo vem da teoria de soluções regulares, quer dizer, aquelas cuja entalpia de excesso é zero, e o segundo termo é uma contribuição entálpica devido às energias de interação. A regra de mistura para o parâmetro “ a ” é dada por:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b+c}{\Omega} g_{\infty residual}^E \quad (2.51)$$

onde Ω é uma constante característica da equação de estado. Para representar a energia livre de Gibbs em excesso molar residual, Kurihara *et al.* usaram a expansão de Redlich-Kister:

$$g_{\infty residual}^E = RTx_1x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \quad (2.52)$$

Geralmente, o uso da pressão infinita ou os estados padrão de pressão zero para misturas na equação de estado conduzem a inconsistências com o resultado da mecânica estatística onde o segundo coeficiente do virial deve ser uma função quadrática da composição. Wong e Sandler (1992) propuseram a energia livre de Helmholtz para desenvolver uma regra de mistura que satisfaz a dependência quadrática do segundo coeficiente do virial, e definiram os parâmetros de uma equação de estado, “ a ” e “ b ”, como sendo:

$$b = \frac{\sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \sum_i^N \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_{\infty}^E}{\Omega RT}} \quad (2.53)$$

$$a = b \left[\sum_i^N \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{A_{\infty}^E}{\Omega} \right] \quad (2.54)$$

onde Ω é uma constante dependente da equação de estado escolhida (para a EdE de Peng-Robinson, Ω é igual a $\ln(\sqrt{2} - 1)/\sqrt{2}$) e A_{∞}^E é a energia livre de Helmholtz em excesso a pressão infinita, onde:

$$\left[b - \frac{a}{RT} \right]_{ij} = \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] \frac{(1 - k_{ij})}{2} \quad (2.55)$$

onde k_{ij} é um parâmetro de interação binário para o segundo coeficiente virial. Wong et al. (1992) demonstraram que a regra de mistura de Wong-Sandler pode ser usada para misturas altamente não ideais com seis exemplos.

Para melhorar o comportamento do coeficiente de atividade, Orbey e Sandler (1995) reformularam a regra de mistura de Wong-Sandler reescrevendo o termo cruzado do segundo coeficiente virial como:

$$\left[b - \frac{a}{RT} \right]_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} - \frac{(1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j}}{RT} \quad (2.56)$$

e retendo as equações básicas. Orbey e Sandler (1995) testaram cinco sistemas binários e uma mistura ternária e mostraram que esta regra de mistura era capaz de correlacionar e de prever o equilíbrio líquido-vapor sobre amplas faixas de temperatura e pressão de misturas complexas e que pode ser útil para previsões exatas do equilíbrio líquido-vapor de multicomponentes.

Para esta regra de mistura pode-se usar como uma boa aproximação $A_\infty^E \cong A_o^E \cong G_o^E$. A energia livre de Gibbs em excesso a baixa pressão, G_o^E é calculada utilizando qualquer modelo clássico apropriado para a fase líquida. Na literatura, se utilizam os modelos clássicos UNIQUAC e NRTL. O modelo NRTL tem a seguinte equação:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\sum_j^N G_{ji} \tau_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} \quad \tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.57)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

onde α_i é o parâmetro não randômico, Δg_{ij} é o parâmetro de interação de energia.

O modelo UNIQUAC tem a seguinte equação:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_i^N \theta_i \tau_{ji} \right) \quad \tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) \quad (2.58)$$

onde q_i é o parâmetro estrutural da área de vdW, r_i é o parâmetro estrutural de volume de vdW, Δu_{ij} é o parâmetro de interação, z é o número de coordenação ($z = 10$).

Recentemente, Valderrama et al. (2003) propuseram uma regra de mistura baseada na teoria da solução regular que pode ser aplicada aos sistemas de interesse. O modelo proposto segue um tratamento similar ao usado por Kurihara et al. (1987), mas usa apenas o modelo da solução regular combinado com a equação de estado de Patel-Teja-Valderrama (PTV). No modelo proposto, o termo $g_{regular}^E$ é representado por uma expressão para a solução regular oriunda da equação PTV, enquanto o termo $g_{residual}^E$ é determinado por um modelo da solução regular que inclui contribuições polares e de pontes de hidrogênio (Martin e Hoy, 1975).

$$g_{residual}^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \xi_1 \xi_2 (\delta_1^R - \delta_2^R)^2 \quad (2.59)$$

onde o parâmetro de solubilidade é reformulado para incluir as contribuições polares (p) e das pontes de hidrogênio (H):

$$(\delta_i^R)^2 = \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (2.60)$$

2.6. REGRAS DE COMBINAÇÃO NA REGRA DE MISTURA

Como se nota acima, toda regra de mistura conterá invariavelmente uma contribuição das interações entre as moléculas. Ou seja, os termos a_{ij} e b_{ij} devem ser avaliados e podem ser determinados por uma regra de combinação apropriada. A regra de combinação usada comumente para o termo a_{ij} foi proposta por van der Waals

$$a_{ij} = \xi_{ij} (a_i a_j)^{0.5} \quad (2.61)$$

Normalmente a regra de combinação para b_{ij} é uma regra de combinação aritmética simples:

$$b_{ij} = \varsigma_{ij} (b_i + b_j) / 2 \quad (2.62)$$

Alternativamente, alguns pesquisadores (Benmekki e Mansoori, 1988) preferem usar:

$$a_{ij} = \xi_{ij} b_{ij} \left[\frac{a_i a_j}{b_i b_j} \right]^{0.5} \quad (2.63)$$

O termo ξ_{ij} é definido geralmente como $(1 - k_{ij})$ e o termo ς_{ij} é definido geralmente como $(1 - \beta_{ij})$. Estes são parâmetros ajustáveis usados para otimizar a concordância entre a teoria e o experimento. O termo ς_{ij} nem sempre melhora significativamente a análise do equilíbrio de fase e pode geralmente ser omitido ($\varsigma_{ij} = 0$). O termo ξ_{ij} é requerido porque pode ser interpretado como reflexo da força de interação desigual, exceto nas misturas simples de similar tamanho nas moléculas.

A regra de combinação de Lorentz (Hicks e Young, 1975; Sadus, 1992) é uma alternativa extensamente usada para a regra aritmética:

$$b_{ij} = \varsigma_{ij} (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 / 8 \quad (2.64)$$

Good e Hope (1970) também propuseram uma regra geométrica:

$$b_{ij} = \varsigma_{ij} (b_i b_j)^{0.5} \quad (2.65)$$

Sadus (1993) comparou as regras de combinação aritmética, de Lorentz e geométrica, concluindo que dão resultados quase idênticos para moléculas de tamanhos similares, mas a discrepância aumenta substancialmente para misturas com moléculas de tamanhos muito diferentes, sendo melhor a de Lorentz.

2.7. CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

As incertezas que aparecem ao se medir propriedades experimentais do equilíbrio de fases fazem necessário introduzir métodos para testar estas incertezas inerentes a tais dados. Embora seja difícil estar absolutamente certo sobre a exatidão de uma série de dados experimentais, é possível verificar se tais dados satisfazem a determinadas relações termodinâmicas, estabelecendo se os dados são termodinamicamente consistentes ou inconsistentes. A relação termodinâmica que é usada freqüentemente para analisar a consistência termodinâmica de dados experimentais do equilíbrio de fases é a equação fundamental de Gibbs-Duhem. A equação de Gibbs-Duhem relaciona os coeficientes da atividade, a energia livre parcial de Gibbs e os coeficientes de fugacidade de todos os componentes em uma mistura dada. Dependendo da maneira em que a equação de Gibbs-Duhem é utilizada, diferentes testes de consistência foram derivados. Entre estes estão o teste das pendentes (Slope Test), o teste integral (Integral Test), o teste diferencial (Differential Test) e o teste tangente - intersecção (Tangent-Intercepte) (Prausnitz, 1969, Van Ness e Abbott, 1982, Smith et al., 2001). Se a equação de Gibbs-Duhem não for obedecida, então os dados são inconsistentes e podem ser considerados como incorretos. Se a equação for obedecida, os dados são termodinamicamente consistentes, mas não necessariamente corretos.

Alguns testes para o tratamento de dados a alta pressão do ELV foram apresentados na literatura. Chueh et al. (1965) desenvolveram o teste da igualdade de área (equal-area), baseado na equação de Gibbs-Duhem. O método requer um modelo para calcular os coeficientes da fugacidade, mas alguns problemas levantam-se avaliando as áreas no limite zero da concentração. Won e Prausnitz (1973) apresentaram um método para analisar dados isotérmicos. O método é complexo e requer a definição de funções arbitrárias para representar a variação de um coeficiente da atividade com a concentração e o volume molar da mistura com a pressão. Christiansen e Fredenslund (1975) apresentaram

um método para testar aos dados isobáricos ou isotérmicos a alta pressão. Este método inclui o cálculo de diversas propriedades termodinâmicas tais como a fugacidade padrão do estado, entalpia de excesso, coeficiente de fugacidade, coeficiente da atividade, energia livre de Gibbs em excesso, o que faz deste um método complexo para ser aplicado. Mühlbauer (1991) apresentou um teste baseado somente na concentração da fase do vapor, método que é essencialmente similar àquele de Chueh et al. (1965). Já que este método não usa a concentração da fase líquida, uma parte importante dos dados experimentais disponíveis é deixada de fora. Jackson e Wilsak (1995) analisaram diversos testes de consistência, principalmente para dados completos a alta pressão no equilíbrio líquido vapor, isto é, dados na escala inteira da concentração em ambas fases e concluíram que o modelo termodinâmico utilizado influi no teste. O trabalho de Bertucco et al. (1997) aplica-se ao equilíbrio binário líquido vapor e dados isotérmicos desde moderada até alta pressão usando a modelagem ϕ - ϕ ; mas para a escala inteira da concentração em ambas fases e concluiria que o método é útil em condições supercríticas. O trabalho de Valderrama e Alvarez (2004a) apresenta um método novo para testar a consistência termodinâmica de dados do equilíbrio de fases em misturas binárias, onde não somente os dados de P-T-x-y não estão disponíveis para a escala inteira da concentração, mas também a concentração do soluto na fase vapor é baixa (frações desde 10^{-1} até 10^{-4}). Para estes casos, os métodos clássicos descritos em livros padrão não são aplicáveis.

Propõe-se aqui usar o método de Valderrama e Alvarez (2004a) porque é um método projetado especialmente para testar dados incompletos de P-T-x-y, isto é, dados que não cobrem a escala inteira da concentração dos componentes na mistura, como aqueles encontrados geralmente em misturas de fluidos supercríticos. O teste usa a EdE de Peng-Robinson com a regra de mistura de Wong-Sandler/UNIQUAC com um parâmetro da interação k_{ij} , como modelo termodinâmico padrão, para avaliar os coeficientes da fugacidade e as variáveis P-y, para valores dados de T-x.

2.7.1. Teste de Consistência Termodinâmica

O teste proposto por Valderrama e Alvarez (2004a) é expresso na forma integral, como segue:

$$\int \frac{1}{Py_2} dP = \int \frac{(1-y_2)}{y_2(Z-1)} \frac{d\phi_1}{\phi_1} + \int \frac{1}{(Z-1)} \frac{d\phi_2}{\phi_2} \quad (2.66)$$

Nesta equação, P é a pressão do sistema, y_2 é a fração do soluto na fase gás, ϕ_1 e ϕ_2 são os coeficientes da fugacidade dos componentes 1 e 2 na fase gás, e Z é o fator de compressibilidade da mistura gasosa calculados utilizando uma EdE. Na Equação (2.66) o lado esquerdo é designado por A_P e o lado direito por A_ϕ :

$$A_P = \int \frac{1}{Py_2} dP \quad (2.67)$$

$$A_\phi = \int \frac{(1-y_2)}{y_2(Z-1)} \frac{d\phi_1}{\phi_1} + \int \frac{1}{(Z-1)} \frac{d\phi_2}{\phi_2} \quad (2.68)$$

O valor de A_P é calculado utilizando os dados experimentais de P e y_2 , e o valor de A_ϕ é calculado utilizando os valores calculados de ϕ_i , Z e y_2 . Assim, se uma série de dados for considerado para ser consistente, A_ϕ deve ser igual a A_P dentro de uma tolerância definida como aceitável. A tolerância é um desvio percentual na área individual ($\% \Delta A_i$) entre os valores experimentais e calculados é definido como:

$$\% \Delta A_i = 100(A_\phi - A_P) / A_P \quad (2.69)$$

Os desvios dos valores calculados na pressão e da concentração do soluto na fase gasosa para cada ponto "i" são definidos como:

$$\% \Delta P_i = 100(P_i^{cal} - P_i^{exp}) / P_i^{exp} \quad (2.70)$$

$$\% \Delta y_{2i} = 100(y_{2i}^{cal} - y_{2i}^{exp}) / y_{2i}^{exp} \quad (2.71)$$

Conseqüentemente, se uma EdE produz os desvios aleatoriamente distribuídos da pressão e da concentração do soluto na fase gás e estes valores estão dentro dos limites aceitáveis definidos na Tabela 2.4, o teste proposto das áreas individuais representa um

critério razoável para aceitar ou rejeitar uma série de dados desde o ponto de vista da consistência termodinâmica.

Tabela 2.4: Desvios para a pressão, a concentração do soluto na fase de gás e as áreas individuais. (Valderrama e Alvarez, 2004a)

Parâmetro	Formula	Critério
Desvio da área individual	$\% \Delta A_i = 100(A_{\phi} - A_p) / A_p$	[-20% to +20%]
Desvio da pressão Individual no sistema	$\% \Delta P_i = 100(P_i^{cal} - P_i^{exp}) / P_i^{exp}$	[-10% to +10%]
Desvio da concentração Individual do soluto na fase gás (y_2)	$\% \Delta y_{2i} = 100(y_{2i}^{cal} - y_{2i}^{exp}) / y_{2i}^{exp}$	[-20% to +20%]

Baseado nos critérios definidos na Tabela 2.4, as seguintes regras de decisão são aplicadas por Valderrama e Alvarez (2004a):

(1) Se as percentagens da Δy_2 e da ΔP estiverem fora das margens definidas dos erros [-10,+10] para P e [-20 a +20] para y_2 , um modelo diferente tem que ser usado. Este caso é designado como TDM (tente um modelo diferente).

(2) Se o modelo tem correlação aceitável dos dados e o teste da área individual for satisfeito para todos os pontos da série de dados, o método proposto é conclusivo e os dados são considerados termodinamicamente consistentes (TC).

(3) Se o modelo tem aceitável correlação dos dados e o teste da área não cumpre para a maioria dos pontos na série de dados (mais do que 75% das áreas individuais), o método proposto é conclusivo e o conjunto de dados é considerado termodinamicamente inconsistente (TI).

(4) Se o modelo tem aceitável correlação dos dados e alguns dos desvios da área individual (igual ou menos de 25% das áreas individuais) estão fora dos limites definidos na Tabela 3.4, o método proposto declara os dados como sendo não inteiramente consistentes (NFC).

(5) Os dados não inteiramente consistentes poderiam ser analisados mais detalhadamente para verificar se, após ter eliminado alguns pontos, os dados restantes cumprem os critérios definidos na Tabela 2.4 e se estes dados restantes são consistentes ou inconsistente.

O método trapezoidal é utilizado para avaliar as integrais A_P e A_ϕ nas Equações (2.67) e (2.68) para uma série de N pontos experimentais; dois pontos de dados consecutivos são usados, obtendo os valores de N-1 integrais (áreas individuais). Para a regressão deste teste de consistência para uma série de N dados, a função objetivo é:

$$W = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} |A_{P_i} - A_{\phi_i}| / A_{P_i} + \sum_{i=1}^N |P_i^{cal} - P_i^{exp}| / P_i^{exp} \quad (2.72)$$

Isto é, a diferença entre áreas experimentais e calculadas para as N-1 áreas individuais determinou-se usando dois pontos consecutivos da série dos dados. O programa desenvolvido para este estudo explora soluções aceitáveis múltiplas para os parâmetros ajustáveis, utilizando o algoritmo genético.

O método implica minimizar a Equação (2.69), que precisa dos valores experimentais da concentração do líquido iônico na fase gás (y_2) mas como sua medida é difícil foi desenvolvido nesta tese o *teste de consistência modificado*, no qual o valor para o líquido iônico na fase de gás (y_2) é o valor predito do algoritmo do ponto da bolha restringido para valores menores que 10^{-5} e assim ter valores fisicamente corretos na Equação (2.67), e também este valor é utilizado na Equação (2.68).

2.7.2. Aplicação para o Sistema CO₂+[bmim][PF₆]

O sistema CO₂+[bmim][PF₆] foi o primeiro a ser estudado em condições supercríticas (Blanchard et al., 1999). Durante os anos seguintes, com boas expectativas nos líquidos iônicos como solventes, quatro grupos de pesquisa forneceram o ELV para este sistema; entretanto, estes dados têm grandes diferenças no equilíbrio. As Figuras 2.2, 2.3 e 2.4 mostram o equilíbrio líquido - vapor a 313, 323 e 333 K respectivamente, segundo Shariati et al. (2005), Blanchard et al. (2001), Kamps et al. (2003) e Liu et al. (2003).

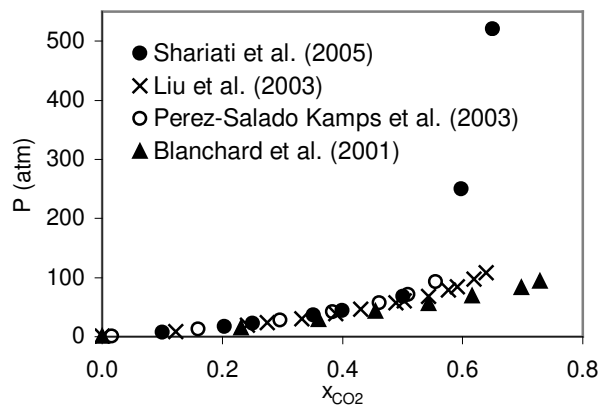


Figura 2.2: Sistema CO_2 + [bmim][PF₆] a 313,15 K

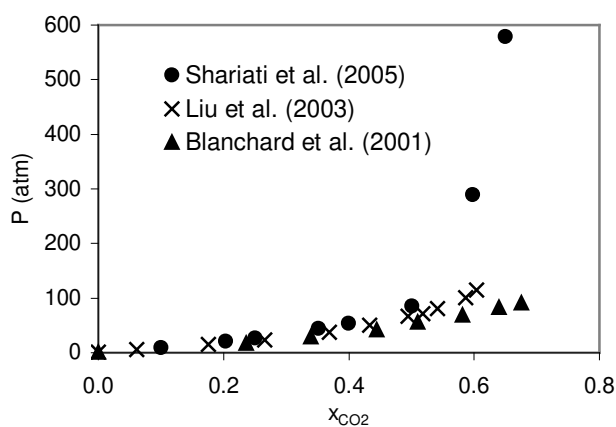


Figura 2.3: Sistema CO_2 + [bmim][PF₆] a 323,15 K

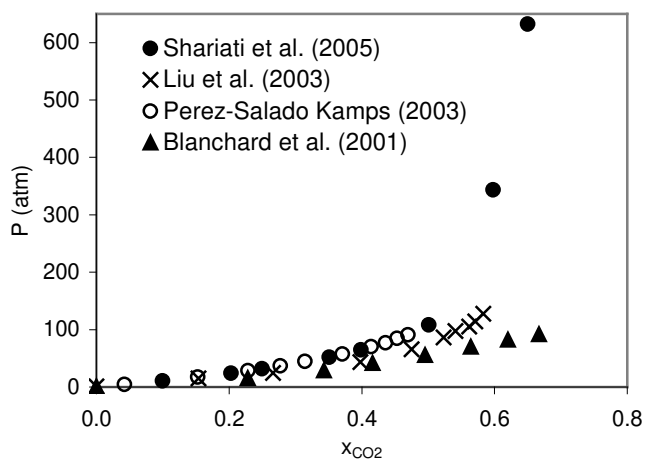


Figura 2.4: Sistema CO_2 + [bmim][PF₆] a 333,15 K

A Tabela 2.5 mostra a faixa dos dados para o sistema CO_2 + [bmim][PF₆] para os quatro diferentes grupos de pesquisadores. Os dados segundo Shariati et al. (2005) são

fornecidos como isopletas e foram interpolados com o método *spline* do pacote POLYMATH v5.0 para obter as isotermas.

Tabela 2.5: Detalhes dos diferentes reportes do ELV para o sistema CO₂ supercrítico + [bmim][PF₆].

<i>NP</i>	<i>Faixa dos dados</i>			<i>Referência</i>
	<i>T (K)</i>	<i>P (atm)</i>	<i>x₁</i>	
8	313	0,957-94,419	0,2-0,7	Blanchard et al.(2001)
8	323	0,957-91,251	0,2-0,7	
8	333	0,957-91,794	0,2-0,7	
8	313	7,67-520,404	0,1-0,7	Shariati et al. (2005)
8	323	9,137-579,468	0,1-0,7	
8	333	10,72-632,0	0,1-0,7	
14	313	0,987-107,871	0,1-0,6	Liu et al. (2003)
11	323	0,987-114,287	0,1-0,6	
10	333	0,987-127,610	0,2-0,6	
7	313	1,036-93,561	0,01-0,6	Kamps et al. (2003)
10	333	4,185-90,640	0,04-0,5	

2.8. RESUMO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS NA MODELAGEM

2.8.1. Equação de Estado Cúbica

Pela conveniência de usar poucos dados de componentes puros, usa-se a EdE Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.73)$$

Para aplicar esta EdE é preciso conhecer as propriedades críticas dos fluidos e os parâmetros para $\alpha(T)$ do termo atrativo. Na literatura ainda são escassos os dados de propriedades críticas para os líquidos iônicos; apenas Shariati e Peters (2003a) reportam as propriedades para o [emim][PF₆]. Considerando que os líquidos iônicos tem propriedades similares, e continuando a metodologia de Sørensen et al. (2002), usam-se essas propriedades críticas para todos os líquidos iônicos.

Para misturas, as constantes “*a*” e “*b*” transformam-se em “*a_m*” e “*b_m*”, e a equação do estado de Peng-Robinson para misturas; é:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad (2.74)$$

2.8.2. Regra de Mistura e Regra de Combinação

Usou-se a regra de mistura clássica de vdW (equações 2.35 e 2.36) com as regras de combinação clássicas de vdW. As regras de combinação são:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - \beta_{ij}) \quad (2.75)$$

onde neste trabalho usou-se três variantes: vdW sem parâmetros de interação ($k_{ij} = \beta_{ij} = 0$), vdW1 com o parâmetro de interação na constante “ a_{ij} ” ($\beta_{ij} = 0$) e vdW2 com o parâmetro de interação para cada constante “ a_{ij} ” e “ b_{ij} ”.

Também usou-se a EdE de Peng-Robinson com a regra de mistura de Wong-Sandler. Apesar de algumas limitações da regra de mistura de Wong-Sandler, como indicado por Coutikos et al. (1995), diversos trabalhos demonstraram claramente que a regra de mistura do Wong-Sandler tem a exatidão e a flexibilidade necessária para correlacionar variáveis do equilíbrio de fases em sistemas a alta pressão que contêm um líquido supercrítico (Valderrama, 2003, Kolar e Kojima, 1994, Orbey e Sandler, 1998, Yang et al., 1997, Brandani et al., 1998). Conseqüentemente foi escolhida esta regra de mistura com um parâmetro de interação k_{ij} como o modelo termodinâmico, para avaliar os coeficientes da fugacidade e as variáveis P-y, para valores dados de T-x. As equações são:

$$b_m = \frac{\sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \sum_i^N \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E}{\Omega RT}} \quad (2.76)$$

$$a_m = b_m \left[\sum_i^N \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{\Omega} \right] \quad (2.77)$$

Nestas equações, a_m e b_m são as constantes da equação de estado, $\Omega = \ln(\sqrt{2} - 1) / \sqrt{2}$ para a EdE de PR, supõe-se que $A_\infty^E \approx A_o^E \approx G_o^E$, sendo a G_o^E energia livre de Gibbs em excesso a baixa pressão (Sandler, 1994). O termo cruzado do segundo coeficiente virial para $(b-a/RT)_{ij}$ é:

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} - \frac{(1 - k_{ij})\sqrt{a_{ii}a_{jj}}}{RT} \quad (2.78)$$

A energia livre de Gibbs em excesso, G_o^E é calculada usando os modelos clássicos de UNIQUAC e NRTL.

UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) é um modelo para coeficientes da atividade calculados para substâncias orgânicas em misturas líquidas.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_i \theta_i \tau_{ji} \right) \quad (2.79)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^N x_j r_j} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^N x_j q_j}$$

onde: q_i é o parâmetro da área, r_i é parâmetro do volume, Δu_{ij} são parâmetros empíricos de interação, x é fração molar e z é o número da coordenação ($z = 10$). Um par de parâmetros empíricos de interação que refletem as interações energéticas entre as moléculas na mistura é usado neste método. Os parâmetros Δu_{ij} são estimados geralmente da otimização de dados experimentais de ELV. Assim, o modelo de UNIQUAC inclui os parâmetros empíricos Δu_{ij} , além de alguns parâmetros moleculares como detalhados na literatura (Poling e Prausnitz, 2001). Conseqüentemente, para uma mistura binária o modelo termodinâmico inclui três parâmetros ajustáveis: Δu_{12} e Δu_{21} e um parâmetro k_{ij} no termo cruzado $(b-a/RT)_{ij}$.

O modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) tem as equações:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left[\frac{\sum_j^N G_{ji} \tau_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} \right] \quad \tau_{ji} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.80)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

onde g_{ii} e g_{ji} são as energias de interação entre as mesmas moléculas e as diferentes respectivamente, e α_{ji} é o parâmetro não randômico. Conseqüentemente, para uma mistura binária o modelo termodinâmico inclui quatro parâmetros ajustáveis: os parâmetros de energia Δg_{12} e Δg_{21} , o parâmetro não randômico α_{ij} , e um parâmetro k_{ij} no termo cruzado $(b-a/RT)_{ij}$.

2.8.3. Função $\alpha(T)$ no Termo Atrativo

Neste trabalho serão usados modelos tradicionais, como o proposto por Soave (1972) e o modelo mais moderno *AS* (Almeida et al., 1991). O modelo *AS* para $\alpha(T)$, é:

$$\alpha(T) = \exp \left[m(1 - Tr) |1 - Tr|^{\Gamma-1} + n(Tr^{-1} - 1) \right] \quad (2.81)$$

onde é preciso conhecer os parâmetros m , n e Γ . Estes parâmetros também são utilizados nas condições supercríticas e serão estimados usando o procedimento descrito em Aznar et al. (1994), mas precisa-se das constantes da correlação de Wagner para a pressão de saturação e das propriedades críticas. A correlação de Wagner (Wagner, 1973) é:

$$P^{sat} = P_c \exp \left[\frac{1}{Tr} \left[A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^{1.5} + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6 \right] \right] \quad (2.82)$$

e as constantes A, B, C e D foram correlacionadas por Willma e Teja (1985):

$$\begin{aligned} A &= -6,90237 - 0,041529ECN - 0,006503ECN^2 \\ B &= 3,55130 - 0,534943ECN + 0,021867ECN^2 \\ C &= -4,26807 + 0,460198ECN - 0,029179ECN^2 \\ D &= 5,54103 - 1,93188ECN + 0,029081ECN^2 \end{aligned} \quad (2.83)$$

onde ECN é o “*Effective carbon number*”. Para encontrar o valor do ECN , usa-se o valor da P_c e resolve-se para ECN a seguinte equação:

$$P_c(MPa) = \frac{2,33761 + 8,16448 ECN}{(0,873159 + 0,59285 ECN)^2} \quad (2.84)$$

Desta equação se terão duas soluções para o ECN ; e segundo Willman e Teja (1985) deve-se selecionar o maior valor de ECN .

Seguindo a metodologia de Sørensen et al. (2002), as propriedades críticas são as mesmas para todos os líquidos iônicos, então usa-se o mesmo termo $\alpha(T)$ de AS para todos eles.

2.8.4. Função Objetivo, FO

Neste trabalho, a EdE de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals ou de Wong-Sandler foram usadas para correlacionar o ELV dos sistemas contendo líquido iônico. A regra de mistura de van der Waals foi usada com até dois parâmetros de interação, a regra de mistura de WS foi usada com o parâmetro de interação k_{ij} na regra de combinação e dois parâmetros de interação de energia com o modelo UNIQUAC ou com três parâmetros da interação de energia com o modelo NRTL; todos os parâmetros de interação são independentes da temperatura.

Neste trabalho há dois objetivos para otimizar: as diferenças relativas entre pressões experimentais e calculadas e a baixa concentração do líquido iônico na fase do vapor. Assim, este é um problema com otimização simultânea de objetivos múltiplos. Neste trabalho, o método da função objetivo com pesos (Michalewicz, 1999) é usado, onde as múltiplas funções objetivo (f_{oi}) podem ser combinadas em uma função objetivo total (FO), com pesos para cada função.

A regressão foi executada usando um procedimento baseado no algoritmo genético com a minimização da função objetivo total (OF). Neste caso, as funções individuais têm o mesmo peso, 0,5.

$$OF = \sum_{i=1}^2 [0,5 fo_i] \quad (2.86)$$

$$fo_1 = \sum_{i=1}^N \left| P_i^{cal} - P_i^{exp} \right| / P_i^{exp}, \quad fo_2 = \sum_{i=1}^N y_{liquido \ iônico_i}$$

Aqui, N é o número de dados, y é a fração molar na fase vapor, P é a pressão de sistema, onde os sobrescritos “*exp*” e “*cal*” representam aos valores experimentais e calculados, respectivamente. Incluir na função objetivo a concentração dos compostos na fase vapor permite baixas desviações na pressão e predize concentrações reais dos compostos na fase vapor (Valderrama e Alvarez, 2004).

CAPÍTULO III: PARÂMETROS DE INTERAÇÃO

É conhecido que a introdução de parâmetros empíricos numa regra de mistura melhora a habilidade de uma EdE como ferramenta para o desenho de processos (Joffe e Zudkevitch, 1966, Zudkevitch e Joffe, 1970), mas o cálculo de equilíbrio de fases é muito sensível aos valores dos parâmetros de interação; portanto o número de parâmetros de interação utilizados deve ser o menor possível. Alguns autores como Cutinho et al. (1994) propuseram modelos para predizer os parâmetros de interação binária a partir de dados de componentes puros. No entanto, essas aproximações não mostraram ser de aplicação geral e não é a forma exata de avaliar parâmetros de interação.

3.1. ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO

Como foi mencionado, uma EdE expressa a relação entre a pressão P , temperatura T , volume molar v e composição x de uma mistura de fluidos. Esta relação explícita para P tem a forma:

$$P = P(v, T, x, u, k) \quad (3.1)$$

onde, o vetor k representa os parâmetros desconhecidos de interação e u é o vetor do conjunto de parâmetros da EdE. Dada uma EdE, o problema da estimação de parâmetros é obter o valor ótimo do vetor k , de uma maneira estatisticamente correta e computacionalmente eficiente. Espera-se que estes valores melhorem a habilidade da EdE para predizer um correto comportamento das fases. Assim, a determinação dos parâmetros de interação ótimos se baseia usualmente em dados experimentais do ELV, modelos para a representação deste equilíbrio e métodos de otimização.

Encontrar os parâmetros consiste em aplicar regressão de dados experimentais com a EdE para o cálculo de uma determinada propriedade de equilíbrio, e com ajuda de um método de otimização, minimizar a diferença entre os valores preditos e os dados experimentais. Os valores a ajustar são os parâmetros de interação, e os valores obtidos que geram a melhor representação correspondem aos valores ótimos desses parâmetros. A

diferença ou desvio entre os valores calculados e os dados experimentais expressa-se através de uma função objetivo arbitrária, mas convenientemente definida.

É comum que a função objetivo tenha parâmetros não lineares e assim obter soluções ótimas potencialmente locais. Porque os métodos padrões utilizados para resolver estes problemas são métodos de procura local, isto é não garantem encontrar o ótimo global, que contém o melhor conjunto de parâmetros. O ótimo global é o valor da função objetivo que é mínimo em todo o intervalo de procura, e assim os outros diferentes valores da função objetivo são ótimos locais, isto é valores mínimos em regiões do intervalo de procura.

Nos sistemas objeto deste estudo tem-se dados apenas de P , T e x_i , por isso, usou-se a técnica chamada Bolha P (com T e x_i , calcular P e y_i). No programa desenvolvido, uma sub-rotina começa lendo os valores de T e x ; a pressão do ponto da bolha e a composição na fase vapor são as variáveis a calcular com a EdE. Assim, neste estudo há dois objetivos para otimizar: as diferenças relativas entre pressões experimentais e calculadas e a baixa concentração do líquido iônico na fase vapor.

$$OF = \sum_{i=1}^2 [0,5 fo_i] \quad (3.2)$$

$$fo_1 = \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right|, \quad fo_2 = \sum_{i=1}^N y_{\text{liquido iônico}_i}$$

onde N é o número de dados experimentais e P^{exp} é a pressão experimental do ponto de bolha do sistema, P^{cal} é a pressão calculada do ponto de bolha do sistema usando a EdE.

3.2. MÉTODO PROPOSTO

Os problemas de tipo de otimização que são normalmente encarados na modelagem do ELV são não-lineares, altamente dimensionais, com um espaço complexo de procura que pode conter muitos intervalos com mínimos locais. Normalmente, nossa primeira linha de ataque é a linearização do problema em torno de algum modelo linear “facilmente” calculável. Há muitos casos, entretanto, em que a linearização é complicada

ou indesejável e todo o problema não-linear deve ser resolvido. De modo geral, há dois tipos de métodos para atacar este tipo de problema: métodos de procura determinística e métodos de procura estocástica. Os métodos de procura determinística são algoritmos baseados em análise matemática, como os métodos quase-Newton, método de Marquardt e método de Levenberg-Marquardt. Os métodos de procura estocástica estão baseados na teoria da evolução biológica descrita por Charles Darwin, e simulam a evolução natural para a tarefa de otimização global, como os métodos de estratégia de evolução, programação evolutiva e algoritmos genéticos (Kanarachos et al., 2003).

Os métodos determinísticos são atraentes porque são extensões naturais de métodos lineares e porque em certas aplicações, a solução pode ser obtida rapidamente. O inconveniente é a necessidade de calcular a primeira e/ou segunda derivada da função objetivo; além disso, a convergência da solução depende da escolha de um ponto inicial conveniente. Por exemplo, o método de Marquardt precisa da primeira derivada da função objetivo para encontrar um novo valor do parâmetro que atualizará a solução, somente se a nova solução melhora a anterior. Este método começa com a procura do parâmetro em algum lugar dentro do espaço de otimização, e é eficaz se a função objetivo tiver só um mínimo. Quando a função objetivo têm múltiplos mínimos, o método de Marquardt com cada parâmetro inicial localiza um mínimo local, que pode estar longe do ótimo global. Isto é uma séria falta, porque localizar a região no intervalo de procura que contém o mínimo global pode ser um problema tão difícil quanto localizar o mínimo global.

Krishnakumar et al. (1999) afirmam que os métodos determinísticos são pobres em “procura” (localizar os melhores intervalos), mas são muito bons em “mineração” (dado o intervalo localizam o mínimo) e que os métodos estocásticos executam uma procura muito mais exaustiva do espaço de otimização para o modelo, mas não são tão bons em minerar os resultados próximos ao ótimo global. Aparentemente, um método híbrido combinando as forças de ambas técnicas seria a melhor escolha. A situação não é muito clara até o momento, porque se tem um trabalho complexo para identificar as melhores combinações (Kanarachos et al., 2003).

Há um considerável progresso nos métodos de otimização globais (Grossmann et al., 2004), mas o mais simples e confiável para encontrar o ótimo global é o método de

pesquisa GRID, que divide o espaço de procura em intervalos e logo avalia a função objetivo (Zheng e Wang, 1996; Chen et al., 2000). Assim localizando o menor desvio, tem-se a solução ótima para uma função objetivo. O método de pesquisa GRID só é utilizado em problemas com um número muito pequeno de intervalos. Por exemplo, considere 10 parâmetros com 5 intervalos de procura cada um. O número total de intervalos é 5^{10} , um número que exclui a pesquisa GRID como método prático.

No primeiro momento do desenvolvimento desta investigação, utilizo-se o algoritmo de Levenberg-Marquardt junto ao método de pesquisa GRID para otimizar os parâmetros de interação da regra de mistura de van der Waals (Capítulo 5). Para verificar a confiabilidade deste método utilizou-se um outro método de procura global, o algoritmo genético. Dos métodos estocásticos, o algoritmo genético tem certa base teórica em todas as etapas de seu desenvolvimento (Michell, 1998, Yedder, 2002). Assim, usou-se para este trabalho, o algoritmo genético como método de otimização global.

3.2.1 Parâmetros de Estimação Utilizando Algoritmos Genéticos

Os algoritmos genéticos (AGs) foram introduzidos primeiramente por Holland (1975) e são descritos adequadamente na literatura (Goldberg, 1989, Mitchell, 1998). Os AGs pretendem imitar alguns dos processos da evolução e da seleção natural baseados em que, na natureza, cada espécie sofre mudanças para adaptar-se ao ambiente a fim de maximizar a probabilidade de sua sobrevivência. O conhecimento que cada espécie ganha é codificado em seus cromossomos, que logo passam aos filhos quando a reprodução ocorre. Ao longo de um período de tempo, estas mudanças nos cromossomos causam que as espécies tenham maior probabilidade de sobreviver, e assim têm uma possibilidade maior de passar suas características melhoradas às gerações futuras. Naturalmente, não todas as mudanças serão benéficas, e aqueles indivíduos com mudanças não benéficas tendem a morrer.

Os algoritmos genéticos tentam simular estes processos evolutivos da natureza na seguinte maneira. A primeira etapa é representar a solução do problema com vetores, semelhante a uma cadeia de genes segundo valores de uma escala. Esta cadeia de genes que representam uma solução é conhecida como cromossomo. Então, o algoritmo utiliza uma população inicial de cromossomos construída em forma aleatória. Em cada geração

(iteração) do algoritmo é medida a aptidão (valor da função objetivo) de cada cromossomo (solução possível) da população (conjunto de cromossomos). Os cromossomos mais aptos são selecionados para produzir a prole para a geração seguinte. Após muitas gerações, no resultado espera-se uma população que seja substancialmente mais apta do que a original. Assim, os algoritmos genéticos são desenvolvidos para fornecer soluções melhores ao longo das iterações do algoritmo, desde que as características boas nos indivíduos de uma geração sejam entregues à geração seguinte (Holland, 1975). Atualmente, AGs existem em muitas formas devido à variedade ampla dos esquemas na seleção e nos operadores genéticos propostos. Assim, já que não há nenhum AG universal para produzir sempre o melhor desempenho para todos os problemas da otimização, necessita-se executar testes preliminares com versões diferentes de AGs a fim de identificar o mais apropriado para o problema de interesse.

Todos os algoritmos genéticos consistem dos seguintes componentes principais:

Código Genético: Uma etapa importante em um AG é a codificação das variáveis da solução em uma estrutura (conhecida como o código genético) para representar um ponto no espaço da otimização. Utilizam-se três esquemas de codificação: binário, gray e real. Tradicionalmente, o código binário é muito usado e trabalha melhor quando as variáveis são discretas. Um código gray (Gray, 1953) é um sistema numérico binário onde dois valores sucessivos diferem em somente um dígito. Por outro lado, desde que muitos problemas da engenharia tratam com variáveis contínuas, um número real é mais apropriado para representar uma variável contínua porque permite a representação com a precisão interna da máquina e requer também menos memória (Haupt e Haupt, 1998). Michalewicz (1992) anotou que a representação em código real é mais “natural” para variáveis contínuas; segundo o autor, o AG com código real produz resultados melhores e é mais eficiente do que suas contrapartes binárias ou gray.

Cada cromossomo representa uma solução ao problema e é composto de uma cadeia de genes; assim, para uma equação multivariável, cada variável é um gene e cada solução possível é um cromossomo. O código binário usa o alfabeto binário $[0,1]$ e é usado frequentemente para representar estes genes, mas às vezes, dependendo da aplicação, inteiros ou números reais são usados.

População Inicial: Uma vez que uma representação apropriada é escolhida para os cromossomos, é necessário criar uma população inicial para servir como o ponto inicial para o algoritmo genético. Esta população inicial é criada geralmente de forma aleatória. A população inicial poder ser maior que a população utilizada no processo do algoritmo genético.

População (N_{pop}): É composta dos descendentes da população inicial e é igual à quantidade de cromossomos utilizados para o processo do algoritmo genético. Dos estudos sobre vários problemas de otimização da função objetivo, um tamanho de população aproximadamente dez vezes o número das variáveis é recomendado (Deb, 2000).

Avaliação da Aptidão: A avaliação da aptidão envolve definir uma função objetivo ou uma função de aptidão, onde cada cromossomo é testado para avaliar sua habilidade no ambiente sob a consideração. Enquanto o algoritmo prossegue, espera-se que a aptidão individual do “melhor” cromossomo aumente, assim como a aptidão total da população como um todo. Sem uma definição apropriada da avaliação da aptidão, o algoritmo pode ficar em forma aleatória ao redor do espaço da solução ótima.

Seleção: É baseado no princípio da sobrevivência do mais apto: o indivíduo que têm o melhor valor da aptidão deve ter uma possibilidade mais elevada de ser selecionado. É permitido ao indivíduo mais apto ter um número mais elevado de prole e assim obter uma probabilidade aumentada para entregar seus cromossomos às gerações subseqüentes. O procedimento de seleção escolhe os cromossomos de dois pais, baseados em seus valores da aptidão, logo são utilizados os operadores de cruzamento e de mutação (descritos abaixo) para produzir duas proles para a população nova. Mecanismos da seleção tais como “*niching*” (Sefrioui, 1998), escalamento (Michalewicz, 1999; Yedder, 2002), elitismo (De Jong, 1975), torneio (Deb, 2000), roleta e roleta estocástica foram propostos. No detalhe, o elitismo determina que o melhor cromossomo da cada geração passe sem mudar à geração seguinte.

Cruzamento: É um operador genético que utiliza dois cromossomos pais para gerar dois cromossomos novos para a população seguinte. Os cromossomos pais são

selecionados na população atual. O cruzamento é utilizado como um mecanismo de procura no algoritmo genético. Depois que dois pais foram selecionados, o operador cruzamento acopla os dois pais (cromossomos) selecionados para produzir duas proles, que substituem aos pais. Os dois cromossomos novos podem ser melhores do que seus pais e o processo da evolução continua. O cruzamento é realizado concordando com a probabilidade de cruzamento, de modo que alguns pais permaneçam inalterados mesmo se são escolhidos para a reprodução. Deb e Agrawal (1994) propuseram o operador “*simulated binary crossover*” (SBX); este método é particularmente apropriado porque a propagação dos valores da prole está em torno dos valores dos pais, e pode ser controlada usando um índice de distribuição.

O operador cruzamento tem um efeito destrutivo quando os filhos têm aptidão inferior à dos seus pais. Um procedimento para reduzir o efeito destrutivo do operador de cruzamento é chamado “*brood recombination*” (Banzhaf et al., 1998). Neste procedimento, o cruzamento é executado varias vezes, a fim de gerar varias proles; a prole é avaliada e classificada segundo a aptidão, e os dois melhores cromossomos são selecionados e substituem os pais somente se têm uma melhor aptidão; se não, os pais permanecem inalterados.

Mutação: É um operador genético que utiliza só um cromossomo, e que gera uma solução nova por uma mudança aleatória em um ou mais genes do cromossomo. A finalidade do operador de mutação é impedir que a população genética convirja a um mínimo local, introduzindo possíveis novas soluções na população. A mutação é realizada segundo a probabilidade de mutação. Michalewicz (1992) propôs a mutação “não uniforme”, cuja característica principal é que as perturbações introduzidas se reduzem gradualmente quando o número das gerações aumenta. Tal aproximação incentiva a exploração completa do espaço da solução durante as gerações iniciais, mas permite o refinamento da melhor solução durante as próximas gerações.

Finalização: O método de finalização determina quando termina o processo genético. Há diversos métodos de finalização executados nos algoritmos genéticos. Segundo as *gerações máximas*, o processo terminará quando um número especificado das gerações tiver evoluído. Pelo *tempo decorrido*, o processo terminará quando decorrer um

tempo especificado. De acordo com a *não mudança na aptidão*, o processo terminará se não houver nenhuma mudança na melhor aptidão da população para um número especificado das gerações. Finalmente, pelo *alcance da solução ou da aptidão*, o processo terminará quando uma solução ou uma aptidão previamente definida for alcançada.

3.2.2 O Programa MyGA e MyGA Modificado

O programa MyGA (MyGA, 2005) é uma versão livre de um algoritmo genético implementada em Fortran com representação dos cromossomos em código real (Yedder, 2002).

No programa MyGA, o valor da população inicial (N_{popi}) e da população (N_{pop}) têm a mesma quantidade de cromossomos. No operador cruzamento, dois cromossomos são comparados (i e j) através da medida de sua distância Euclidiana normalizada. Se a distância é igual de zero, não geram novos cromossomos e os dois cromossomos pais adquirem alta probabilidade de mutação. O operador cruzamento só é aplicado quando os cromossomos pais atingem a probabilidade de cruzamento (p_c). Assim como o cruzamento, a mutação procede com uma pequena probabilidade de mutação (p_m).

Para utilizar o programa MyGA primeiro foram otimizados os parâmetros da seleção, a população inicial, p_c e p_m . Na otimização destes parâmetros utilizaram-se os mesmos exemplos da validação do algoritmo genético (descrito na secção 3.3.). A otimização permitiu fixar os seguintes parâmetros do programa MyGA: população igual de 10, niching, escalamento, elitismo e roleta estocástica são utilizados no operador seleção, o operador cruzamento é “SBX” com $p_c = 0,6$, o operador mutação é “não uniforme” com $p_m = 0,005$ e a finalização do algoritmo é feita com 2000 gerações atingidas.

O programa MyGA modificado (mMyGA) é o método proposto. Este programa é implementado em Fortran com as seguintes modificações: população inicial maior que a população do algoritmo; operador seleção com niching/torneio; operador cruzamento com dois métodos (SBX e *baricentric random*) com $p_c = 0,9$; o operador mutação com dois métodos (não uniforme original e modificada) com p_m entre 0,1 e 0,4; a finalização do programa é de acordo com a não mudança da aptidão em 1000 gerações.

A Figura 3.1 ilustra a estrutura do programa mMyGA e as modificações são completamente descritas a seguir. Após uma iniciação aleatória da população, a aptidão de cada indivíduo é computada, onde as iterações do algoritmo são contadas com a variável it . O algoritmo percorre desde $it=0$ até $it=N_{max}$, segundo as seguintes etapas qualificadas:

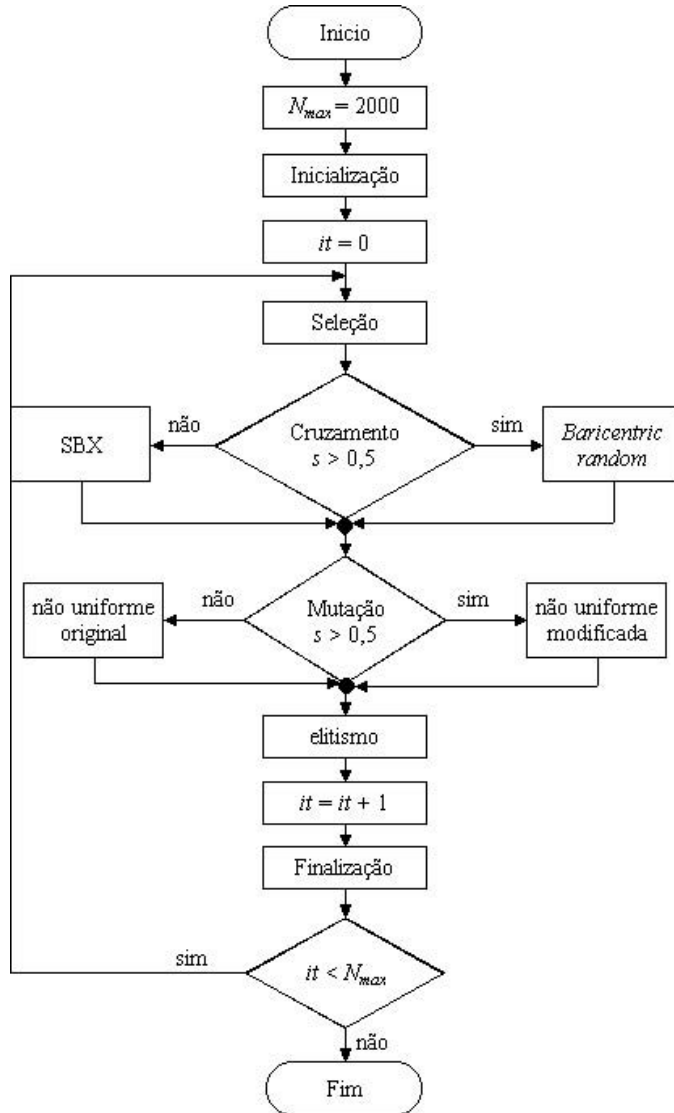


Figura 3.1: Estrutura do mMyGA.

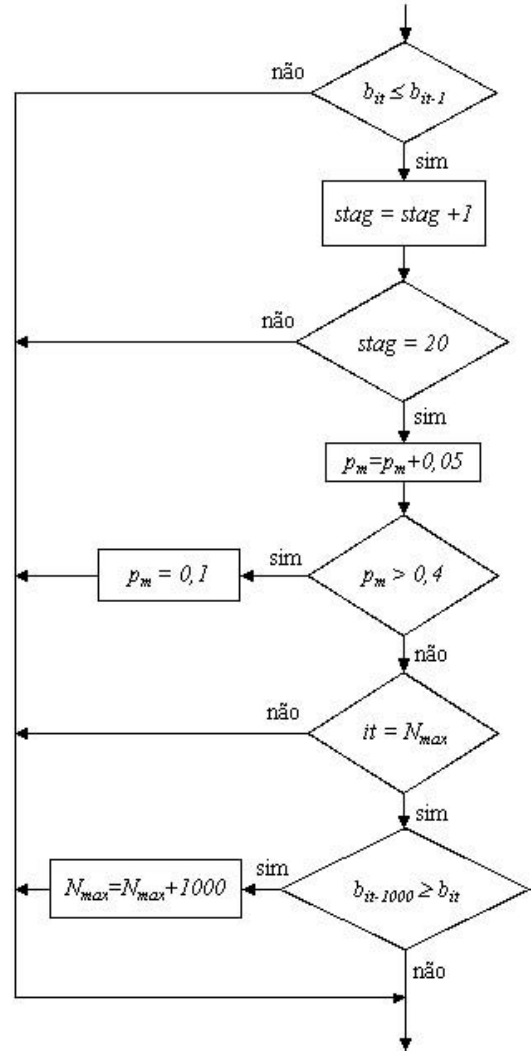


Figura 3.2: Detalhe da finalização.

População Inicial: Implementou-se uma população inicial 50 vezes a população (N_{pop}) utilizada nas gerações. Logo de avaliar a aptidão da população inicial, os N_{pop} melhores cromossomos são selecionados para iniciar a população do algoritmo genético. A vantagem deste procedimento é que uma população inicial grande pode cobrir um maior espaço de procura, e assim começar com cromossomos relativamente melhores.

Seleção: Utiliza-se seleção por torneio junto aos métodos “niching” e elitismo. Na seleção por torneio, duas soluções (cromossomos) da população são escolhidas em forma aleatória e comparadas segundo seus valores de aptidão. No método “niching”, ao comparar duas soluções (cromossomos i e j), uma distância normalizada euclidiana d_{ij} é medida entre elas. Se a distância for menor de 0,1 as soluções são comparadas segundo seus valores da função objetivo e o melhor valor é duplicado; este processo é continuado até 0,25 vezes o valor da população. A distância normalizada euclidiana é calculada como segue:

$$d_{ij} = \frac{1}{ng} \sum_{k=1}^{ng} \frac{x_k^i - x_k^j}{x_k^{Max} - x_k^{Min}} \quad (3.3)$$

onde “ng” é número de genes, x_k^i é k^{mo} gen no cromossomo i , x_k^{Max} é limite superior, e x_k^{Min} é o limite inferior do valor de um cromossomo. O método elitismo faz uma copia do melhor cromossomo da população atual em outro cromossomo qualquer da próxima população.

Cruzamento: Os métodos “baricentric random” (Yedder et al., 2003) e SBX (Deb, 2000) são implementados no programa para ser utilizados aleatoriamente; isto é uma nova idéia para melhorar a diversidade dos novos cromossomos. Quando o operador do cruzamento é usado, um número aleatório “s”, entre 0 e 1, é gerado; se “s” é menor que 0,5 usa-se o método de SBX, caso contrário usa-se o método “baricentric random”. A probabilidade do cruzamento tem o valor constante de 0,9. Também foi implementado o método “brood recombination”.

Mutação: Seguindo a metodologia anterior foram implementados dois métodos no operador de mutação, que são usados aleatoriamente. Quando o operador da mutação é usado, um número aleatório “s”, entre 0 e 1 é gerado; se “s” é menor que 0,5 usa-se a *mutação não uniforme original*, caso contrário usa-se a *mutação não uniforme modificada*.

Na mutação não uniforme, sendo x_k o cromossomo selecionado, e $x_k \in [x_k^{Max}, x_k^{Min}]$, o novo valor do cromossomo é x_k'' , valor que é gerado por funções selecionadas segundo o valor de “m”, que varia entre 0 e 1:

$$x_k'' = \begin{cases} x_k + \Delta(t, x_k^{Max} - x_k) & \text{if } m \leq 0,5 \\ x_k - \Delta(t, x_k - x_k^{Min}) & \text{if } m > 0,5 \end{cases} \quad (3.4)$$

A mutação não uniforme modificada adiciona o valor de “ m ” dentro das funções:

$$x_k'' = \begin{cases} x_k + \Delta(t, m(x_k^{Max} - x_k)) & \text{if } m \leq 0.5 \\ x_k - \Delta(t, m(x_k - x_k^{Min})) & \text{if } m > 0.5 \end{cases} \quad (3.5)$$

a função $\Delta(t,x)$ é originalmente definida em Yedder (2002). Também foi implementada a probabilidade de mutação variável, com valores empíricos entre 0,1 e 0,4 com incrementos de 0,05. De acordo com Srinivas e Patnaik (1994), este processo é possível na mutação e cruzamento a fim de manter a diversidade da população.

Finalização: A Figura 3.2 ilustra o detalhe da finalização. O programa finaliza quando a aptidão não varia durante 1000 gerações. O programa tem uma base inicial de 2000 gerações ($N_{max} = 2000$). Quando $it = N_{max}$, o valor da aptidão é comparado com o valor de $it = N_{max} - 1000$. Se o valor da aptidão foi melhorado, N_{max} é incrementado em 1000 e o algoritmo continua, caso contrario *stag* se incrementa em 1. Se a melhor aptidão (b_{it}) for igual a cada geração, o valor da p_m tem um incremento de 0,05. Se o valor do p_m for maior de 0,4 retorna ao valor inicial de 0,1. Em resumo, a Tabela 3.1 mostra os parâmetros usados para o programa mMyGA.

Tabela 3.1: Parâmetros usados no programa mMyGA

<i>Parâmetro</i>	<i>mMyGA</i>
População inicial	50 vezes a população
População	10 vezes o número de variáveis
Aptidão	Função a definir segundo a Equação 3.2 ou 3.8
Seleção	Niching, seleção por torneio, elitismo.
Cruzamento	Barycentric random e SBX
Mutação	Não uniforme original e modificada
Finalização	Não mudança na aptidão

3.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

Gau et al. (2000) mostram uma técnica baseada no análise intervalar (AI) que garante encontrar o ótimo global. Assim, o programa mMyGA é validado utilizando os

dados e a função objetivo $O_W(\lambda_i)$ utilizada por Gau et al. (2000). Também comparam-se os resultados do mMyGA com as correlações obtidas no DECHEMA (Gmehling et al., 1981) e pelo programa MyGA.

$$O_W(\lambda_i) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\gamma_{ji}^{\text{exp}} - \gamma_{ji}^{\text{cal}}(\lambda)}{\gamma_{ji}^{\text{exp}}} \right]^2 \quad (3.8)$$

onde $\gamma_{ji}^{\text{cal}}(\lambda)$ é o coeficiente de atividade calculado da equação de Wilson e γ_{ji}^{exp} é o calculado com os dados experimentais. Foram utilizados três sistemas de ELV para o teste do programa mMyGA: água + ácido fórmico, tert-butanol + 1-butanol e água + 1,2-etanodiol. Sistemas utilizados por Gau et al. (2000) para testar sua técnica baseada no análise intervalar. As referências dos sistemas utilizados são mostrados na Tabela 3.2 e os dados do ELV são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.2: Referências dos dados experimentais do ELV para validar o algoritmo genético.

<i>Sistema</i>	<i>N^o</i>	<i>Referência</i>
Água + Ácido fórmico	1, 2, 3, 4	Chalov e Aleksandrova (1958)
	5	Conti et al. (1960)
	6, 7, 8	Ito e Yoshida (1963)
	9	Melnikov e Tsirlin (1956)
	10	Murayama (1961)
	11	Plewes et al. (1959)
	12, 13, 14, 15	Rivenq (1960)
	16	Sheinker e Peresleni (1952)
	17	Vernon (1939)
	18, 19, 20	Chalov e Aleksandrova (1957)
	21	Takagi (1939)
Tert-butanol +1-butanol	22	Wisniak e Tamir (1976)
	23	Zong et al. (1983)
Água + 1,2-etanodiol	24	Trimble e Potts (1935)

Tabela 3.3: Dados experimentais do ELV para validar o algoritmo genético.

N^o	NP	P (mmHg)	$\Delta T (^{\circ}C)$	Δx_i	Δy_i
1	15	50	31,7-42,3	0,1-1,0	0,0-1,0
2	16	100	47,5-55,7	0,1-1,0	0,1-1,0
3	14	200	65,0-71,4	0,1-1,0	0,0-1,0
4	15	760	100,2-107,4	0,2-1,0	0,2-1,0
5	15	760	100,4-107,4	0,3-1,0	0,3-1,0
6	9	70	38,4-48,5	0,1-1,0	0,0-1,0
7	11	200	62,8-72,3	0,1-0,9	0,0-1,0
8	12	760	101,8-107,6	0,0-0,9	0,0-1,0
9	28	760	100,0-107,6	0,2-1,0	0,2-1,0
10	12	760	100,6-107,2	0,3-0,9	0,2-1,0
11	15	760	101,0-107,2	0,0-1,0	0,0-1,0
12	19	100	45,8-55,8	0,1-1,0	0,0-1,0
13	22	200	63,4-71,8	0,1-1,0	0,1-1,0
14	23	400	83,3-89,5	0,1-1,0	0,0-1,0
15	25	600	94,2-101,0	0,1-1,0	0,1-1,0
16	14	50	33,7-42,3	0,2-0,9	0,0-1,0
17	14	760	101,3-106,9	0,2-0,9	0,2-1,0
18	16	100	47,5-55,7	0,1-1,0	0,1-1,0
19	14	200	65,0-71,4	0,1-1,0	0,0-1,0
20	15	760	100,2-107,4	0,2-1,0	0,2-1,0
21	8	49	33,7-42,3	0,2-0,9	0,1-1,0
22	14	760	84,6-114,8	0,0-0,9	0,1-1,0
23	17	760	83,8-115,2	0,0-0,9	0,1-1,0
24	18	430	85,7-167,4	0,0-1,0	0,4-1,0

Exemplo 1: Como primeiro exemplo, nós consideramos o sistema binário água (1) + ácido fórmico (2), usando 21 séries de dados de ELV em várias condições isobáricas. Este equilíbrio usou relações para fases associadas mostradas em DECHEMA. Os resultados são mostrados na Tabela 5.7 (Capítulo 5).

Exemplo 2: O segundo exemplo é o sistema binário tert-butanol (1) + 1-butanol (2). Duas séries de dados foram estudadas, os resultados são mostrados na Tabela 5.8 (Capítulo 5).

Exemplo 3: Para este exemplo, utilizou-se uma série de dados para o sistema água (1) + 1,2-etanodiol (2). Os resultados são mostra na Tabela 5.9 (Capítulo 5).

No capítulo 5 são apresentados os resultados e conclui-se que sendo um procedimento de procura global, o programa mMyGA pode determinar de maneira confiável os valores dos parâmetros do mínimo global da função objetivo.

CAPÍTULO IV: PARÂMETROS ESTRUTURAIS r, q

Na literatura atual, a modelagem do ELV com líquidos iônicos usa uma abordagem assimétrica; assim, a fase gás é considerada ideal e a fase líquida não ideal, onde o coeficiente de atividade é calculado com os modelos NRTL ou UNIQUAC. Como exemplo tem-se a Tabela 4.1, que mostra os resultados da modelagem do ELV de sistemas contendo líquidos iônicos (Kato et al., 2004), onde os parâmetros estruturais r e q são calculados segundo o método de Bondi e a pressão de vapor de todos os líquidos iônicos iguais a 10^{-5} MPa. Os parâmetros de interação da energia dos modelos UNIQUAC ($\Delta u_{ij}=A_{ij} + B_{ij} T$) e NRTL ($\Delta g_{ij}=A_{ij} + B_{ij} T$) foram avaliados dependentes linearmente da temperatura, onde A e B são constantes obtidas pela regressão dos dados experimentais.

Tabela 4.1: Parâmetros e desvios da modelagem dos sistemas reportados por Kato et al. (2004). Para UNIQUAC $\Delta u_{ij}=A_{ij} + B_{ij} T$, para NRTL $\Delta g_{ij}=A_{ij} + B_{ij} T$.

<i>Sistema</i>	<i>Modelo</i>	α	A_{12}	A_{21}	B_{12}	B_{21}	$ \Delta P (\%)$
B1	NRTL	0,2	37503	177,24	-60,196	-0,94701	3,45
	UNIQUAC	-	0,0007	-179,02	3,0922	-0,83626	3,00
B2	NRTL	0,2	2519,5	-410,98	0	0	1,24
	UNIQUAC	-	166,47	274,69	0	0	1,06
B3	NRTL	0,2	10784	201,30	10,843	-0,79247	2,75
	UNIQUAC	-	179,69	-195,20	1,6810	-0,35610	3,51
B4	NRTL	0,2	6719,7	-381,24	-12,648	-0,33876	6,78
	UNIQUAC	-	2124,8	-942,41	-5,1274	2,8275	6,93
B5	NRTL	0,2	-14578	-1271,3	81,482	3,6096	1,45
	UNIQUAC	-	1278	-464,21	1,6135	0,55046	2,50
B6	NRTL	0,2	1527,5	1121,3	4,6116	-3,0657	3,26
	UNIQUAC	-	-287,47	655,74	0,81603	-0,56279	3,29
B7	NRTL	0,2	-624,50	3252,6	13,801	-6,0200	17,8
	UNIQUAC	-	-8204,6	959,94	70,090	-2,5690	14,4
B8	NRTL	0,2	8775,3	2386,8	-1,4334	-4,1493	3,57
	UNIQUAC	-	45623	303,18	-123,67	-1,1882	4,07
B9	NRTL	0,2	895,81	1750,7	6,0573	-3,1840	4,16
	UNIQUAC	-	269,22	290,85	-0,78846	0,99150	4,11
B10	NRTL	0,2	11865	2706,6	-16,457	-7,0738	2,00
	UNIQUAC	-	-1252,6	1628,6	3,8313	-3,5191	5,07
B11	NRTL	0,2	3585,9	145,96	-6,7002	3,0723	6,74
	UNIQUAC	-	-585,97	1362,25	0,77283	-1,1426	6,75
B12	NRTL	0,2	2077,1	30,846	0	0	2,17
	UNIQUAC	-	50,076	389,03	0	0	2,33
Média $\Delta P (\%)$	NRTL						4,8
	UNIQUAC						4,6

De acordo com a modelagem ϕ - ϕ , na análise prévia das regras de mistura de vdW (descrito no Capítulo V), são necessárias regras de mistura mais poderosas para prever a baixa concentração do líquido iônico na fase gás. Neste trabalho, propõe-se usar como alternativa a regra de mistura de Wong e Sandler (1992). Na regra de mistura de Wong-Sandler, precisa-se da energia livre de Helmholtz em excesso à pressão infinita, e pode ser usada como boa aproximação $A_{\infty}^E \approx G_o^E$. Neste estudo os modelos para a energia livre de Gibbs em excesso no limite da pressão zero, G_o^E , são os modelos NRTL e o UNIQUAC. O modelo UNIQUAC precisa dos parâmetros estruturais da área (q) e volume (r) das moléculas presentes no ELV.

4.1. ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME MOLECULAR

Os parâmetros estruturais r e q no modelo UNIQUAC estão diretamente relacionados ao volume e à área superficial de van der Waals na molécula, respectivamente. Estes parâmetros estruturais são calculados com o método de Abrams e Prausnitz (1975) como:

$$r = \frac{V_{vdWi}}{V_{vdWs}} \quad (4.1)$$

$$q = \frac{A_{vdWi}}{A_{vdWs}} \quad (4.2)$$

onde V_{vdWi} e A_{vdWi} são o volume e a área superficial de van der Waals na molécula, respectivamente, obtido segundo Bondi (1964) e V_{vdWs} e A_{vdWs} são o volume e a área superficial de van der Waals de um segmento padrão escolhido arbitrariamente por Abrams e Prausnitz (1975). Este segmento padrão é uma molécula de metileno, definido como uma esfera em uma molécula linear do polimetileno de comprimento infinito, e a equação abaixo deve ser satisfeita, com o número de coordenação (z) igual que 10.

$$(z/2)(r - q) = r - 1 \quad (4.3)$$

A área superficial e o volume molecular de van der Waals são propriedades características da molécula e, em princípio, podem ser calculados diretamente da estrutura molecular. Tradicionalmente, o método desenvolvido por Bondi (1964) é muito popular, mas os incrementos reportados são somente válidos para grupos ligados ao carbono, como afirma o autor. Brelvi (1982) sugeriu correlações simples para r e q como funções do volume crítico e do raio do giro da molécula. O volume crítico mostrou ser o melhor parâmetro para a correlação. O trabalho de Brelvi, entretanto, não é aplicável ainda às moléculas para as quais o volume crítico ou o raio do giro não são conhecidos. Uma correlação empírica baseada no volume molar a temperatura padrão é usada por Domańska e Mazurowska (2004), mas para muitos líquidos iônicos, o volume molar na temperatura padrão não é conhecido; além disso, a tendência geral em compostos novos é calcular o volume molar pela contribuição dos grupos moleculares, o que adiciona mais erros.

Por outro lado um método geral, proposto inicialmente por Lee e Richards (1971) como uma forma de avaliar quantitativamente a formação do núcleo hidrofóbico no processo de dobramento de proteínas usa o conceito de superfície acessível do solvente (*solvent accessible surface* – AS). Esta quantidade descreve a área na qual pode ocorrer um contato entre a proteína e o solvente. Lee e Richards (1971) consideram que cada átomo de uma molécula de proteína pode ser representado por uma esfera de raio igual ao seu respectivo raio de van der Waals, e, da mesma forma, para uma molécula de solvente ou esfera teste. A área acessível pelo solvente é definida como o lugar geométrico originado pelo centro da esfera teste a medida que rola sobre a superfície de van der Waals da proteína. A molécula de solvente ou esfera teste é representada por uma esfera com raio 1,4 – 1,7 Angstrom, no caso de ser água.

Posteriormente, Richards (1977) definiu o conceito de superfície molecular (*molecular surface* - MS), como o lugar geométrico originado pela face interna da mesma esfera teste rolando sobre a superfície de van der Waals da proteína (Figura 4.2). O volume do solvente excluído (*solvent-excluded volume* - SE) é o volume limitado pela superfície molecular; isto é, aquele volume do espaço do qual a esfera teste é excluída pelas colisões com os átomos da molécula. O volume incluído pela união das esferas dos átomos da molécula é chamado o volume de van der Waals. O valor mínimo permitido do raio da

esfera teste é zero; isto é, a superfície de van der Waals. Connolly (1983, 1985, 1993) desenvolveu equações analíticas para o cálculo da AS, MS e SE.

Todos os métodos de cálculo têm uma dependência dos raios atômicos da esfera teste e a qualidade das coordenadas atômicas. Naturalmente, todas as moléculas têm movimentos vibracionais, que não são modelados por estes métodos geométricos.

4.2 VISTA GERAL DA QUÍMICA COMPUTACIONAL

A química computacional estende os limites tradicionais que separam a química da física, da biologia, e da informática. Permite a exploração das moléculas usando um computador quando uma investigação real do laboratório pode ser imprópria, pouco prática, ou impossível. Os aspectos da química computacional incluem: modelagem molecular, métodos computacionais, projetar moléculas com ajuda computacional, bases de dados químicos e projeto de síntese orgânica (Connolly, 2006). Assim, a química computacional abrange uma variedade de métodos matemáticos que caem em duas grandes categorias: métodos da mecânica molecular e métodos da mecânica quântica (Allinger et al., 1983; Wasserscheid e Welton, 2002), como pode ver-se na Figura 4.1.

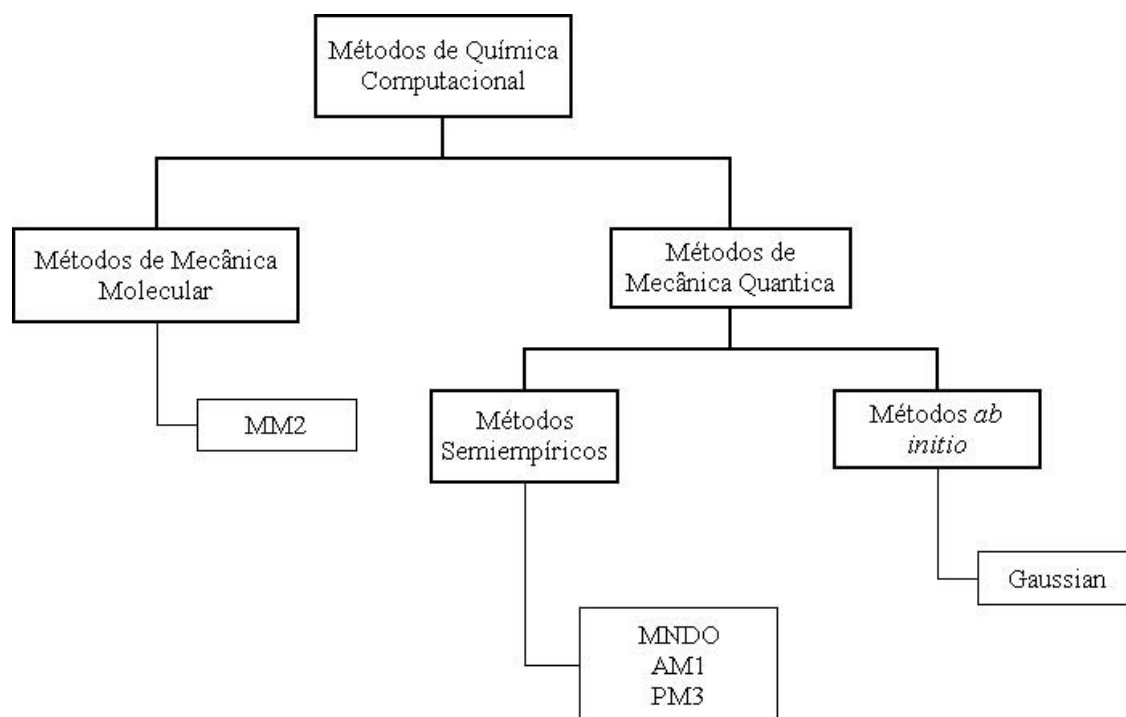


Figura 4.1: Grandes categorias da química computacional.

4.2.1 Métodos da Mecânica Molecular

Os métodos da mecânica molecular são muito utilizados para determinar as correlações energéticas e estruturais de uma molécula dada. Este tipo de abordagem usa uma função de energia potencial do sistema, de maneira simples e analítica, descrevendo as interações entre um grupo de átomos específicos relacionados entre si pelo eixo de coordenadas cartesianas. O uso destes potenciais na mecânica molecular fornece a energia potencial para um sistema molecular com extrema simplicidade e exatidão (Allinger, 1977).

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos para produzirem métodos distintos usando diversos campos de força, além de padronizações de procedimentos aplicados aos sistemas atômicos visando obter valores de energia total e estruturas de mínima energia.

O método pioneiro nesta área foi o campo de força MM2 desenvolvido por Allinger (1977), sendo aplicado a moléculas pequenas, e alterado em 1989 (chamado a partir daí de MM3) por Allinger e colaboradores (Allinger et al., 1989, Lii e Allinger, 1989a, 1989b), que expandiram o método para hidrocarbonetos aromáticos.

4.2.2 Métodos da Mecânica Quântica.

Os principais métodos associados à mecânica quântica são referidos como métodos *ab initio* e semi-empíricos. Ao contrário da mecânica molecular, não usam o conceito de tipos de átomos, e sim um único tipo de elemento, além disso, o tratamento matemático está baseado em constantes fundamentais, como por exemplo, a velocidade da luz e outras. Para a resolução dos métodos mecânicos quânticos a equação fundamentalmente usada é a equação de onda desenvolvida por Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.5)$$

Nesta equação o Hamiltoniano (H) contém a informação que descreve os elétrons e o núcleo em um sistema, e o valor E representa a energia total deste mesmo sistema. Ψ representa a função de onda que descreve o estado dos elétrons nos termos de seu movimento e posição. A resolução da Equação 4.5 é muito precisa para pequenas moléculas.

O método *ab initio* usa física quântica e é matematicamente rigoroso sem usar parâmetros empíricos. Os métodos semi-empíricos têm maior deficiência na precisão da resolução da equação de Schrödinger do que *ab initio*, mas estas imprecisões tentam ser suprimidas com diversos métodos desenvolvidos, usando dados experimentais. O tratamento matemático destas formas de resolução é muito complexo; porém, para os métodos semi-empíricos existe uma aproximação que negligência certos termos envolvendo o recobrimento diferencial para certos orbitais moleculares. Um dos diversos tratamentos que estão disponíveis é o NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) que serviu de base para três modificações: MNDO (Dewar e McKee, 1977 - *Modified Neglect of Diatomic Overlap*) e as suas modificações AM1 (*Austin Model 1*) e PM3.

Os grandes recursos computacionais utilizados para resolver a equação de Schrödinger fazem necessária a parametrização de certas constantes, e obter novos métodos mais rápidos e exatos. O método AM1 é a modificação do MNDO desenvolvido e modificado em diversos trabalhos por Dewar et al. (1977, 1985) e por Davis et al. (1981). O método PM3 é uma reparametrização do AM1 e foi desenvolvido por Stewart (1990).

A diferença fundamental entre o MNDO e o AM1 proposto por Dewar et al. (1985) está na forma funcional que caracteriza a repulsão núcleo – núcleo. O último método possui um termo extra que define uma função Gaussiana esférica para a forma funcional que não existe no MNDO. As principais vantagens do AM1 são sua capacidade reprodutível das ligações de hidrogênio e melhor determinação das energias de ativação para reações. Em termos de tempo computacional os três métodos comentados são equivalentes.

4.3. USOS DOS MÉTODOS COMPUTACIONAIS DA MECÂNICA QUÂNTICA E MOLECULAR

Os métodos computacionais calculam a superfície potencial da energia (*potential energy surface*, PES) das moléculas. A superfície potencial da energia é a incorporação das forças de interação entre átomos em uma molécula. A partir da PES, a informação estrutural e química sobre uma molécula pode ser derivada. Os métodos diferem na maneira que a PES é calculada e nas propriedades moleculares derivadas.

Estes métodos executam os seguintes tipos básicos de cálculos: cálculo da energia em um único ponto, otimização da geometria e predição de propriedades.

A otimização da geometria é usada para encontrar uma conformação estável de um modelo molecular, isto é a formação de mínima energia. Esta otimização da geometria deve ser executada antes de efetuar cálculos ou análises adicionais do modelo molecular. Encontrar mínimos globais e locais da energia é realizado freqüentemente com a minimização da energia.

O mínimo global representa a conformação mais estável; os mínimos locais são conformações menos estáveis; e outros pontos representam conformações de transição entre mínimos. Os métodos de mecânica molecular e mecânica quântica permitem a otimização da geometria.

4.3.1. O PROGRAMA CHEMOFFICE 6.0

O programa ChemOffice (versão de teste 6), obtido da *CambridgeSoft Corporation*, é uma ferramenta de modelagem molecular que pode proceder à execução de cálculos complexos associados a sistemas moleculares. ChemOffice é formado por vários pacotes, tais como ChemDraw, Chem3D, ChemFinder e ChemACX para químicos, BioOffice, bioAssay, BioViz, e BioDraw para biólogos, e inventário, E-Notebook e o índice de Merck para cientistas. Neste trabalho foram utilizados os seguintes pacotes do ChemOffice:

ChemDraw: Cria estruturas quimicamente corretas a partir dos nomes.

Chem3D: Fornece a visualização e a exposição de superfícies moleculares, de orbitais, de potenciais eletrostáticos, de densidades da carga e de rotação das moléculas. Chem3D utiliza MOPAC, Gaussian, GAMESS e Hückel estendido para otimização da geometria e calcula propriedades moleculares, além do ChemProp, o qual computa a área superficial e volume molecular segundo o método de Connolly.

4.3.2. O PROGRAMA MOLECULAR MODELING PRO

No programa Molecular Modeling Pro (versão de teste 6.0.3) de *ChemSw Inc*, as moléculas são construídas facilmente com o mouse e menus *pull-down*. Utiliza os métodos MM2 e AM1 (incluído no pacote MOPAC) para otimizar a geometria e calcula a área e volume da molécula com o método de Bondi. Também inclui rotinas para a análise das conformações moleculares.

4.4. METODOLOGIA PARA CALCULAR OS NOVOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS

Atualmente, diversos algoritmos têm sido propostos para calcular a área superficial e o volume molecular (Connolly, 1996); o método mais comumente utilizado é o desenvolvido por Connolly (1983, 1985) que utiliza as definições da superfície molecular da molécula (seção anterior). Este conceito é mostrado na Figura 4.2.

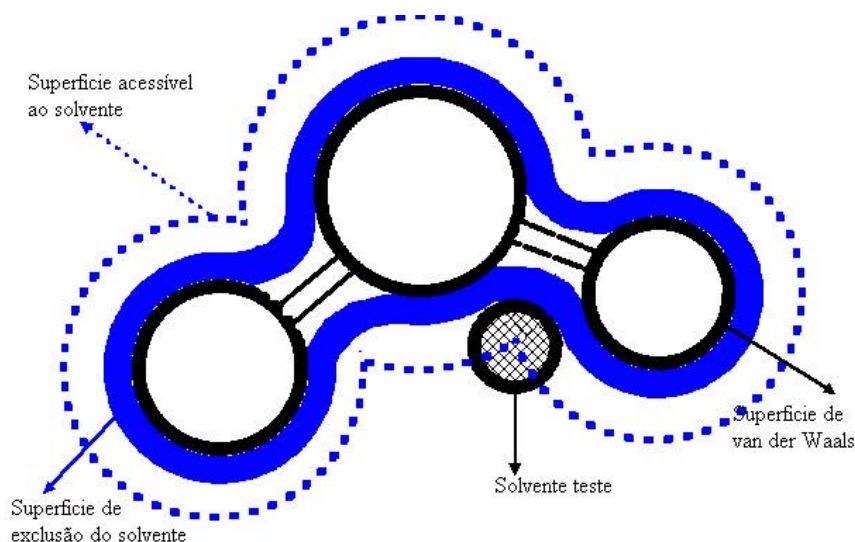


Figura 4.2: Superfície molecular do soluto.

Para testar a metodologia, foram obtidos o volume e a área superficial molecular para 7 compostos orgânicos, incluindo 2-propanol, água, acetona, metanol, etano, decano e etanol. Estes sete compostos orgânicos representam 27 misturas bem conhecidas e estudadas de ELV (Griswold e Wong, 1952; Barr-David e Dodge, 1959; Reamer e Sage, 1962), e incluem 2-propanol + água, acetona + metanol, acetona + água, etano + decano, etanol + água, e metanol + água. O volume e a área superficial foram obtidos da base de

dados Diadem (versão 1.2) e calculados com os dois programas de modelagem molecular, ChemOffice e Molecular Modeling Pro. Estes dados foram usados para calcular os parâmetros r e q do modelo UNIQUAC segundo o método de Abrams e Prausnitz (1975). O ELV foi correlacionado com a EdE de Peng-Robinson e a regra de mistura de Wong-Sandler com o modelo UNIQUAC.

O melhor método para calcular r e q é determinado pelo melhor resultado na modelagem do equilíbrio líquido-vapor. Na regressão dos dados foi usada uma técnica de otimização global estocástica, a saber, o programa mMyGA.

Para comparar as diferentes modelagens, a função objetivo utilizada é a soma de três desvios entre os valores experimentais e calculados, expressos em forma relativa (Valderrama e Alvarez, 2004b):

$$\begin{aligned} |\Delta P|(\%) &= \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| P_i^{cal} - P_i^{exp} \right| / P_i^{exp} \\ |\Delta y_1|(\%) &= \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| y_{1i}^{cal} - y_{1i}^{exp} \right| / y_{1i}^{exp} \\ |\Delta y_2|(\%) &= \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| y_{2i}^{cal} - y_{2i}^{exp} \right| / y_{2i}^{exp} \end{aligned} \quad (4.6)$$

A Tabela 4.2 mostra as propriedades físicas dos compostos envolvidos neste teste. Os valores foram obtidos da base de dados Diadem. Nesta tabela, M é a massa molecular, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e ω é o fator acêntrico.

Tabela 4.2: Propriedades dos compostos usados na validação do método proposto.

<i>Componentes</i>	<i>M</i> (g/gmol)	<i>T_c</i> (K)	<i>P_c</i> (atm)	<i>ω</i>
2-propanol	60,096	508,3	47,017	0,66687
Acetona	58,08	508,2	46,395	0,30653
Água	18,015	647,13	217,666	0,34486
Etano	30,07	305,32	48,083	0,09949
Etanol	46,069	514	60,567	0,64356
Metanol	32,042	512,5	79,783	0,56583
n-Decano	142,285	617,7	20,824	0,49233

As 27 misturas são mostradas na Tabela 4.3; nesta tabela T (K) é a temperatura, ΔP (atm) é o intervalo da pressão experimental, Δx_1 e Δy_1 são os intervalos da composição experimental da fase líquida e da fase vapor respectivamente.

Tabela 4.3: Sistemas usados na validação do método proposto.

<i>Sistema: (1) + (2)</i>	<i>T (K)</i>	<i>ΔP (atm)</i>	<i>Δx_1</i>	<i>Δy_1</i>	<i>Referências.</i>
2-Propanol + Água	423	5,1-8,5	0,0040 - 0,9410	0,0940 - 0,9230	Barr-David e Dodge (1959)
	473	18,2-25,8	0,0170 - 0,9340	0,1450 - 0,9170	
	523	42,5-65,3	0,0110 - 0,6050	0,0780 - 0,6120	
Acetona + Metanol	373	3,5 - 3,6	0,0470 - 0,9770	0,0700 - 0,9500	Griswold e Wong (1952)
	423	11,5 - 14,0	0,0740 - 0,9910	0,0830 - 0,9650	
	473	29,1 - 39,3	0,0890 - 0,9900	0,0830 - 0,9130	
Acetona + Água	373	1,1 - 3,6	0,0033 - 0,9770	0,0902 - 0,9780	Griswold e Wong (1952)
	423	4,9 - 11,4	0,0023 - 0,9700	0,0440 - 0,9680	
	473	15,8 - 27,6	0,0013 - 0,9790	0,0160 - 0,9770	
	523	39,9 - 65,7	0,0020 - 0,6530	0,0150 - 0,6530	
Etano + Decano	277	3,4 - 23,8	0,1284 - 0,9065	0,9992 - 0,9999	Reamer e Sage (1962)
	310	6,8 - 47,6	0,1565 - 0,9190	0,9985 - 0,9988	
	344	6,8 - 74,9	0,1114 - 0,8933	0,9947 - 0,9960	
	377	6,8 - 102,1	0,0835 - 0,8986	0,9817 - 0,9589	
	410	6,8 - 108,9	0,0675 - 0,7987	0,9450 - 0,9353	
	444	6,8 - 115,7	0,0522 - 0,7902	0,8673 - 0,8645	
	477	6,8 - 108,9	0,0358 - 0,6967	0,6830 - 0,8389	
Etanol + Água	510	6,8 - 95,3	0,0170 - 0,5942	0,3347 - 0,7861	Barr-David e Dodge (1959)
	423	5,5 - 9,7	0,0180 - 0,9660	0,1590 - 0,9610	
	523	40,3 - 70,8	0,0090 - 0,7370	0,0440 - 0,7400	
	548	60,6 - 96,7	0,0070 - 0,4550	0,0290 - 0,4860	
	573	87,3 - 121,5	0,0060 - 0,2460	0,0240 - 0,3150	
Metanol + Água	598	122,4 - 155	0,0070 - 0,1900	0,0180 - 0,1920	Griswold e Wong (1952)
	373	1,0 - 3,3	0,0022 - 0,9580	0,0192 - 0,9810	
	423	5,0 - 13,6	0,0090 - 0,9690	0,0600 - 0,9820	
	473	16,1 - 38,9	0,0049 - 0,9630	0,0320 - 0,9740	
	523	46,3 - 67,6	0,0660 - 0,4040	0,1630 - 0,5420	

O procedimento para calcular o volume e a área superficial molecular é mostrado na Figura 4.3. Inicia-se com a estrutura molecular bidimensional feita com o ChemDraw, que é logo convertida a uma estrutura tridimensional com o Chem3. Com a estrutura tridimensional são feitos cálculos de otimização geométrica utilizando o ChemOffice ou Molecular Modeling Pro (MMP).

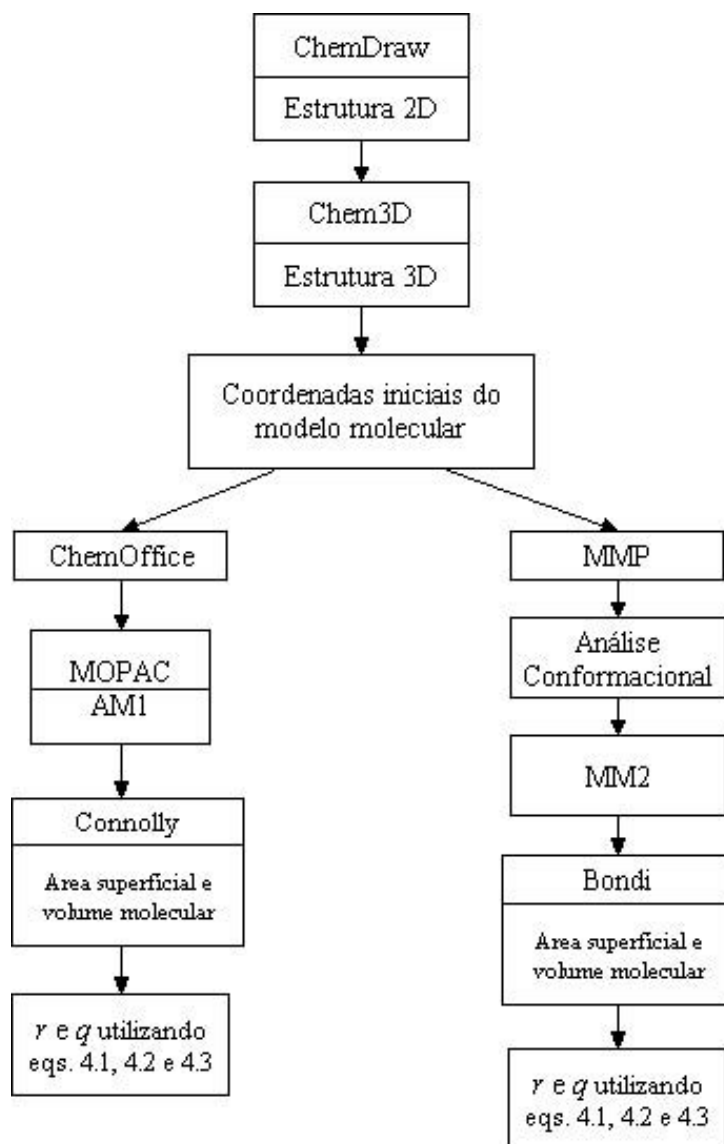


Figura 4.3: Cálculo da área superficial e do volume molecular.

Com ChemOffice, cada estrutura molecular tridimensional foi otimizada com o pacote MOPAC usando o método AM1. A área superficial e o volume molecular foram calculados com método de Connolly e o raio da esfera teste igual a zero. Neste cálculo, os raios dos átomos são obtidos do ChemOffice. Logo são calculados r e q , usando as Equações 4.1, 4.2 e 4.3 simultaneamente segundo o método de Abrams e Prausnitz (1975).

Com MMP, as coordenadas iniciais de cada estrutura molecular tridimensional foram otimizadas segundo uma análise conformacional (procura da conformação de mínima energia global). A Tabela 4.4 mostra a área superficial e o volume molecular da conformação de mínima energia local e global dos compostos orgânicos e do segmento

padrão metileno. Mostra-se também o desvio relativo percentual do volume e da área superficial entre as conformações (ΔV , ΔA), com diferenças menores que 1 %.

Tabela 4.4: Área superficial e volume molecular da conformação local e global, segundo MMP.

<i>Compostos</i>	<i>MMP (Local)</i>		<i>MMP (Global)</i>		ΔA (%)	ΔV (%)
	$A \cdot 10^{-9}$ (cm ² /mol)	V (cm ³ /mol)	$A \cdot 10^{-9}$ (cm ² /mol)	V (cm ³ /mol)		
2-propanol	6,48	42,78	6,47	42,73	0,1	0,1
Acetona	5,91	39,19	5,92	39,22	-0,1	-0,1
Água	2,24	11,64	2,22	11,54	0,8	0,9
Etano	4,37	27,43	4,39	27,53	-0,3	-0,4
Etanol	5,09	32,54	5,08	32,49	0,2	0,1
Metanol	3,71	22,33	3,70	22,26	0,3	0,3
n-Decano	15,44	109,11	15,53	109,77	-0,6	-0,6
Metileno	2,62	14,87	2,62	14,84	0,2	0,2

A conformação de mínima energia global é otimizada utilizando o método MM2, e a área superficial e o volume molecular são calculados com o método de Bondi. Neste cálculo, os raios de Bondi foram utilizados nos átomos. Após isso, são calculados r e q segundo o método de Abrams e Prausnitz (1975).

Em cada caso, o volume molecular e a área superficial molecular do segmento padrão metileno foram obtidos de uma molécula de triacontano (C₃₀) otimizada segundo o ChemOffice ou MMP.

Para comparação, os r e q dos mesmos compostos foram calculados pelo método de Abrams e Prausnitz (1975) usando volumeis e áreas de van der Waals obtidos da base de dados Diadem.

A Tabela 4.5 mostra o volume e área superficial molecular dos compostos orgânicos e do segmento padrão metileno, segundo Diadem e os calculados com os dois programas. Nesta tabela, A é a área superficial e V é o volume molecular.

Tabela 4.5: Área superficial e volume molecular dos compostos e do segmento padrão metileno

<i>Compostos</i>	<i>Diadem</i>		<i>ChemOffice</i>		<i>MMP (Global)</i>	
	$A \cdot 10^{-9}$ <i>cm²/mol</i>	<i>V</i> <i>cm³/mol</i>	$A \cdot 10^{-9}$ <i>cm²/mol</i>	<i>V</i> <i>cm³/mol</i>	$A \cdot 10^{-9}$ <i>cm²/mol</i>	<i>V</i> <i>cm³/mol</i>
2-propanol	6,27	42,16	5,91	34,05	6,47	42,73
Acetona	5,84	39,04	5,49	31,90	5,92	39,22
Água	2,26	12,37	1,42	6,22	2,22	11,54
Etano	4,24	27,34	4,12	22,87	4,39	27,53
Etanol	4,93	31,94	4,51	25,30	5,08	32,49
Metanol	3,58	21,71	3,10	16,57	3,70	22,26
n-Decano	15,04	109,2	15,35	92,74	15,53	109,77
Metileno	1,35*	10,23*	2,14	10,81	2,62	14,84

*Dados de Bondi (1968)

Quando são usadas as Equações 4.1, 4.2 e 4.3 simultaneamente segundo Abrams e Prausnitz (1975), são calculados os parâmetros estruturais r e q , mostrados na Tabela 4.6. Esta tabela mostra a área superficial (A_{vdWs}) e o volume (V_{vdWs}) do segmento padrão metileno como esfera.

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais r e q

<i>Compostos</i>	<i>Diadem</i>		<i>ChemOffice</i>		<i>MMP (Global)</i>	
	$V_{vdWs} (cm^3/mol)=15,17$ $A_{vdWs} (cm^2/mol)=2,50 \cdot 10^9$		$V_{vdWs} (cm^3/mol)=4,50$ $A_{vdWs} (cm^2/mol)=1,11 \cdot 10^9$		$V_{vdWs} (cm^3/mol)=6,35$ $A_{vdWs} (cm^2/mol)=1,40 \cdot 10^9$	
	r	q	r	q	r	q
2-Propanol	2,78	2,51	7,57	5,32	6,73	4,62
Acetona	2,57	2,34	7,09	4,94	6,18	4,23
Água	0,82	0,9	1,38	1,28	1,82	1,59
Etano	1,8	1,7	5,08	3,71	4,34	3,13
Etanol	2,11	1,97	5,62	4,07	5,12	3,63
Metanol	1,43	1,43	3,68	2,80	3,51	2,64
n-Decano	7,2	6,02	20,61	13,83	17,30	11,09

O melhor método para calcular r e q é identificado segundo a melhor correlação das 27 misturas de ELV. O ELV foi correlacionado com a EdE de Peng-Robinson e a regra de mistura de Wong-Sandler/UNIQUAC. A correlação utiliza três parâmetros: k_{ij} parâmetro de interação, e Δu_{12} e Δu_{21} (cal/mol), parâmetros de interação da energia para o modelo UNIQUAC. Os parâmetros de interação foram estimados pela minimização de uma função objetivo que inclui desvios da pressão e desvios na concentração da fase vapor, utilizando o algoritmo genético *mMyGA*, como descrito no capítulo 3.

A Tabela 4.7 mostra os desvios relativos percentuais na pressão e na concentração da fase vapor dos sistemas utilizados na validação do método proposto. Para comparação são apresentados os resultados obtidos com os parâmetros estruturais r e q segundo Bondi, ChemOffice e MMP. Deve-se notar que a concentração na fase vapor do componente 1 está correlacionada sempre com desvios baixos. Para o composto 2, os desvios na fase vapor são maiores devido aos baixos valores das frações molares. A escolha dos valores de r e q influencia nos resultados; os cálculos com valores novos do segmento padrão metileno permitem menores desvios.

A Tabela 4.7 mostra que os desvios na fase vapor são similares, mas os resultados segundo ChemOffice apresentam o menor desvio na pressão. Então, o procedimento utilizando o ChemOffice é considerado o melhor método, e assim, os valores de r e q para líquidos iônicos e solventes são obtidos do ChemOffice pelo mesmo procedimento. Os valores de r e q para os líquidos iônicos e solventes são apresentados no Capítulo 5, nas Tabelas 5.11 e 5.12, respectivamente. Com estes valores de r e q , o modelo UNIQUAC pode ser aplicado a cálculos com líquidos iônicos.

Tabela 4.7: Parâmetros de interação ótimos na modelagem para validar o método.

Sistema: (1) +(2)	T (K)	Dados de Diadem						Dados de ChemOffice						Dados de MMP					
		k_{ij}	Δu_{12}	Δu_{21}	$\frac{ \Delta P }{(\%)}$	$\frac{ \Delta y_1 }{(\%)}$	$\frac{ \Delta y_2 }{(\%)}$	k_{ij}	Δu_{12}	Δu_{21}	$\frac{ \Delta P }{(\%)}$	$\frac{ \Delta y_1 }{(\%)}$	$\frac{ \Delta y_2 }{(\%)}$	k_{ij}	Δu_{12}	Δu_{21}	$\frac{ \Delta P }{(\%)}$	$\frac{ \Delta y_1 }{(\%)}$	$\frac{ \Delta y_2 }{(\%)}$
2-Propanol+ Água	423	0,0328	1525,8	930,2	0,6	2	1,7	-0,1474	1596,77	305,98	0,6	2,4	2	-0,4394	1220,03	604,47	0,6	2,9	2,4
	473	0,038	1699,36	886,62	0,3	1,8	0,9	-0,0896	1754,4	237,38	0,3	1,9	1,1	-0,2917	1303	485,77	0,3	2,3	1,4
	523	0,3136	316,32	731,83	0,8	4	1,9	0,3135	640,97	140,46	0,8	4	1,9	0,3127	106,09	382,85	0,8	4,2	1,9
Acetona+ Metanol	373	0,4489	-810,04	814,17	0,6	6,3	7,6	0,4851	-572,78	540,24	0,6	6,4	7,6	0,4947	-610,02	549,89	0,6	6,4	7,7
	423	0,2084	1995,1	-873,6	0,4	4,5	11,2	-0,0883	843,98	-383,23	0,4	5,1	12,3	-0,1114	801,35	-335,72	0,4	5,1	12,4
	473	0,2721	-824,81	898,45	2,1	5,1	15	0,3343	2649,47	-1114,41	1,5	7,1	15,4	0,2571	2618,59	-1070,92	1,5	7,1	15,7
Acetona+ Água	373	0,0988	1639,64	508,92	1,5	8,5	5,7	-0,0869	1630,72	114,84	1,4	8,8	5	-0,3783	1236,57	355,89	1,5	7,4	3,7
	423	0,1147	1755,08	534,94	0,4	3	6,7	-0,0033	1731,5	68,02	0,4	2,8	6,2	-0,2101	1293,74	289,07	0,4	2,3	5,6
	473	0,1555	1667,56	418,96	0,7	2,8	4,2	0,0732	1717,7	-18,73	0,7	2,4	3,7	-0,0072	1205,76	106,52	0,7	2,1	3,3
	523	0,4816	3558,72	-979,89	1,8	20	8,5	0,4297	1085,85	-365,76	1,8	12,4	5,1	0,4347	979,27	-492,89	1,8	12,2	5,1
Etano+ Decano	277	0,0742	-135,32	446,82	0,1	0,04	81,2	0,0470	-146,50	301,21	0,6	0,03	80,4	0,0748	-189,71	377,32	0,1	0,04	81,3
	310	0,0345	-139,3	454,03	0,1	0,05	41,9	0,0387	-211,3	388,9	0,1	0,05	42,4	0,035	-198,73	386,79	0,1	0,05	41,9
	344	0,0104	-114,01	413,51	0,1	0,2	61,8	0,0112	-188,57	350,47	0,1	0,2	61,7	0,0104	-179,32	351,95	0,1	0,2	61,9
	377	0,1908	5326,16	-1145,82	34,7	1	64,6	-0,3148	-637	1247,38	32,2	0,5	52,6	-0,1102	557,4	-555,19	38,5	0,8	51,4
	410	0,0782	-430,05	859,88	1,8	0,5	17,9	0,0799	-414,86	673,81	1,5	0,5	17,9	0,0804	-441,43	731,08	1,8	0,5	17,6
	444	0,1794	620,83	-618,6	19,5	2,8	36,9	0,2062	-818,57	1535,69	11,4	1,8	24,8	-0,0036	6483,58	-916,16	16,1	2,6	30,2
	477	0,1532	-663,37	1323,01	1,6	1,8	12,8	0,153	-609,32	1018,05	1,2	1,7	12,4	0,1533	-639,97	1094,74	1,4	1,8	12,6
	510	0,1361	-379,08	747,26	4	2,7	9,5	0,1541	-633,22	1079,36	0,7	1,7	7,1	0,1525	-649,34	1131,62	0,6	1,7	7,1
Etanol+ Água	423	0,3689	-66,33	629,62	1	2,1	4,1	0,4203	4,12	334,77	1	2	4,4	0,4523	-530,55	986,26	0,9	1,7	4,4
	523	0,4185	-1046,17	2499,65	1,5	6,4	4,4	0,41	-665,82	1321,7	1,4	5,2	4	0,4189	396,25	-398,42	1,9	9,7	5,4
	548	0,2926	-638,9	1692,85	0,6	6,2	3,6	0,3101	-382,02	961,49	0,6	6,6	3,8	0,2969	-704,93	1386,43	0,6	6,3	3,6
	573	0,2443	-116,49	814,01	0,4	8,6	2	0,2437	189,68	322,54	0,3	7,8	1,8	0,2433	-350,13	768,94	0,3	7,8	1,8
	598	0,4153	1087,95	-1112,73	2	26	4,8	0,4095	526,42	-518,1	2,4	27,4	5	0,4152	920,41	-902,75	2	26	4,8
Metanol+ Água	373	-0,2004	279,64	967,03	2,1	8,9	7,8	-0,5457	688,97	538,79	1,8	8,6	8	-0,6077	390,07	718,96	1,7	8,5	7,9
	423	-0,0514	176,02	885,44	1,1	4,4	7,8	-0,4429	921,71	478,88	1,1	3,7	6,5	0,2407	-735,02	1503,02	1	6,5	9
	473	-0,0021	53,92	940,05	0,8	5	4,9	0,0369	107,61	431,21	0,8	5,2	5,2	0,0334	-214,53	712,94	0,8	5,2	5,2
	523	0,0721	267,75	272,72	0,3	4	2,3	0,0627	574,4	-79,38	0,3	3,8	2,2	-0,2801	1079,43	154,92	0,3	2,7	1,9
Média					3,0	5,1	16,0				2,4	4,8	14,8				2,8	5,0	15,1

CAPÍTULO V: RESULTADOS

5.1. MODELAGEM DOS SISTEMAS

Neste trabalho, para correlacionar o ELV dos sistemas contendo líquidos iônicos a altas pressões (CO_2 e CHF_3 + líquido iônico) e baixas pressões (hidrocarbonetos + líquido iônico) e sistemas ternários a baixas pressões, utilizou-se como modelo termodinâmico a equação de estado cúbica de Peng-Robinson e as regras de mistura de van der Waals e Wong-Sandler. Também foi acoplada a função $\alpha(T)$ proposta por Almeida et al. (1991). A correlação dos parâmetros realiza-se com uma função objetivo que contem a pressão de bolha do sistema mais a concentração do líquido iônico na fase vapor.

As propriedades dos compostos estudados neste trabalho mostram-se na Tabela 5.1, onde T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, ω é o fator acêntrico, e m , n e Γ são os parâmetros do modelo $\alpha(T)$ de AS. Segundo Sørensen et al. (2002), podem-se considerar as propriedades dos líquidos iônicos como sendo iguais às do [emim][PF₆], que foram reportadas por Shariati e Peter (2003).

Tabela 5.1: Propriedades dos compostos envolvidos neste estudo.

Composto	Massa Molecular (g/gmol)	T_c (K)	P_c (atm)	ω	Ref.	Parâmetros para $\alpha(T)$			Ref.
						m	n	Γ	
2-propanol	60,10	508,30	47,02	0,6669	1	1,456190	-0,020550	1,08752	4
Água	18,02	647,13	217,67	0,3447	1	0,814730	0,027070	0,96611	4
Acetona	58,08	508,20	46,395	0,3065	1	0,729020	0,057950	0,96962	4
Dióxido de carbono	44,01	304,21	72,86	0,2236	1	0,29990	0,10040	0,91971	4
Fluorofôrmio	70,01	299,30	47,53	0,2642	1	0,67976	0,05670	0,97172	4
Benzeno	78,11	562,05	48,31	0,2103	1	0,523030	0,1105900	0,96187	4
Ciclohexano	84,16	553,80	40,27	0,2081	1	0,51860	0,11301	0,96150	4
Ciclohexeno	82,14	560,40	42,93	0,2123	1	0,60605	0,07350	0,99850	4
Hexano	86,18	507,60	29,85	0,3013	1	0,68783	0,08006	0,96790	4
Tolueno	92,14	591,75	40,54	0,2640	1	0,622100	0,0900000	0,96073	4
[emim][PF ₆] [*]	256,13	782,50	14,10	0,8250	2	1,481796	-0,082311	0,985853	3

Nota: Ref: 1: DIADEM (2000), 2: Shariati e Peters (2003), 3: este trabalho, 4: Aznar e Silva Telles (1997).

^{*} estas propriedades foram usadas para todos os líquidos iônicos.

Na primeira etapa utilizou-se a regra de mistura de van der Waals e os parâmetros de interação foram estimados pelo método Levenberg-Marquardt acoplado a um algoritmo “GRID” de procura global. Utilizou-se a regra de mistura clássica de van der Waals, sem

parâmetros (vdW), com um (vdW1) e com dois (vdW2) parâmetros de interação independentes da temperatura e obtiveram-se os parâmetros de interação apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, a alta e baixa pressão respectivamente. Os sistemas são definidos nas Tabelas 1.4 e 1.5.

Tabela 5.2: Parâmetros de interação para os sistemas com alta pressão.

Sistema	Regra de Mistura	Parâmetros			
		$\alpha(T)$ Soave		$\alpha(T)$ AS	
		k_{ij}	β_{ij}	k_{ij}	β_{ij}
A1	vdW 1	-0,01250		0,00037	
	vdW 2	-0,01242	-0,06559	-0,04061	-0,10356
A2	vdW 1	0,11543		0,13249	
	vdW 2	0,11872	0,00253	0,13120	-0,00104
A3	vdW 1	0,07007		0,08858	
	vdW 2	0,08524	0,01690	0,09718	0,01788
A4	vdW 1	0,07864		0,09320	
	vdW 2	0,07925	0,00080	0,09073	-0,00455
A5	vdW 1	0,06087		0,07297	
	vdW 2	0,07116	0,01859	0,08668	0,01844
A6	vdW 1	0,13901		0,15674	
	vdW 2	0,07335	-0,04104	0,08996	-0,04375
A7	vdW 1	0,07810		0,09933	
	vdW 2	-0,11859	-0,09749	-0,07802	-0,09230
A8	vdW 1	0,05387		0,07223	
	vdW 2	0,04816	-0,01012	0,06368	-0,01703
A9	vdW 1	0,10479		0,11912	
	vdW 2	0,08548	-0,01813	0,09629	-0,02311

Tabela 5.3: Parâmetros de interação para os sistemas a baixa pressão.

Sistema	Regra de Mistura	Parâmetros			
		$\alpha(T)$ Soave		$\alpha(T)$ AS	
		k_{ij}	β_{ij}	k_{ij}	β_{ij}
B1	vdW 1	-0,01170		-0,01750	
	vdW 2	0,04474	0,03815	0,02559	0,02896
B2	vdW 1	0,07642		0,07414	
	vdW 2	0,04340	-0,02080	0,04036	-0,02218
B3	vdW 1	0,01001		0,00458	
	vdW 2	0,04562	0,02437	0,04325	0,02648
B4	vdW 1	0,05064		0,05016	
	vdW 2	0,02349	-0,01910	0,02183	-0,01943
B5	vdW 1	0,02340		0,01508	
	vdW 2	0,05581	0,02327	0,05233	0,02403
B6	vdW 1	0,14032		0,14389	
	vdW 2	0,06003	-0,06106	0,02657	-0,08973
B7	vdW 1	0,09795		0,08820	
	vdW 2	-0,09156	-0,16997	-0,10945	-0,19533
B8	vdW 1	0,14111		0,14354	
	vdW 2	0,01286	-0,11605	0,00548	-0,12544
B9	vdW 1	0,13422		0,12937	
	vdW 2	-0,01043	-0,14286	-0,02143	-0,15827
B10	vdW 1	0,15379		0,11473	
	vdW 2	0,05139	-0,06594	0,03198	-0,08014
B11	vdW 1	0,13380		0,13880	
	vdW 2	0,01643	-0,13346	0,01189	-0,14637
B12	vdW 1	0,10592		0,10568	
	vdW 2	0,03726	-0,04606	0,03015	-0,05186
B13	vdW 1	-0,09706		-0,10542	
	vdW 2	-0,05022	0,03028	-0,05866	0,031135
B14	vdW 1	-0,10343		-0,11226	
	vdW 2	-0,05883	0,03208	-0,06653	0,033739
B15	vdW 1	-0,00344		-0,00568	
	vdW 2	0,010436	0,009853	0,010982	0,013217
B16	vdW 1	-0,01758		-0,02086	
	vdW 2	-0,00186	0,010727	-0,00046	0,01525
B17	vdW 1	-0,44188		-0,51528	
	vdW 2	-0,66684	-0,13676	-0,77733	-0,17254
B18	vdW 1	-0,47897		-0,56020	
	vdW 2	-0,71307	-0,15516	-0,81869	-0,18957

Os desvios na pressão, os valores preditos da fração molar do líquido iônico na fase vapor e a relação das massas moleculares do líquido iônico com os compostos são mostrados nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6. As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram os resultados para sistemas a baixa pressão com os dados de Kato et al. (2004) e de Döker e Gmehling (2005), respectivamente. Também mostra-se a relação entre massas moleculares do líquido iônico e do solvente.

Tabela 5.4: Desvios da correlação para os sistemas a alta pressão.

<i>Sistema</i>	<i>Relação das massas moleculares</i>	<i>Regra de Mistura</i>	<i>$\alpha(T)$ Soave</i>			<i>$\alpha(T)$ AS</i>		
			<i>ΔP (%)</i>	<i>10^7 Min y_2</i>	<i>10^5 Max y_2</i>	<i>ΔP (%)</i>	<i>10^7 Min y_2</i>	<i>10^5 Max y_2</i>
A1	3,7	vdW	-	-	-	66,3	20,0	2000,0
		vdW 1	66,1	7,0	20000,0	66,2	50,0	1500,0
		vdW 2	50,1	80,0	200,0	56,1	50,0	1500,0
A2	4,6	vdW	42,2	1,0	0,3	44,8	6,0	60,0
		vdW 1	14,1	1,0	3,0	12,9	6,0	6,0
		vdW 2	13,0	1,0	3,0	12,9	6,0	6,0
A3	6,5	vdW	24,1	1,0	0,9	27,3	6,0	2,0
		vdW 1	11,9	1,0	9,0	10,3	6,0	20,0
		vdW 2	7,1	1,0	8,0	7,9	5,0	10,0
A4	6,4	vdW	30,4	1,0	0,7	33,8	6,0	2,0
		vdW 1	7,9	1,0	9,0	6,9	6,0	20,0
		vdW 2	6,6	1,0	9,0	6,7	6,0	20,0
A5	7,7	vdW	22,0	1,0	2,0	25,4	6,0	3,0
		vdW 1	13,5	1,0	20,0	9,9	6,0	30,0
		vdW 2	10,0	1,0	20,0	8,8	5,0	40,0
A6	5,4	vdW	54,7	1,0	0,1	56,6	6,0	0,5
		vdW 1	24,6	1,0	2,0	24,8	5,0	4,0
		vdW 2	16,9	1,0	3,0	16,7	6,0	7,0
A7	5,8	vdW	76,2	8,0	2,0	78,1	10,0	5,0
		vdW 1	66,3	2,0	3,0	66,4	20,0	20,0
		vdW 2	51,7	1,0	80000,0	47,2	30,0	50000,0
A8	7,1	vdW	50,9	1,0	5,0	54,3	5,0	7,0
		vdW 1	37,7	1,0	30,0	38,2	4,0	60,0
		vdW 2	35,2	1,0	40,0	36,5	4,0	60,0
A9	5,1	vdW	44,6	1,0	0,3	45,9	6,0	0,7
		vdW 1	14,4	1,0	3,0	15,4	5,0	7,0
		vdW 2	10,7	1,0	4,0	11,1	6,0	9,0
Média	5,8	vdW	-	-	-	48,1	7,9	231,1
		vdW 1	28,5	1,8	2231,0	27,9	12,0	185,2
		vdW 2	22,4	9,8	8920,8	22,7	13,1	5739,1

Nota: O símbolo “-” indica sem valor devido à não convergência

Tabela 5.5: Desvios da correlação dos dados de Kato et al. (2004) a baixa pressão.

<i>Sistema</i>	<i>Relação das massas moleculares</i>	<i>Regra de Mistura</i>	<i>$\alpha(T)$ Soave</i>			<i>$\alpha(T)$ AS</i>		
			<i>ΔP (%)</i>	<i>10^7 Min y_2</i>	<i>10^5 Max y_2</i>	<i>ΔP (%)</i>	<i>10^7 Min y_2</i>	<i>10^5 Max y_2</i>
B1	5,4	vdW	8,0	1,0	100,0	9,3	1,0	40,0
		vdW 1	6,3	1,0	200,0	6,2	1,0	40,0
		vdW 2	4,7	1,0	200,0	4,5	1,0	0,05
B2	3,2	vdW	46,8	30,0	100,0	44,4	100,0	500,0
		vdW 1	7,0	40,0	60,0	6,8	100,0	200,0
		vdW 2	2,1	40,0	50,0	2,0	200,0	200,0
B3	5,0	vdW	7,5	1,0	200,0	5,6	1,0	500,0
		vdW 1	5,4	1,0	200,0	5,3	1,0	400,0
		vdW 2	3,8	1,0	200,0	3,9	1,0	500,0
B4	2,8	vdW	28,1	1,0	10,0	26,2	1,0	100,0
		vdW 1	8,6	1,0	7,0	6,3	1,0	50,0
		vdW 2	5,0	1,0	6,0	3,9	1,0	50,0
B5	4,8	vdW	11,6	1,0	200,0	9,5	1,0	500,0
		vdW 1	4,8	1,0	200,0	4,4	1,0	400,0
		vdW 2	3,1	1,0	200,0	3,1	1,0	500,0
B6	5,0	vdW	38,7	1,0	200,0	38,2	1,0	600,0
		vdW 1	16,0	1,0	50,0	15,8	1,0	100,0
		vdW 2	4,4	1,0	40,0	3,9	1,0	90,0
B7	2,6	vdW	57,0	1,0	30,0	57,0	1,0	200,0
		vdW 1	43,6	1,0	9,0	41,3	1,0	80,0
		vdW 2	23,6	1,0	1,0	23,4	1,0	10,0
B8	4,6	vdW	68,8	1,0	300,0	68,2	200,0	700,0
		vdW 1	37,6	1,0	60,0	37,5	5,0	200,0
		vdW 2	5,1	1,0	20,0	4,8	7,0	70,0
B9	4,5	vdW	49,3	1,0	300,0	49,0	1,0	700,0
		vdW 1	30,9	1,0	60,0	30,7	1,0	200,0
		vdW 2	5,0	1,0	20,0	4,9	1,0	50,0
B10	4,8	vdW	38,3	80,0	300,0	38,0	1,0	700,0
		vdW 1	15,9	100,0	50,0	17,3	1,0	200,0
		vdW 2	4,3	200,0	40,0	3,9	1,0	100,0
B11	4,5	vdW	45,8	1,0	200,0	45,5	1,0	500,0
		vdW 1	24,6	1,0	40,0	24,5	1,0	100,0
		vdW 2	7,1	1,0	10,0	6,6	1,0	30,0
B12	2,7	vdW	61,2	10,0	500,0	59,2	400,0	20000,0
		vdW 1	15,1	100,0	100,0	15,0	400,0	500,0
		vdW 2	4,0	100,0	100,0	4,0	500,0	400,0
Média	4,2	vdW	38,4	10,8	203,3	37,5	59,1	2086,7
		vdW 1	18,0	20,8	86,3	17,6	42,8	205,8
		vdW 2	6,0	29,1	73,9	5,7	59,7	166,7

Tabela 5.6: Desvios da correlação dos dados de Döker e Gmehling (2005) a baixa pressão.

Sistema	Relação das massas moleculares	Regra de Mistura	$\alpha(T)$ Soave			$\alpha(T)$ AS		
			$ \Delta P$ (%)	10^7 Min y_2	10^5 Max y_2	$ \Delta P$ (%)	10^7 Min y_2	10^5 Max y_2
B13	6,7	vdW	59,5	0,001	67,1	63,7	0,001	182,6
		vdW 1	5,6	0,001	162,1	5,4	0,001	459,2
		vdW 2	1,0	0,001	184,3	0,9	0,001	517,5
B14	7,2	vdW	44,2	0,001	15,4	47,3	0,001	42,1
		vdW 1	4,1	0,001	38,4	3,8	0,001	109,3
		vdW 2	1,0	0,001	44,4	0,9	0,001	125,6
B15	6,5	vdW	3,0	0,001	87,2	3,1	0,001	237,4
		vdW 1	2,8	0,001	90,2	2,6	0,001	250,2
		vdW 2	2,0	0,001	94,2	1,0	0,001	267,6
B16	7,0	vdW	7,3	0,001	42,6	7,3	0,001	116,0
		vdW 1	2,8	0,001	50,3	2,3	0,001	140,4
		vdW 2	2,0	0,001	52,2	0,6	0,001	149,1
B17	21,7	vdW	-	-	-	-	-	-
		vdW 1	32,0	37,9	132,6	34,6	72,6	459,0
		vdW 2	16,7	47,1	56,4	18,9	92,8	156,8
B18	23,3	vdW	-	-	-	-	-	-
		vdW 1	25,9	30,9	94,4	29,5	48,3	337,8
		vdW 2	14,9	41,7	34,0	18,3	78,8	95,5
Média	12,1	vdW	-	-	-	-	-	-
		vdW 1	12,9	11,5	94,7	13,0	20,2	292,6
		vdW 2	7,1	14,8	77,6	6,8	28,6	218,7

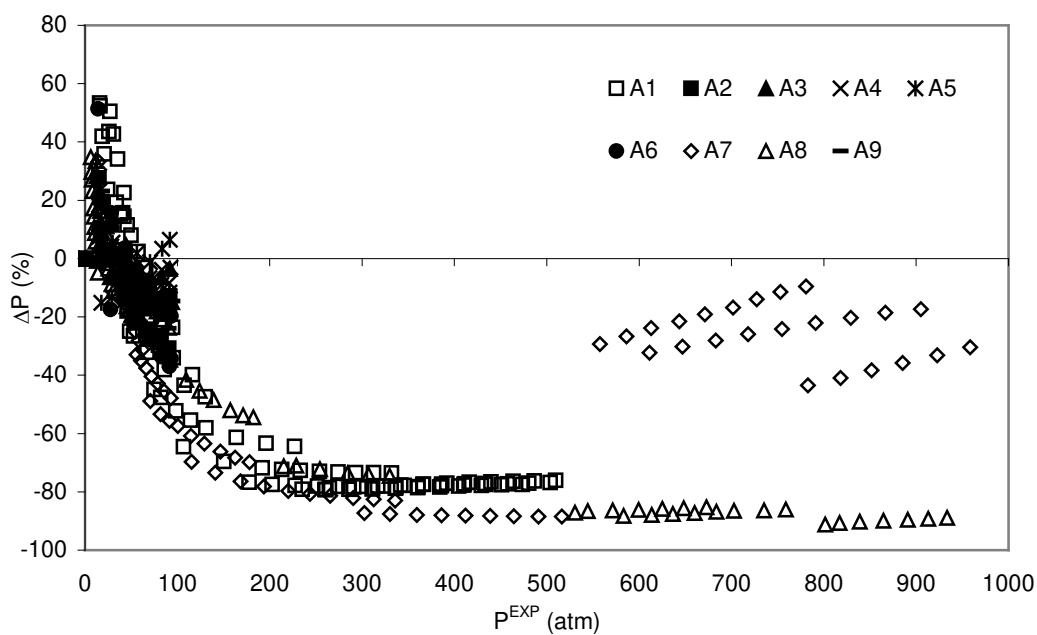


Figura 5.1: Desvio da pressão nos sistemas com alta pressão usando o modelo vdW2.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os desvios na pressão utilizando a regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação para os sistemas a alta e baixa pressão, respectivamente.

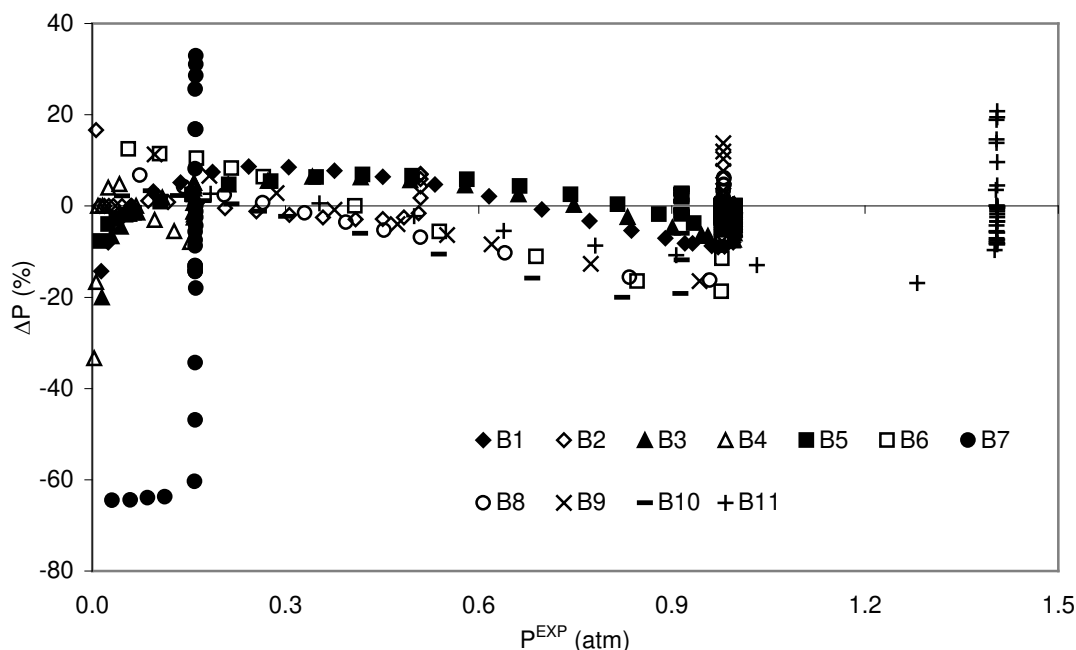


Figura 5.2: Desvio da pressão nos sistemas com baixa pressão usando o modelo vdW2.

Com a relação das massas moleculares tem-se uma idéia do valor da relação entre os tamanhos das moléculas, e considerando apenas sistemas com pressões abaixo de 100 atm, as Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 mostram que relações das massas moleculares próximas a oito têm maior desvio ($\text{CO}_2 + [\text{omim}][\text{PF}_6]$), comprovando os estudos de Harismiadis et al. (1999). Os resultados anteriores mostram que a regra de mistura de van der Waals não consegue representar o ELV e precisa-se usar uma regra de mistura mais sofisticada, como a regra de Wong-Sandler.

Numa segunda etapa, procurou-se uma melhor técnica de minimização global, e foi desenvolvido o programa mMyGA, baseado no algoritmo genético. Como teste, comparou-se aos resultados de Gau et al (2000) na estimação de parâmetros de interação do modelo de Wilson para representar o ELV de sistemas binários simples. O objetivo é de mais adiante aplicar o programa mMyGA à estimação dos parâmetros de interação da regra de Wong-Sandler com líquidos iônicos.

No teste do programa mMyGA foram correlacionados dados referentes aos sistemas água + ácido fórmico, tert-butanol + 1-butanol e água + 1,2-etanodiol. A descrição do teste está no Capítulo 3. Nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 são apresentados os resultados. Nestas tabelas, N^o é o número do sistema, λ_1 e λ_2 (cal/mol) são os parâmetros estimados de Wilson, e os diferentes parâmetros fornecidos por DECHEMA (Gmehling et al., 1981), AI (Gau et al., 2000), MyGA (MyGA, 2005) e mMyGA.

Tabela 5.7: Estimação dos parâmetros para o sistema água (1) + ácido fórmico (2)

N^o	DECHEMA			AI			MyGA			mMyGA		
	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$
1	8737	-1336	0,0814	25083	-1336	0,0814	21235	-1336	0,0814	7138	-1336	0,0814
2	539	-718	0,1647	-285	996	0,1114	-286	1004	0,1114	-284	990	0,1114
3	892	-985	0,1316	-331	1250	0,0858	-318	1206	0,0819	-322	1231	0,0821
4	-195	759	0,0342	-195	759	0,0342	-221	866	0,0358	-194	754	0,0342
5	-278	1038	0,0107	-278	1038	0,0107	930	-1004	0,0358	-282	1058	0,0108
6	558	-762	0,0399	-330	1519	0,0372	-330	1522	0,0372	-330	1526	0,0372
7	370	-608	0,0459	-340	1404	0,0342	-340	1404	0,0342	-340	1402	0,0342
8	-310	1181	0,0147	2095	-1407	0,0109	2100	-1408	0,0109	2032	-1396	0,0111
9	-282	985	0,3526	-282	984	0,3526	-282	986	0,3526	-276	967	0,3527
10	-366	1513	0,0257	-365	1509	0,0257	2816	-1498	0,0291	-360	1457	0,0258
11	1067	-1122	0,0708	1065	-1120	0,0708	1111	-1143	0,0708	1004	-1090	0,0709
12	450	-663	0,1508	-329	1394	0,0821	-331	1420	0,0822	-329	1402	0,0821
13	337	-581	0,3567	-317	981	0,3484	-429	187670	0,4235	-321	1004	0,3484
14	-317	1146	0,0610	-317	1147	0,0610	-318	1153	0,0610	-319	1163	0,0610
15	-331	1248	0,0799	-331	1246	0,0799	-332	1249	0,0799	-338	1290	0,0802
16	8856	-1348	0,1424	70543	-1348	0,1424	233110	-1348	0,1424	9939	-1348	0,1424
17	694	-941	0,1606	-387	1755	0,1408	-387	1758	0,1408	-390	1805	0,1409
18	561	-738	0,1673	-289	1012	0,1153	-284	1002	0,1112	-284	996	0,1112
19	891	-987	0,1302	-320	1218	0,0790	-423	198929	0,2968	-322	1232	0,0790
20	-199	771	0,0343	-198	769	0,0342	-221	866	0,0358	-194	754	0,0342
21	523	-799	0,0281	524	-800	0,0282	415	-705	0,0269	434	-719	0,0268

Tabela 5.8: Estimação dos parâmetros para o sistema tert-butanol (1) + butanol (2)

N^o	DECHEMA			AI			MyGA			mMyGA		
	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$
22	848	-606	0,0333	-865	2420	0,0112	-865	2424	0,0112	-865	2416	0,0112
23	153	-203	0,1299	-793	1757	0,1164	-793	1757	0,1164	-797	1789	0,1164

Tabela 5.9: Estimação dos parâmetros para o sistema água (1) + 1,2-etanodiol (2)

N^o	DECHEMA			AI			MyGA			mMyGA		
	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$	λ_1	λ_2	$O_W(\lambda_i)$
24	71	-94	3,0513	5072	-1922	1,0391	5072	-1922	1,0391	5069	-1921	1,0391

Considerando o mínimo valor da função objetivo $O_W(\lambda_i)$ como o mínimo global, os outros diferentes valores são os mínimos locais, assim, a Tabela 5.7 mostra que o

programa MyGa fornece sete mínimos locais nos sistemas: 4, 5, 10, 13, 19, 20 e 21, e o programa mMyGA só fornece três mínimos locais nos sistemas: 3, 8 e 15. Nas Tabelas 5.8 e 5.9 os programas MyGA e mMyGA obtêm os mesmos mínimos globais que o método AI. Estas tabelas também mostram que os valores para a função objetivo $OW(\lambda_i)$, segundo o método AI (Gau et al., 2000) e o programa proposto mMyGA são similares, demonstrando a habilidade do programa para encontrar o mínimo global da função objetivo.

Com os parâmetros estimados segundo DECHEMA, AI, MyGA e mMyGA calculou-se o ELV para todos os sistemas testados; os desvios médios percentuais para T, y_1 e y_2 são apresentados na Tabela 5.10. Nesta tabela, para todos os métodos, os desvios na temperatura são similares; mas os métodos AI e mMyGA têm os menores desvios da fração molar na fase vapor do composto 2.

Tabela 5.10: Desvios para T, y_1 e y_2 calculados com os parâmetros de interação do DECHEMA, AI, MyGa e mMyGA

<i>Sistema</i>	<i>Nº</i>	<i>DECHEMA</i>			<i>AI</i>			<i>MyGA</i>			<i>mMyGA</i>		
		$ AT $ %	$ Ay_1 $ %	$ Ay_2 $ %	$ AT $ %	$ Ay_1 $ %	$ Ay_2 $ %	$ AT $ %	$ Ay_1 $ %	$ Ay_2 $ %	$ AT $ %	$ Ay_1 $ %	$ Ay_2 $ %
Água + Ácido fórmico	1	1,8	23,8	23,1	1,8	23,8	23,1	1,8	23,8	23,1	1,8	23,8	23,1
	2	0,4	9,5	13,2	0,4	9,9	21,4	0,4	9,9	21,7	0,4	9,9	21,3
	3	0,8	14,0	16,0	1,0	14,0	12,3	1,0	14,4	12,5	1,0	14,3	12,7
	4	0,3	11,1	14,7	0,3	11,1	14,7	0,3	11,0	14,9	0,3	11,1	14,6
	5	0,5	8,2	14,8	0,5	8,2	14,8	0,5	8,1	11,6	0,5	8,1	15,0
	6	2,1	27,7	11,4	2,6	30,9	22,0	2,6	30,9	22,0	2,6	31,0	22,1
	7	1,1	22,0	12,1	1,2	24,6	22,4	1,2	24,6	22,4	1,2	24,6	22,4
	8	0,8	20,1	15,2	0,7	18,8	9,9	0,7	18,8	9,9	0,7	18,9	10,1
	9	0,1	6,2	53,8	0,1	6,2	53,8	0,1	6,2	53,8	0,1	6,3	54,0
	10	0,8	14,6	12,7	0,8	14,6	12,8	0,6	12,8	14,4	0,8	14,6	12,7
	11	0,5	19,7	10,0	0,5	19,8	10,0	0,5	19,7	10,0	0,5	19,7	10,0
	12	0,5	19,2	13,0	0,6	20,4	16,5	0,6	20,4	17,0	0,6	20,4	16,7
	13	0,2	16,5	17,8	0,3	16,1	13,8	0,2	15,8	35,2	0,2	16,0	13,5
	14	0,3	15,4	17,0	0,3	15,4	17,0	0,3	15,4	17,1	0,3	15,4	17,3
	15	0,3	17,3	24,2	0,3	17,3	24,1	0,3	17,2	24,1	0,3	17,2	24,5
	16	2,2	23,7	28,7	2,2	23,7	28,7	2,2	23,7	28,7	2,2	23,7	28,7
	17	0,5	16,1	10,2	0,6	17,6	20,3	0,6	17,6	20,4	0,6	17,6	21,1
	18	0,4	9,4	13,6	0,4	9,8	22,0	0,4	10,0	22,2	0,4	9,9	22,0
	19	0,8	13,6	13,8	1,0	14,3	12,1	0,8	14,1	48,1	1,0	14,2	12,3
	20	0,3	11,1	14,6	0,3	11,1	14,6	0,3	11,0	14,9	0,3	11,1	14,6
	21	2,9	23,2	23,2	2,9	23,2	23,2	3,1	23,1	22,2	3,1	23,4	22,5
Tert-Butanol + 1-Butanol	22	<0,1	3,6	38,8	<0,1	1,2	6,4	<0,1	1,2	6,3	<0,1	1,2	6,5
	23	0,1	2,1	7,8	0,1	2,9	9,9	0,1	2,9	9,9	0,1	2,9	10,1
Água+ 1,2- Etanodiol	24	4,8	24,6	905,9	<0,1	7,6	560,4	<0,1	7,6	560,4	<0,1	7,6	560,1
Media		0,9	15,5	55,2	0,8	15,1	41,1	0,8	15,0	43,5	0,8	15,1	41,2

A Figura 5.3 mostra o diagrama do equilíbrio T- y_1 para o sistema tert-butanol (1) + 1-butanol (2) (Wisniak e Tamir, 1976); onde o cálculo com os parâmetros de DECHEMA mostra os desvios um pouco mais elevados, e todos os métodos têm a mesma tendência.

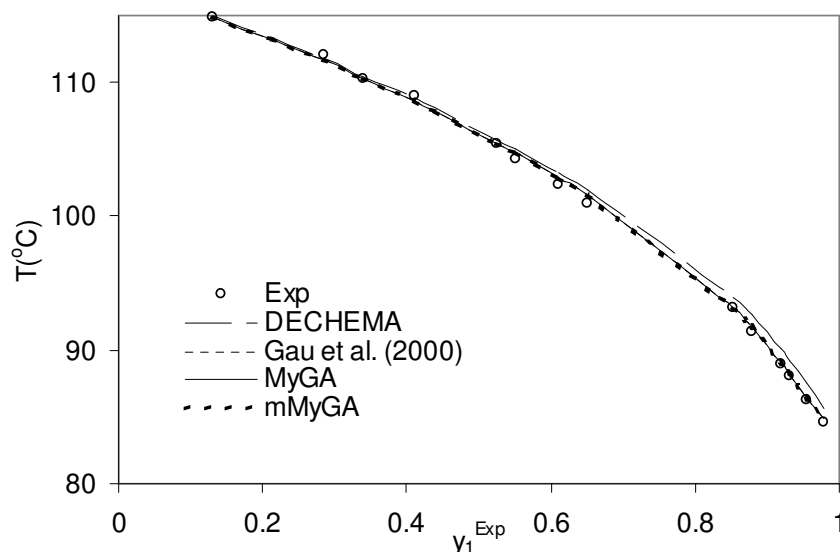


Figura 5.3: Diagrama do equilíbrio T- y_1 para tert-butanol (1) + 1-butanol (2) a 100 mmHg.

Foi demonstrado aqui o uso de MyGA e de mMyGA para determinar um ótimo global em problemas não-lineares como a estimação de parâmetros de interesse na modelagem do ELV. Mostra-se que, mesmo para modelos relativamente simples, tais como a equação de Wilson, os mínimos locais podem ocorrer na estimação dos parâmetros. Sendo um procedimento de procura global, o programa mMyGA pode determinar de maneira confiável os valores dos parâmetros do mínimo global.

Em uma terceira etapa, foi desenvolvida uma metodologia para calcular os parâmetros estruturais r e q de líquidos iônicos no modelo UNIQUAC. Assim foram comparados três métodos para obter o volume e a área superficial para o 2-propanol, acetona, água, metanol, etano, decano e etanol: o método de Bondi (1964) e os métodos de modelagem molecular do ChemOffice v.6 e do Molecular Modeling Pro v.6.03. Logo, foram testados segundo a correlação do ELV de 27 misturas, incluindo 2-propanol + água, acetona + metanol, acetona + água, etano + decano, etanol + água e metanol + água utilizando a EdE de Peng-Robinson e Wong-Sandler/UNIQUAC.

Novamente, estes sistemas servem para testar a metodologia que depois será aplicada aos líquidos iônicos. O melhor método para calcular r e q é identificado segundo a melhor correlação do ELV. A descrição detalhada da identificação do método encontra-se no Capítulo 4, e os resultados indicam que o método segundo o ChemOffice apresenta os desvios mais baixos na correlação do ELV. Assim, os valores de r e q são calculados com o ChemOffice, e os valores para os líquidos iônicos são mostrados na Tabela 5.11 e para os solventes são mostrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.11: Valores de r e q dos líquidos iônicos calculados com ChemOffice

<i>Líquidos Iônicos</i>	<i>r</i>	<i>q</i>
[emim] [PF ₆]	20,13	8,13
[bmim] [NO ₃]	21,09	13,70
[bmim] [PF ₆]	24,01	15,16
[omim] [BF ₄]	29,56	19,18
[omim] [PF ₆]	31,77	20,17
[emim] [C ₂ H ₅ OSO ₃]	23,12	14,36
[hmim] [PF ₆]	28,08	18,10
[bupy] [BF ₄]	21,40	13,58
[mmim] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N],	26,85	16,85
[emim] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	28,77	18,16
[bmim] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	32,67	20,68
[py] [C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OSO ₃]	23,59	14,65

Tabela 5.12: Valores de r e q dos solventes calculados com ChemOffice

<i>Solventes</i>	<i>r</i>	<i>q</i>
2-propanol	7,57	5,32
Acetona	7,09	4,94
Água	1,38	1,28
Benzeno	9,07	5,63
Ciclohexano	11,66	7,56
Ciclohexeno	10,81	6,92
Dióxido de carbono	3,26	2,38
Fluorofôrmio	4,36	3,19
Hexano	12,86	8,75
Tolueno	10,98	6,86

A etapa seguinte do trabalho consiste na correlação do ELV de sistemas binários contendo líquidos iônicos com o modelo termodinâmico da EdE de Peng-Robinson e a regra de mistura de Wong-Sandler junto aos modelos UNIQUAC ou NRTL. Os parâmetros estruturais r e q dos líquidos iônicos e solventes são aqueles apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12, os parâmetros de interação são obtidos por regressão utilizando o programa mMyGA. Assim, após aplicar a regressão aos dados do ELV (Tabelas 1.4 e 1.5) obtém-se os parâmetros de interação mostrados na Tabela 5.13 para sistemas com alta pressão e nas Tabelas 5.14 e 5.15 para sistemas com baixa pressão. Nestas tabelas, k_{ij} é o parâmetro de interação independente da temperatura, Δu_{12} e Δu_{21} (cal/mol) são os parâmetros de interação da energia para o modelo UNIQUAC, Δg_{12} e Δg_{21} (cal/mol) são os parâmetros da interação da energia para o modelo NRTL e α_{ij} é o parâmetro não aleatório para o modelo NRTL. Também são apresentados os desvios na pressão e o máximo valor predito do líquido iônico na fase gás.

Tabela 5.13: Parâmetros de interação para sistemas binários a altas pressões.

<i>Sistema</i>	<i>PR+WS/UNIQUAC</i>					<i>PR+WS/NRTL</i>					
	k_{ij}	Δu_{12}	Δu_{21}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_2$ ($\times 10^5$)	k_{ij}	α_{ij}	Δg_{12}	Δg_{21}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_2$ ($\times 10^5$)
A1	0,1939	85,5806	-282,7255	10,4	10215,0	0,5257	0,200	21909,9590	817,2525	13,8	0,5
A2	0,9790	207,7411	203,2591	7,6	0,01	0,9860	0,2056	3123,6882	-924,1601	8,5	0,01
A3	0,0722	372,005	93,1620	8,4	11,1	0,4231	0,2357	2858,0337	-963,1498	8,2	2,8
A4	0,2267	6,150	469,242	7,3	3,1	0,3191	0,3810	3940,3034	11078,4421	8,7	4,0
A5	0,1737	-5,785	449,812	11,2	9,9	0,3552	0,2480	2500,2142	-848,3263	12,4	2,7
A6	0,8816	48,0659	494,4343	15,1	0,02	0,9999	0,3248	2543,6651	14501,0880	18,4	0,01
A7	0,3796	2810,0945	-610,4142	30,1	0,9	-0,3641	0,3823	-18960,8361	-743,1123	11,3	14,0
A8	0,3522	2610,4436	-266,1342	14,2	0,6	0,9999	0,2000	13332,8745	35388,2437	19,4	0,3
A9	0,3753	133,9859	361,6179	6,4	2,2	0,6968	0,4000	2283,0200	10544,0894	9,0	0,06
Média				12,3						12,2	

Tabela 5.14: Parâmetros de interação para sistemas binários a baixas pressões (Kato et al., 2004).

<i>Sistema</i>	<i>PR+WS/UNIQUAC</i>					<i>PR+WS/NRTL</i>					
	k_{ij}	Δu_{12}	Δu_{21}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_2$ ($\times 10^5$)	k_{ij}	α_{ij}	Δg_{12}	Δg_{21}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_2$ ($\times 10^5$)
B1	-0,2654	852,151	-347,528	2,2	177,6	0,0105	0,316	6085,55	-6044,32	3,7	144,0
B2	-0,6212	712,231	-140,544	1,0	54,7	0,0341	0,210	3691,70	-9146,61	1,2	52,0
B3	-0,1328	758,338	-308,501	2,1	173,4	-0,1179	0,210	9787,500	22514,475	4,2	130,7
B4	-0,2434	407,1255	-65,7670	3,4	6,6	-0,1143	0,200	3861,5954	-24,3742	3,5	6,6
B5	-0,2392	855,401	-315,571	1,7	168,8	0,0077	0,275	5441,97	-6651,01	2,7	146,7
B6	0,2499	-199,016	476,660	3,1	35,9	-0,0051	0,200	3589,398	480,774	3,7	34,6
B7	0,7382	-494,2422	1129,9724	12,9	0,6	0,3410	0,3956	1455,6941	2407,5687	6,6	0,5
B8	0,0843	-197,985	535,848	6,1	26,0	0,1756	0,200	1978,293	964,901	5,2	25,4
B9	0,4656	-384,548	825,302	3,8	18,6	-0,1365	0,2441	5274,06	1708,38	4,3	18,2
B10	0,2643	-159,500	450,587	3,0	44,6	0,0226	0,200	3613,499	514,282	3,7	42,3
B11	0,4967	-441,685	876,074	3,4	9,9	-0,1449	0,221	7674,942	1862,909	5,0	42,3
B12	-0,3364	323,715	10,159	1,8	115,8	-0,0023	0,229	3480,463	496,223	3,7	42,3
Média				3,7						4,0	

Tabela 5.15: Parâmetros de interação para sistemas binários a baixas pressões (Döker e Gmehling, 2005).

<i>Sistema</i>	<i>PR+WS/UNIQUAC</i>					<i>PR+WS/NRTL</i>					
	k_{ij}	Δu_{12}	Δu_{21}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_2$ ($\times 10^5$)	k_{ij}	α_{ij}	Δg_{12}	Δg_{21}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_2$ ($\times 10^5$)
B13	0,005761	-92,538	91,774	0,6	176,4	-0,03429	0,3733	783,2319	-915,1744	0,5	179,1
B14	-0,03320	-20,693	20,084	0,6	42,0	-0,08090	0,40	663,2975	-894,9285	0,7	42,5
B15	0,09416	138,138	27,100	1,8	93,6	0,03498	0,2811	3033,8853	-400,9919	1,1	96,1
B16	0,05171	54,031	96,820	1,9	52,2	0,03280	0,3279	2551,9357	-399,8579	1,5	54,1
B17	0,03883	545,585	2161,890	10,8	56,7	0,5029	0,20	4519,6006	705,3943	8,4	56,6
B18	0,044628	459,540	2298,41	9,9	33,1	0,4947	0,20	4530,2578	736,1952	8,6	33,1
Média				4,3						3,5	

A Figura 5.4 mostra a correlação para o sistema CHF_3 + [emim][PF₆] a alta pressão, com os modelos PR + WS/UNIQUAC e WS/NRTL, a 333,15 K. Neste sistema só o modelo UNIQUAC pode prever a presença de líquido iônico na fase gás.

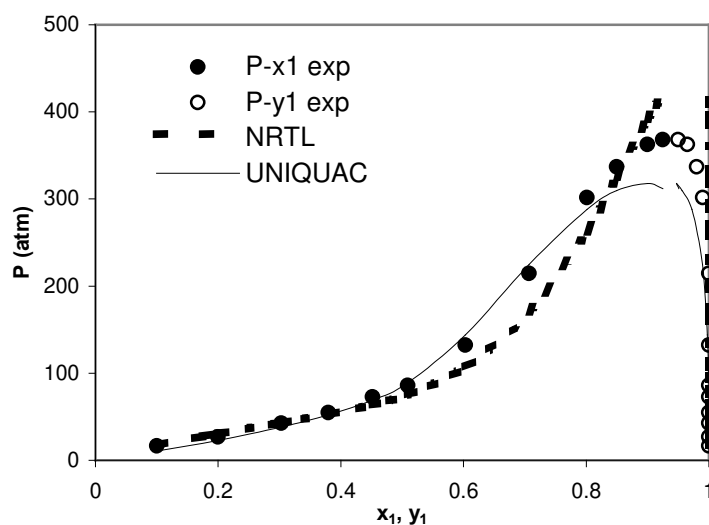


Figura 5.4: Correlação do sistema CHF_3 (1) + [emim][PF₆] (2)

A Figura 5.5 mostra os desvios da pressão nos sistemas a alta pressão, com o modelo PR + WS/UNIQUAC. Os resultados mostram que a regra de mistura de WS/UNIQUAC consegue representar o ELV para todos os sistemas até 100 atm.

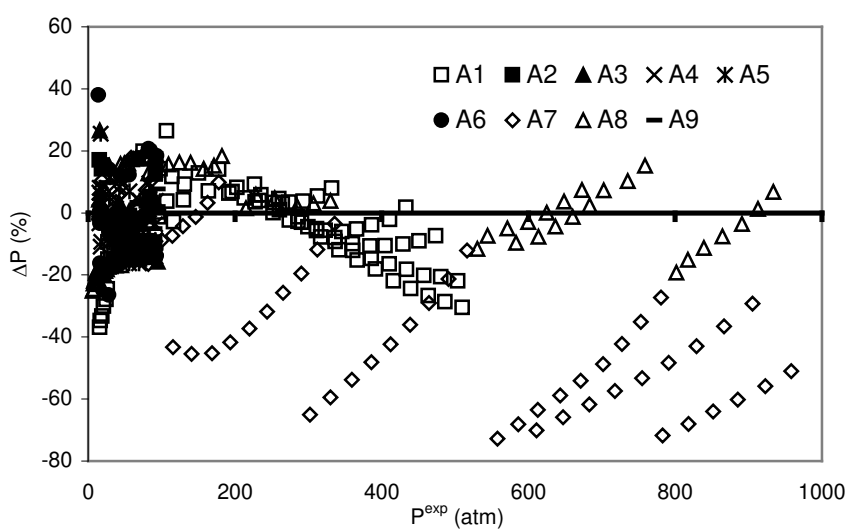


Figura 5.5: Desvio da pressão nos sistemas a alta pressão usando o modelo PR+WS/UNIQUAC

A etapa final da modelagem consiste na correlação do ELV de sistemas ternários a baixa pressão, utilizando os parâmetros de interação binária da Tabela 5.15. Após aplicar regressão aos dados do ELV dos sistemas ternários (Tabela 1.6) obtém-se os parâmetros de interação mostrados nas Tabela 5.16. Esta tabela também mostra a predição do sistema ternário com os parâmetros de interação binária. Nestas tabelas, k_{ij} é o parâmetro de interação independente da temperatura, Δu_{12} e Δu_{21} (cal/mol) são os parâmetros de interação da energia para o modelo UNIQUAC, Δg_{12} e Δg_{21} (cal/mol) são os parâmetros da interação da energia para o modelo NRTL e α_{ij} é o parâmetro não aleatório para o modelo NRTL. Também são apresentados, o desvio médio porcentual na pressão e o máximo valor predito do líquido iônico na fase vapor.

Tabela 5.16: Parâmetros de interação ótimos para sistemas ternários a baixas pressões.

Sistema: (1) + (2) + (3)	PR+WS/UNIQUAC					PR+WS/NRTL					
	K_{23}	Δu_{23}	Δu_{32}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_1$ ($\times 10^5$)	k_{23}	α_{23}	Δg_{23}	Δg_{32}	$ \Delta P $ (%)	$Max y_1$ ($\times 10^5$)
[bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + 2-Propanol + Água	-0,3011	1196,000	492,500	3,4	36,5	0,1784	0,20	-115,578	1719,005	2,6	37,4
[bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + Acetona + 2-Propanol	-0,2838	388,515	-170,003	1,2	69,8	-0,0667	0,20	210,169	302,752	0,8	72,3
[emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + 2-Propanol + Água	-0,5001	1282,038	584,4701	4,0	37,6	0,3862	0,40	9999,999	817,777	3,0	46,2
[emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] + Acetona + 2-Propanol	-0,7846	395,457	-18,785	5,1	64,4	-0,4718	0,2	988,599	296,426	5,0	65,3
Média				3,4	51,3					2,8	55,3

A Tabela 5.16 mostra que a predição e correlação dos sistemas ternários, o modelo PR+WS/UNIQUAC é levemente inferior provavelmente pelo tipo de sistemas altamente polares como água; mas só utiliza três parâmetros de interação por cada sistema binário.

5.2. CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA

As propriedades físicas dos compostos puros do dióxido de carbono e [bmim][PF₆] (temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico e os parâmetros estruturais r e q) são apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.11. Shariati e Peters (2003) reportam as propriedades críticas e o fator acêntrico do [emim][PF₆]; estas propriedades foram consideradas representativas para ser utilizadas também para o [bmim][PF₆].

O teste de consistência termodinâmica é descrito no Capítulo 2, e a Tabela 5.17 mostra os resultados do teste de consistência termodinâmica para os quatro conjuntos de dados reportados para o sistema CO₂ supercrítico (1) + [bmim][PF₆] (2), segundo diferentes autores.

Tabela 5.17: Resultados do teste de consistência termodinâmica com o modelo PR + WS/UNIQUAC.

<i>Referência</i>	<i>NP</i>	<i>T (K)</i>	<i>kij</i>	<i>Δu12</i>	<i>Δu21</i>	<i> ΔP (%)</i>	<i>Resultado</i>
Blanchard et al., (2001)	8	313			-		TI
	8	323			-		TI
	8	333			-		TI
Liu et al., (2003)	14	313			-		TI
	11	323			-		TI
	10	333			-		TI
Shariati et al., (2005)	8	313	0,2851	1079,593	-95,158	1,3	NFC
	8	323	0,2880	800,000	0,000	5,5	NFC
	8	333	0,2790	841,1154	-6,225	4,5	NFC
Kamps et al., (2003)	7	313	0,7231	303,2474	152,631	2,4	TC
	10	333	0,7569	589,5229	31,109	0,6	TC

Nota: - não convergência, TC termodinamicamente consistente, TI termodinamicamente inconsistente, e NFC não completamente consistente.

As Tabelas 5.18 até 5.20 mostram detalhes dos resultados do teste apenas para as série de dados de Shariati et al. (2005) e as Tabelas 5.21 e 5.22 mostram detalhes dos resultados do teste apenas para as séries de dados de Kamps et al. (2003); para os outros autores, Blanchard et al. (2001) e Liu et al. (2003) não se obteve convergência; estes resultados mostram que os dados são termodinamicamente inconsistentes.

A Tabela 5.18 mostra detalhes dos resultados para o CO₂ + [bmim][PF₆] de Shariati et al. (2005) a 313,15 K, declarado conjunto de dados *não completamente consistente*, porque uma área individual tem desvios fora dos limites estabelecidos. No entanto, quando um ponto do conjunto de dados é eliminado (aquele que tem alto desvio na área e na pressão, em negrito na Tabela 5.18), os desvios nos restantes 7 pontos mostram estar dentro dos limites definidos das áreas, -20% até +20%. O mesmo procedimento é aplicado para as Tabelas 5.19 e 5.20. Observa-se que a composição do líquido iônico na fase gás é da ordem de 10⁻⁶, o que é fisicamente correto.

Tabela 5.18: Detalhes dos resultados para o dados reportados por Shariati et al. (2005) a 313,15 K encontrados não completamente consistentes na Tabela 5.17.

A_P	A_ϕ	$\% \Delta A_i$	P^{exp}	P^{cal}	$\% \Delta P$	y_1^{cal}	y_2^{cal}	x_1
(8 pontos) $k_{ij}=0,2851$, $\Delta u_{12}=1079,593$, $\Delta u_{21}=-95,158$, $ \Delta P (\%)=1,3$								
10087059,8	10291230,0	2,0	7,67	7,63	-0,5	1	0	0,100
3570501,2	3452045,2	-3,3	17,13	17,32	1,1	1	0	0,203
5380370,9	5280287,0	-1,9	22,52	22,58	0,3	1	0	0,250
1349545,9	1402067,9	3,9	36,49	36,40	-0,3	1	0	0,351
1578318,0	1656486,1	5,0	44,46	44,70	0,5	1	0	0,399
1208275,8	673480,3	-44,3	68,19	70,08	2,8	0,999999	0,000001	0,501
172497,1	499481,6	189,6	250,61	239,85	-4,3	0,999992	0,000008	0,598
			520,40	525,60	1,0	0,999998	0,000002	0,650
(7 pontos) $k_{ij}=0,3011$, $\Delta u_{12}=1095,663$, $\Delta u_{21}=-98,145$, $ \Delta P (\%)=1,7$								
10289481,5	10495244,7	2,0	7,67	7,67	-0,1	1	0	0,100
3690284,2	3577440,6	-3,1	17,13	17,4	1,6	1	0	0,203
5616705,9	5534875,8	-1,5	22,52	22,7	0,8	1	0	0,250
1433328,6	1498396,1	4,5	36,49	36,65	0,4	1	0	0,351
1687088,8	1798079,7	6,6	44,46	45,07	1,4	1	0	0,399
3311884,1	3295741,8	-0,5	68,19	71,06	4,2	0,999999	0,000001	0,501
			520,4	500,49	-3,8	0,999998	0,000002	0,650

Então, o conjunto original de dados com 8 pontos é declarado *não completamente consistente* (NFC), mas eliminando o ponto em negrito, os restantes 7 pontos são *termodinamicamente consistentes* (TC). A Tabela 5.19 mostra detalhes dos resultados a 323,15 K, conjunto declarado *não completamente consistente* porque uma área tem desvios fora dos limites estabelecidos.

Tabela 5.19: Detalhes dos resultados para o dados reportados por Shariati et al. (2005) a 323,15 K encontrados não completamente consistentes na Tabela 5.17.

A_P	A_ϕ	$\% \Delta A_i$	P^{exp}	P^{cal}	$\% \Delta P$	y_1^{cal}	y_2^{cal}	x_1
(8 pontos) $k_{ij}=0,2880$, $\Delta u_{12}=800,000$, $\Delta u_{21}=0,000$, $ \Delta P (\%)=5,5$								
3973961,0	4001027,9	0,7	9,13	9,73	6,5	1	0	0,100
1292045,2	1201601,2	-7,0	20,52	22,03	7,4	1	0	0,203
1696284,1	1669658,6	-1,6	27,22	28,69	5,4	1	0	0,250
354914,1	366529,7	3,3	44,00	46,27	5,2	1	0	0,351
388973,7	399907,2	2,8	53,79	56,98	5,9	0,999999	0,000001	0,399
102093,7	49974,4	-51,1	85,96	92,89	8,1	0,999988	0,000012	0,501
9216,1	14906,2	61,7	289,14	289,58	0,2	0,999913	0,000087	0,598
			579,47	549,33	-5,2	0,999928	0,000072	0,65
(7 pontos) $k_{ij}=0,2603$, $\Delta u_{12}=1162,202$, $\Delta u_{21}=-108,268$, $ \Delta P (\%)=2,5$								
3814422,8	3875906,4	1,6	9,13	8,83	-3,3	1	0	0,100
1301431,8	1227250,3	-5,7	20,52	20,12	-1,9	1	0	0,203
1779999,3	1784519,7	0,3	27,22	26,29	-3,4	1	0	0,250
407940,1	428601,5	5,1	44,00	42,71	-2,9	1	0	0,351
482448,3	489727,4	1,5	53,79	52,77	-1,9	0,999999	0,000001	0,399
249126,1	244778,8	-1,7	85,96	85,59	-0,4	0,999994	0,000006	0,501
			289,14	299,87	3,7	0,999992	0,000008	0,598

A Tabela 5.20 mostra detalhes dos resultados a 333,15 K, conjunto declarado *não completamente consistente* porque uma área tem desvios fora dos limites estabelecidos.

Tabela 5.20: Detalhes dos resultados para o dados reportados por Shariati et al. (2005) a 333,15 K encontrados não completamente consistentes na Tabela 5.17.

A_P	A_ϕ	$\% \Delta A_i$	P^{exp}	P^{cal}	$\% \Delta P$	y_1^{cal}	y_2^{cal}	x_1
(8 pontos) $k_{ij}=0,2790$, $\Delta u_{12}=841,115$, $\Delta u_{21}=-6,225$, $ \Delta P (\%)=4,5$								
1603890,1	1637752,6	2,1	10,72	11,16	4,1	0,999999	0,000001	0,100
507948,4	469475,7	-7,6	23,94	25,39	6,0	0,999999	0,000001	0,203
640180,2	629610,2	-1,7	31,91	33,15	3,9	0,999999	0,000001	0,250
127194,6	127446,5	0,2	51,99	53,95	3,8	0,999999	0,000001	0,351
140448,8	137821,6	-1,9	64,39	66,93	3,9	0,999997	0,000003	0,399
31184,9	21041,8	-32,5	107,99	114,04	5,6	0,999961	0,000039	0,501
7794,3	22963,1	194,6	343,14	346	0,8	0,999900	0,000100	0,598
			632	680,15	7,6	0,999936	0,000064	0,65
(7 pontos) $k_{ij}=0,2638$, $\Delta u_{12}=951,471$, $\Delta u_{21}=-46,958$, $ \Delta P (\%)=0,50$								
1570190,4	1605815,6	2,3	10,72	10,71	-0,1	0,999999	0,000001	0,100
506756,3	469721,0	-7,3	23,94	24,4	1,9	0,999999	0,000001	0,203
649118,1	640776,3	-1,3	31,91	31,88	-0,1	0,999999	0,000001	0,250
134284,0	134593,3	0,2	51,99	51,96	-0,1	0,999999	0,000001	0,351
153040,8	146906,6	-4,0	64,39	64,45	0,1	0,999998	0,000002	0,399
43149,8	35876,8	-16,9	107,99	108,49	0,5	0,999970	0,000030	0,501
			343,14	346,02	0,8	0,999947	0,000053	0,598

As Tabelas 5.21 e 5.22 mostram detalhes dos resultados com 313,15 K e 333,15 K para o conjunto de dados de Kamps et al. (2003), que é *termodinamicamente consistente*, sendo que os desvios na pressão estão dentro dos limites definidos e os valores para o y_2 (líquido iônico) também estão dentro dos limites físicos reais e todos os pontos no conjunto de dados tem desvios na área dentro dos -20% até 20%.

Tabela 5.21: Detalhes dos resultados para o dados reportados por Kamps et al. (2003) com 313,15 K encontrados consistentes termodinamicamente na Tabela 5.17.

A_P	A_ϕ	$\% \Delta A_i$	P^{exp}	P^{cal}	$\% \Delta P$	y_1^{cal}	y_2^{cal}	x_1
24030546,5	23388447,5	-2,7	1,04	1,1	6,0	1	0	0,0156
26367960,6	25119941,9	-4,7	12,75	12,98	1,8	1	0	0,1594
17677603,8	17574900,8	-0,6	28,55	28,1	-1,6	1	0	0,2958
15951720,2	16074528,2	0,8	41,87	41,14	-1,7	1	0	0,3833
9790444,4	9269493,3	-5,3	57,68	56,86	-1,4	1	0	0,4617
6722537,9	7029721,7	4,6	71,98	70,18	-2,5	1	0	0,5096
-	-	-	93,56	91,55	-2,2	1	0	0,5551

Tabela 5.22: Detalhes dos resultados para o dados reportados por Kamps et al. (2003) com 333,15 K encontrados consistentes termodinamicamente na Tabela 5.17.

A_p	A_ϕ	$\% \Delta A_i$	P^{exp}	P^{cal}	$\% \Delta P$	y_1^{cal}	y_2^{cal}	x_1
3406654,4	3373757,7	-1,0	4,18	4,25	1,6	0,999999	0,000001	0,0423
2619671,0	2596347,3	-0,9	17,23	17,32	0,5	1	0	0,1527
1766126,8	1794156,4	1,6	28,47	28,5	0,1	1	0	0,2286
1463552,0	1434769,9	-2,0	36,81	37	0,5	1	0	0,2773
2236183,7	2277983,3	1,9	44,33	44,4	0,2	1	0	0,3144
1833911,3	1825428,9	-0,5	57,31	57,69	0,7	1	0	0,3707
890169,9	918451,7	3,2	69,98	70,4	0,6	1	0	0,4142
791037,4	728203,5	-7,9	77,2	77,9	0,9	1	0	0,4359
578453,7	676259,2	16,9	84,5	84,66	0,2	1	0	0,4532
-	-	-	90,64	91,9	1,4	1	0	0,4696

5.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados para a regra de mistura van der Waals são apresentados nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6, onde mostra-se que a função $\alpha(T)$ usada não influi muito sobre os resultados; o parâmetro $\alpha(T)$ de AS permitiu a convergência de todos os sistemas. A concentração do líquido iônico na fase gás é predita adequadamente na maioria dos sistemas, exceto para o $\text{CHF}_3 + [\text{emim}][\text{PF}_6]$, $\text{CO}_2 + [\text{hmim}][\text{PF}_6]$ e $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{PF}_6]$, onde se tem pressões maiores até 900 atm. O incremento do número de parâmetros de interação melhora a exatidão no cálculo da pressão: o desvio relativo na pressão é 19,8 % para vdW1 e 11,8% para vdW2 com $\alpha(T)$ de Soave, e 19,4 % para vdW1 e 11,7 % para vdW2 com $\alpha(T)$ de AS; embora a concentração do líquido iônico na fase gás aumente. Pode-se concluir que a regra de mistura não pode correlacionar a concentração do líquido iônico na fase gás com precisão aceitável.

Dos 27 sistemas, a função $\alpha(T)$ de AS permitiu obter o menor desvio na pressão em 17 sistemas. Com a regra de vdW2, a concentração do líquido iônico na fase gás é predita com uma ordem de grandeza de 10^{-4} em 12 sistemas. Na Tabela 5.5 observa-se que o sistema B7 (ciclohexano + $[\text{emim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]$) apresenta o maior desvio para os sistemas a baixa pressão, único sistema com desvios na pressão que foge do comportamento dos outros sistemas, como é observado na Figura 5.2. Esta figura apresenta os desvios na pressão para todos sistemas a baixa pressão de Kato et al. (2004).

Por outro lado, com a relação das massas moleculares tem-se uma idéia do valor da relação entre os volumes das moléculas, e considerando apenas sistemas com pressões

abaixo de 100 atm, as Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 mostram que relações das massas moleculares próximas a oito têm maior desvio ($\text{CO}_2 + [\text{omim}][\text{PF}_6]$), comprovando os estudos de Harismiadis et al. (1999).

As Tabelas 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 mostram os parâmetros de interação independentes da temperatura para a regra de mistura de Wong-Sandler com os modelos UNIQUAC ou NRTL.

As Tabelas 5.13, 5.14 e 5.15 mostram que, com o modelo PR+WS/UNIQUAC todos os sistemas têm desvios baixos na pressão, e predisse concentrações baixas do líquido iônico na fase vapor; à exceção do $\text{CHF}_3 + [\text{emim}][\text{PF}_6]$ e do $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{PF}_6]$, sistemas que tem pressões acima de 100 atm. Estas tabelas também mostram que, com o mesmo modelo, o sistema $\text{CO}_2 + [\text{hmim}][\text{PF}_6]$ com dados acima de 100 atm mostram uma boa correlação na pressão e concentrações baixas do líquido iônico na fase gás.

O desvio médio para os modelos PR+WS/UNIQUAC e PR+WS/NRTL foram respectivamente 12,3% e 12,2% para sistemas a alta pressão, 3,7% e 4,0% para sistemas a baixa pressão de Kato et al. (2004), e 4,3% e 3,5% para sistemas a baixa pressão de Döker e Gmehling (2005).

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram comparações entre as pressões experimentais e as calculadas para os sistemas a alta pressão; é fácil ver que há uma correlação muito boa entre a pressão experimental e a calculada dos sistemas usando o modelo UNIQUAC com três parâmetros de interação; exceto para o $\text{CHF}_3 + [\text{emim}][\text{PF}_6]$ e do $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{PF}_6]$.

A Tabela 5.16 mostra que os sistemas ternários podem ser preditos utilizando os parâmetros binários, e só os sistemas contendo água mostram um alto desvio na pressão; além disso podem ser correlacionados utilizando os parâmetros binários para obter baixo desvio na pressão.

Na literatura observam-se diferentes séries de dados para o sistema binário $\text{CO}_2 + [\text{bmim}][\text{PF}_6]$, motivação para utilizar um teste de consistência termodinâmica. O teste aplicado (Tabelas 5.17 a 5.22) demonstrou que os dados de Shariati et al. (2005) são

considerados não completamente consistentes, os dados de Kamps et al. (2003) são termodinamicamente consistentes e finalmente os dados de Blanchard et al. (2001) e Liu et al. (2003) não convergem e foram considerados termodinamicamente inconsistentes. Estes resultados são confirmados experimentalmente por Anthony et al. (2002) que apresentam valores baixos da concentração de CO₂ na fase líquida, tendência não presente nos dados de Blanchard et al.(2001) e Liu et al. (2003).

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES:

Segundo os resultados obtidos neste estudo os objetivos gerais foram cumpridos. Assim, foi desenvolvido um método para correlacionar o ELV de sistemas binários e ternários a baixa e alta pressão, e também foi desenvolvido um teste de consistência termodinâmica. Também são obtidas as seguintes conclusões:

- i) A inclusão de parâmetros de interação na regra de mistura de vdW melhora a correlação da pressão, embora a concentração do líquido iônico na fase gás aumente. Esta é uma consequência devido à incapacidade da equação de estado cúbica de fornecer previsões confiáveis para todas as propriedades volumétricas, termodinâmicas e do equilíbrio de fases.
- ii) O uso de química computacional permitiu o cálculo dos parâmetros estruturais r e q do modelo UNIQUAC. Este procedimento foi validado utilizando 27 misturas binárias que incluem sete compostos orgânicos.
- iii) A regra de mistura de Wong-Sandler permitiu uma boa correlação da pressão e predição de baixa concentração do líquido iônico na fase de gás, mas apenas para pressões até 100 atm. Fora dos limites desta pressão a correlação é muito pobre.
- iv) O modelo PR+WS/UNIQUAC, mesmo com três parâmetros de interação pode representar o comportamento do ELV com a exatidão desejada para todos os sistemas, ainda melhor que o modelo PR+WS/NRTL.
- v) Uma severa prova para analisar a flexibilidade na correlação dos dados experimentais com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson e as regras de mistura é prever concentrações menores da ordem de 10^{-4} para o líquido iônico na fase gás, assim com baixos desvios na pressão.
- vi) O método de Levenberg-Marquardt acoplado a um algoritmo “GRID” de procura global é inferior ao algoritmo genético mMyGA; este programa foi desenvolvido para determinar os parâmetros de interação e mostrou ser eficiente para determinar o ótimo global.

- vii) As propriedades dos líquidos iônicos iguais ao [emim][PF₆], permitiram modelar com resultados aceitáveis todos os sistemas estudados.
- viii) O teste de consistência foi validado utilizando quatro conjunto de dados para um mesmo sistema.

6.2. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Apresenta-se a seguir uma lista de sugestões para continuidade desta linha de pesquisa:

- 1-Implementar novos modelos termodinâmicos: outras equações de estado e outras regras de mistura.
- 2-Utilizar valores de propriedades críticas diferentes para cada líquido iônico.

CAPÍTULO VII: REFERÊNCIAS

ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L.; MUNRO, H.L.; RASHEED, R.K.; TAMBYRAJAH, V. Preparation of Novel, Moisture-stable, Lewis-Acidic Ionic liquids Containing Quaternary Ammonium Salts with Functional Side Chains, **Chemical Communications**, v. 19, p. 2010-2011, 2001.

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid-Mixtures - New Expression for Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.

ABRAHAM, M.H.; ZISSIMOS, A.M.; HUDDLESTON, J.G.; WILLAUER, H.D.; ROGERS, R.D.; ACREE, JR. Some Novel Liquid Partitioning Systems: Water – Ionic Liquids and Aqueous Biphasic Systems, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 42, p. 413-418, 2003.

ADACHI, Y.; LU B. C.; SUGIE, H. Three-Parameter Equations of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 133-142, 1983.

ADACHI, Y.; LU, B.C.Y. Simplest Equation of State for Vapor-Liquid-Equilibrium Calculation - a Modification of the van der Waals Equation, **AIChE Journal**, v. 30, n. 6, p. 991-993, 1984.

ADACHI, Y.; SUGIE, H. A New Mixing Rule-Modified Conventional Mixing Rule, **Fluid Phase Equilibria**, v. 28, p. 103-118, 1986.

ALLINGER, N.L. Conformational-Analysis .130. MM2 - Hydrocarbon Force-Field Utilizing v1 and v2 Torsional Terms, **Journal of the American Chemical Society**, v. 99 (25), p. 8127-8134, 1977.

ALLINGER, N.L., YUH, Y.H., LII, J.H. Molecular Mechanics - The MM3 Force-Field for Hydrocarbons .1, **Journal of the American Chemical Society**, v. 111 (23), p. 8551-8566, 1989.

ALMEIDA, G.S.; AZNAR, M.; SILVA-TELLES, A. Uma Nova Forma da Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas. RBE, **Caderno de Engenharia Química**, v. 8, p. 95-123, 1991.

ANDERKO, A. Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria, **Fluid Phase Equilibria**, v. 61, p. 145-225, 1990.

ANTHONY, J.L.; MAGINN, E.J.; BRENNECKE, J.F. Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 10942-10949, 2001.

ANTHONY, J.L.; MAGINN, E.J.; BRENNECKE, J.F. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7315-7320, 2002.

ASSELINÉAU, L.; BOGDANIC, G.; VIDAL, J. Calculation of Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibria of Refrigerants, **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 9, p. 1269-1276, 1978.

AZNAR, M.; SILVA-TELLES, A. Equilíbrio Líquido-Vapor: Equações de Estado Cúbicas e Regras de Mistura contendo um Modelo de G^E . 9º, **Congresso Brasileiro de Eng. Química**, v. 3, p. 459-469, 1992.

AZNAR, M.; PESSOA, F.L.P.; SILVA-TELLES, A. Vapor-Liquid Equilibria of Mixed Solvent-Salt Systems using a MHV2 Model with the Wilson Equation, **X Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, São Paulo - SP, v. 1, p. 38-43, 1994.

AZNAR, M.; SILVA-TELLES, A. A Data Bank of Parameters for the Attractive Coefficient of the Sove-Redlich-Kwong Cubic Equation of State, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.12, p. 32-49, 1995.

AZNAR, M.; SILVA-TELLES, A. A Data Bank of Parameters for the Attractive Coefficient of the Peng-Robinson Equation of State, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 19-39, 1997.

AZNAR, M.; TELLES, A.S. Prediction of Electrolyte Vapor-Liquid Equilibrium by UNIFAC-Dortmund, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 2, p. 127-137, 2001.

AZNAR, M.; SILVA-TELLES, A.; VALDERRAMA, J.O. Parameters for the Attractive Coefficient of the Patel-Teja-Valderrama Equation of State, **Chemical Engineering Communications**, v. 190, p. 1411-1426, 2003.

BANZHAF, W., NORDIN, P., KELLER, R.E., FRANCONI, F. Genetic Programming. an Introduction on The Automatic Evolution of Computer Programs and Its Applications, San Francisco, CA: Morgan Kaufmann Publishers, Inc., 1998.

BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids, **Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 11, p. 4714-4721. 1967.

BARR-DAVID, F., DODGE, B. F. Vapor-Liquid Equilibrium at High Pressures. The Systems Ethanol-Water and 2-Propanol-Water, **Journal of Chemical and Engineering Data**; v. 4(2); p. 107-121, 1959.

BENEDICT, M.; WEBB, G. R.; RUBIN, L. C. An Empirical Equation for thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. I. Methane, Ethane, Propane and Butane, **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 334-345, 1940.

BENMEKKI EH, MANSOORI GA The Role of Mixing Rules and 3-Body Forces in the Phase-Behavior of Mixtures - Simultaneous VLE and VLLE Calculations, **Fluid Phase Equilibria**, v.41, n. 1-2, p: 43-57, 1988.

BERET S.; PRAUSNITZ, J. M. Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules, **AIChE Journal**, v. 26, p. 1123-1132, 1975.

BERTUCCO, A.; BAROLO, M.; ELVASSORE, N. Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium Data at High Pressure, **AIChE Journal**, v. 43(2), p. 547-554, 1997.

BHATTACHARYYA, S.N.; PATTERSON, D.; SOMCYNKY, T. Principle of Corresponding States + Excess Functions of n-alkane Mixtures, **Physica**, v. 30, n. 7, p. 1276, 1964.

BLANCHARD, L. A.; HANCU, D.; BECKMAN, E.J; BRENNECKE, J.F. Green Processing using Ionic Liquids and CO₂, **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 28-29, 1999.

BLANCHARD, L.A.; BRENNECKE, J.F. Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide, **Industrial and. Engineering Chemical Reserch**, v. 40, p. 287-292, 2001.

BLANCHARD, L.A.; GU, Z.; BRENNECKE, J.F. High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2437-2444, 2001.

BONDI, A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, New York: Wiley, 1968.

BONHÔTE, P.; DIAS, A.P.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRITZEL, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 1168-1178, 1996.

BOUBLIK, T. Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluids. Ber. Bunsenges, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 85, p. 1038-1041, 1981.

BRANDANI, F., BRANDANI, S., BRANDANI, V. The Wong-Sandler mixing rules and EOS which are thermodynamically consistent at infinite pressure, **Chemical Engineering Science**, v. 53 (4), p. 853-856, 1998.

BRELVI, S.W. Simple Correlations for Uniquac Structure, **Parameters Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21(3), p. 367-370, 1982.

BRENNECKE, J.F.; ECKERT, C.A. Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design, **AIChE Journal**, v. 35, p. 1409-1427, 1989.

BRENNECKE, J.; MAGINN, E. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing, **AIChE Journal**, v. 47, p. 2384-2389, 2001.

BROWN, W. B. The Statistical Thermodynamics of Mixtures of Lennard-Jones Molecules I. Random mixtures, **Philosophical Transactions of the Royal Society of London series A - Mathematical and Physical Sciences**, v. 250, n. 976, p. 175-220, 1957.

CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, **Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 2, p. 635-636, 1969.

CHALOV N.V., ALEKSANDROVA, O.A. Liquid-Vapor Phase Equilibrium of Formic Acid-Water At Normal and Low Pressures (in Russian), **Gidroliz. i Lesokhim. Prom.**, v. 10, p. 15-17, 1957.

CHALOV, N.V., ALEKSANDROVA, O.A. Liquid-Vapor Phase Equilibriums in the System Formic Acid-Water (in Russian), **Sbornik Trudov Vsesoyuz. Nauch.-Issledovatel. Inst. Gidroliz. i Sul'fitno-Spirt. Prom.**, v. 6, p. 149-156, 1958.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 29, p. 1709-1721, 1990.

CHEMOFFICE v6 TRIAL, CambridgeSoft.com, 2003.

CHEN, C.C.; BRITT, H.I.; BOSTON, J.F.; EVANS, L.B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems .1. Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems, **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, p. 588-596, 1982.

CHEN D.Y.; LIU X.H.; ZHOU Y.P.; YANG X.J.; LU L.D.; WANG X. Grid Search as Applied to the Determination of Mark-Houwink Parameters, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 481-487, 2000.

CHRISTIANSEN, L.J., FREDENSLUND, A. Thermodynamic Consistency Using Orthogonal Collocation or Computation of Equilibrium Vapor Compositions at High-Pressures, **AIChE Journal**, v. 21, p. 49-57, 1975.

CHRISTIE S.; DUBOIS, R.H.; ROGERS, R.D.; WHITE, P.S.; ZAWOROTKO, M.J. Air Stable Liquid Clathrates-Solid-State Structure and Hydrocarbon Solubility of Organic Cation Triiodide salts, **Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 103-114, 1991.

CHRISTOU, G.; MORROW, T.; SADUS, R. J.; YOUNG C. L. Phase Behaviour of Fluorocarbon + Hydrocarbon Mixtures: Interpretation of Type II and Type III Behaviour in Terms of a "Hard sphere + Attractive Term" Equation of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 25, p. 263-272, 1986.

CHUEH, P.L., MUIRBROOK, N.K., PRAUSNITZ, J.M. Part II Thermodynamic Analysis, **AIChE Journal**, v. 11, p. 1097-1102, 1965.

COPEMAN, T.W.; STEIN, F.P. A Perturbed Hard-Sphere Equation of State for Solutions Containing an Electrolyte, **Fluid Phase Equilibria**, v. 35, n. 1-3, p. 165-187, 1987.

CONNOLLY, M. L. The Molecular Surface Package, **Journal of Molecular Graphics**, v. 11 (2), p. 139-143, 1993.

CONNOLLY, M.L. Analytical Molecular-Surface Calculation, **Journal of Applied Crystallography**, v. 16 (Oct), 548-558 1983.

CONNOLLY, M.L. Computation of Molecular Volume, **Journal of the American Chemical Society**, v. 107 (5), p. 1118-1124, 1985.

CONNOLLY, M. L. Molecular Surface: a Review, (1996). Disponível em: <<http://www.netsci.org/Science/Compchem/feature14.html>>. Acesso em: 14 fevereiro. 2006.

CONTI, J.J., OTHMER, D.F., GILMONT, R. Composition of Vapors From Boiling Binary Solutions. Systems Containing Formic Acid, Acetic Acid, Water, And Chloroform, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 5, p. 301-307, 1960.

COUTINHO, J.; KONTOGEORGIS, G.; STENBY, E. Binary Interaction Parameters for Non-Polar Systems with Cubic EoS: a Theoretical Approach. 1. CO₂/hydrocarbons using SRK Equation of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 102, p. 31-60, 1994.

COUTSIKOS, P.D., KALOSPIROS, N.S., TASSIOS, D.P., Capabilities and Limitations of the Wong–Sandler Mixing Rule, **Fluid Phase Equilibria**, v. 108, p. 59–78, 1995.

DAHL, S.; MICHELSEN, M.L. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with an UNIFAC-Based Equation of State, **AIChE Journal**, v. 36, p. 1829-1836, 1990.

DAI, S.; JU, Y.H.; BARNES, C.E. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether using Room Temperature Ionic Liquids, **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, v. 8, p. 1201-1202, 1999.

DAVIS, L.P.; GUIDRY, R.M.; WILLIAMS, J.R.; DEWAR, M.J.S.; RZEPA, H.S. MNDO Calculations for Compounds Containing Aluminum and Boron, **Journal of Computational Chemistry**, v. 2 (4), p. 433-445, 1981.

DEB, K. An Efficient Constraint Handling Method for Genetic Algorithms, **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 186 (2-4), p. 311-338, 2000.

DEB, K.; AGRAWAL, R.B. Simulated Binary Crossover for Continuous Search Space, Technical Reports, Indian Institute of Technology, Kampur, India, 1994.

DEBYE, P.; HÜCKEL, E. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen, **Physik. Z.**, v. 24, p. 185, 1923.

DEWAR, M. J. S., MCKEE, M. L. Ground States of Molecules. 41. MNDO Results for Molecules Containing Boron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 5231-5241, 1977.

DEWAR, M.J.S., ZOEBISCH, E.G., HEALY, E.F., STEWART, J.P. Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, **Journal of the American Chemical Society**, v. 107 (13), p. 3902 – 3909, 1985.

DIADEM PUBLIC v. 1.2. The DIPPR Information and Data Evaluation Manager. 2000.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993), **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213-282, 1995.

DOMAŃSKA, U, MAZUROWSKA, L. Solubility of 1,3-dialkylimidazolium Chloride or Hexafluorophosphate or Methylsulfonate in Organic Solvents: Effect of the Anions on Solubility, **Fluid Phase Equilibria**, v. 221 (1-2), p. 73-82, 2004.

DONOHUE, M. D.; PRAUSNITZ J. M. Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology, **AIChE Journal**, v. 24, p. 849-860, 1978.

ECONOMOU, I.G.; DONOHUE, M.D. Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for Associating Fluids, **AIChE Journal**, v. 37, n. 12, p. 1875-1894, 1991.

EWALD, A.H.; JEPSON, W.B.; ROWLINSON, J.S. The Solubility of Solids in Gases, **Discussions of the Faraday Society**, v. 15, p. 238-243, 1953.

FADEEV, A.A.G.; MEAGHER, M.M. Opportunities for Ionic Liquids in Recovery of Biofuels, **Chemical Communications**, p. 295-296, 2001.

FLORY, P. J. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures, **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, p.1833-1838, 1965.

FULLER, G. G. A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 15, p. 254-257, 1976.

FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Solutions, **AIChE Journal**, v. 21, p. 1086-1099, 1975.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. The UNIFAC G^E -model, Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Amsterdam: Elsevier, 1977.

GAU, C.-Y.; BRENNECKE, J.B.; STADTHERR, M.A. Reliable Nonlinear Parameter Estimation in VLE Modeling, **Fluid Phase Equilibria**, v. 168, p. 1–18, 2000.

GMEHLING, J., ONKEN, U., ARLT, W. Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection: Parts 1–8, Frankfurt: Dechema Chemistry Data Series, 1981.

GIL-VILLEGAS, A.; GALINDO, A.; WHITEHEAD, P. J.; MILLS, S. J.; JACKSON, G.; BURGESS, A. N. Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range, **Journal of Chemical Physics**, v. 106, p. 4168-4186, 1997.

GOLDBERG, D.E. Genetic Algorithms in Search. Optimization and Machine Learning, Reading, MA: Addison-Wesley, 1989.

GOOD, R. J.; HOPE, C. J. New Combining Rule for Intermolecular Distances in Intermolecular Potential Functions, **Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 540-543, 1970.

GRABOSKI, M. S.; DAUBERT, T. E. A. Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, n. 4, p. 443-454, 1978.

GRISWOLD J, WONG SY. Phase-Equilibria of the Acetone-Methanol-Water System from 100°C into the Critical Region, **Chemical Engineering Progress Symposium Series**, v. 48 (3), p. 18-34, 1952.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1244-1260, 2001.

GROSSMANN, I. E.; LORENZ, I.; BIEGLER, T. Part II. Future Perspective on Optimization, **Computers and Chemical Engineering**, v. 28, p. 1193-1218, 2004.

GUGGENHEIM, E.A. Proceedings of the Royal Society, v. A148, p. 304-312, 1935

GUGGENHEIM, E.A. The Principle of Corresponding States, **Journal of Chemical Physics**, v. 13, n. 7, p. 253-261, 1945.

GUGGENHEIM, E.A. Mixtures, Oxford: Oxford Univ. Press, 1952.

GUGGENHEIM, E. A. Variations on van der Waals Equation of State for High Densities, **Molecular Physics**, v. 9, n. 2, p. 199-200, 1965.

HAN, S. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C. Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State, **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 2327-2367, 1988.

HARISMIADIS, V. I.; KOUTRAS, N. K.; TASSIOS, D. P.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Gibbs Ensemble Simulations of Binary Lennard-Jones Mixtures. How Good is Conformal Solutions Theory for Phase Equilibrium Predictions, **Fluid Phase Equilibria**, v. 65, p. 1-18, 1991.

HARMENS, A.; KNAPP, H. Three Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 19, n. 3, p. 291-294, 1980.

HAUPT R.L., HAUPT, S.E. Practical Genetic Algorithms, New York: Wiley, 1998.

HEINTZ, A.; KULIKOV, D.V.; VEREVKIN, S.P. Thermodynamic Properties of Mixtures containing Ionic Liquids. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Polar Solutes in 4-Methyl-N-butyl-pyridinium Tetrafluoroborate using Gas-Liquid Chromatography, **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 34, p. 1341-1347, 2002.

HEINTZ, AA.; LEHMANN J.K.; WERTZ, C. Thermodynamic Properties of Mixtures containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, Butan-1-ol and Pentan-1-ol, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 48, p. 472-474, 2003.

HESS, B.S. Supercritical Fluids: Measurement and Correlation Studies of Model Coal Compound Solubility and the Modeling of Solid-Liquid-Fluid Equilibria. Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, 1987.

HICKS, C. P.; YOUNG, C. L. The Gas-Liquid Critical Properties of Binary Mixtures, **Chemical Reviews**, v. 75, n. 2, p. 119-175, 1975.

HILDEBRAND, J. Solubility. XII. Regular Solutions, **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, p. 66-80, 1929.

HOBSON, M.; WEBER, J.H. Theorem of Corresponding States Applied to Saturated Liquids and Vapors, **AIChE Journal**, v. 2 (3), p. 354-359, 1956.

HOLBREY, J.D.; SEDDON, K.R. Ionic Liquids, **Clean Products and Processes**, v. 1, p. 223-236, 1999.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK - A Group Contribution Equation of State Based on Unifac, **Fluid Phase Equilibria**, v. 70(2-3), p. 251-265, 1991.

HOLLAND, J.H. Adaptation in Natural and Artificial Systems, Ann Arbor, MI: University of Michigan, 1975.

HUA, J.Z., BRENNECKE, J.F., STADTHERR, M.A. Enhanced Interval Analysis for Phase Stability: Cubic Equation of State Models, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 1519-1527, 1998a.

HUA, J.Z., BRENNECKE, J.F., STADTHERR, M.A. Reliable Computation of Phase Stability Using Interval Analysis: Cubic Equation of State Models, **Computers & Chemical Engineering**, v. 22, p. 1207-1214, 1998b.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 29, p. 2284-2294, 1990.

HUDDLESTON, J.G.; WILLAUER, H.D.; SWATLOSKI, R.P.; VISSER, A.E.; ROGERS, R.D. Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for 'Clean' Liquid-Liquid Extraction, **Chemical Communication**, n. 16, p. 1765-1766, 1998.

HUDDLESTON, J.G.; VISSER, A.E.; REICHERT, W.M.; WILLAUER, H.D.; BROKER, G.A.; ROGERS, R.D. Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation, **Green Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 156-164, 2001.

HURON, M. J.; DUFOUR, G. N.; VIDAL, J. Vapour -Liquid Equilibrium and Critical Locus Curve Calculations with the Soave Equation for Hydrocarbon Systems with Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide, **Fluid Phase Equilibria**, v. 1, n. 4, p. 247-265, 1978.

HURON, M.J.; VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Solutions, **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, p. 255-271, 1979.

IKONOMOU, G. D.; DONOHUE, M. D. Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory, **AIChE Journal**, v. 32, p. 1716-1725, 1986.

ITO, T., YOSHIDA, F., Vapor-Liquid Equilibria of Water-Lower Fatty Acid Systems: Water-Formic Acid, Water Acetic Acid and Water-Propionic Acid. **Journal of Chemical Engineering of Japan**; 8, 315-320, 1963.

JACKSON, P.L., WILSAK, R.A. Thermodynamic Consistency Tests Based on The Gibbs–Duhem Equation Applied to Isothermal, Binary Vapor–Liquid Equilibrium Data: Data Evaluation and Model Testing, **Fluid Phase Equilibria**, v. 103, p. 155–197, 1995.

JOFFE, J. Fugacities in Gas Mixtures, **Industrial and Engineering Chemistry**, v 40, n. 9, p. 1738-1741, 1948.

JOFFE, J.; ZUDKEVITCH, D. Fugacity Coefficients in Gas Mixtures Containing Light. Hydrocarbons and Carbon Dioxide, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, p. 455-462, 1966.

JOFFE, J.; SCHROEDE, G.M.; ZUDKEVITCH, D. Vapor-Liquid Equilibria with Redlich-Kwong Equation of State, **Aiche Journal**, v. 16, n. 3, p. 496-, 1970.

KAMPS, P.S.A.; TUMA, D.; XIA, J.; MAURER, G. Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆], **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 48, p. 746-749, 2003.

KANARACHOS, K.; KOULOCHERIS, D.; VRAZOPOULOS, H. Evolutionary Algorithms With Deterministic Mutation Operators Used for the Optimization of the Trajectory of a Four-Bar Mechanism, **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 63, n. 6, p. 483-492, 2003.

KATO, R.; KRUMMEN, M.; GMEHLING, J. Measurement and Correlation of Vapor–Liquid Equilibria and Excess Enthalpies of Binary Systems Containing Ionic Liquids and Hydrocarbons, **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, p. 47–54, 2004.

KAZARIAN, S.G.; BRISCOE, B.J.; WELTON, T. Combining Ionic Liquids and Supercritical Fluids: in Situ ATR-IR Study of CO₂ Dissolved in Two Ionic Liquids at High Pressure, **Chemical Communications**, v. 20, p. 2047-2048, 2000.

KIM, C. H.; VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M. D.; SANDLER, S. I. Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory, **AIChE Journal**, v. 32, p. 1726-1733, 1986.

KING, M.B. The Law of Corresponding States for Binary Gas + Liquid Mixtures, **Transactions of the Faraday Society**, v. 54 , n. 2, p. 149-160, 1958.

KOLAR, P., KOJIMA, K. Determination of the Binary Cross Virial Coefficient in the Wong–Sandler Mixing Rule for Cubic Equation of State, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 27 (4), p. 460–465, 1994.

KRASKA, T.; GUBBINS, K. E. Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 4738-4746, 1996a.

KRASKA, T.; GUBBINS, K. E. Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 4727-4737, 1996b.

KRISHNAKUMAR, K.; SHREYES, N.; MELKOTE. Machining Fixture Layout Optimization Using the Genetic Algorithm, **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 40, p. 579–598, 2000.

KUBIC, W. L. A Modification of the Martin Equation of State for Calculating Vapour-Liquid Equilibria, **Fluid Phase Equilibria**, v. 9, p. 79-97, 1982.

KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; KOJIMA, K. Mixing Rule Containing Regular Solution and Residual Excess Free Energy, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 20, n. 3, p. 227-231, 1987.

KURNIK, R.T.; HOLLA, S.J.; REID, R.C. Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 26, p. 47-51, 1981.

KWAK, C.; ANDERSON, T.F. Application of Peng-Robinson Equation to High-Pressure Aqueous Systems Containing Gases and Sodium-Chloride, **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 8 (2), p. 88-94, 1991.

KWAK, T.Y.; MANSOORI, G.A. Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State. Applications for Supercritical Fluid Extraction Modeling, **Chemical Engineering Science**, v. 41, p. 1303-1309, 1986.

LEE, B.; RICHARDS, F. M. The Interpretation of Protein Structures: Estimation of Static Accessibility, **Journal of Molecular Biology**, v. 55 (3), p. 379-400, 1971.

LELAND, T.W.; CHAPPELEAR, P.S.; GAMSON, B.W. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria from the Corresponding States Principle, **AIChE Journal**, v. 8 (4), p. 482-489, 1962.

LELAND, T. W., ROWLINSON, J. S.; SATHER, G. A. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Molecules of Different Sizes, **Transactions of the Faraday Society**, v. 64, p. 1447-1460, 1968.

LERMITE, C.; VIDAL, J. High Pressure Polar Compounds Phase Equilibria Calculations. Mixing Rules and Excess Properties, **Fluid Phase Equilibria**, v. 42, p. 1-19, 1988.

LERMITE, C.; VIDAL, J. A Group Contribution Equation of State for Polar and Non-Polar Compounds, **Fluid Phase Equilibria**, v. 72, p. 111-130, 1992.

LETCHER, T.M.; DEENADAYALU, N. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + Benzene + an Alkane at T= 298.2 K and 1 atm, **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, p. 67-76, 2003.

LETCHER, T.M. DEENADAYALU, N.; SOKO, B.; RAMJUGERNATH, D.; NAICKER, P.K. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 48, p. 904-907, 2003.

LI, Y.Y. On the Quasi-Chemical Theory of Order, **Journal of Chemical Physics**, v. 17 (12), p. 1335-1336, 1949.

LII, J.H., ALLINGER, N.L. Molecular Mechanics - The MM3 Force-Field for Hydrocarbons .2. Vibrational Frequencies and Thermodynamics, **Journal of the American Chemical Society**, v. 111 (23), p. 8566-8575, 1989a.

LII, J.H., ALLINGER, N.L. Molecular Mechanics - The MM3 Force-Field for Hydrocarbons .3. The van der Waals Potentials and Crystal Data for Aliphatic and Aromatic-Hydrocarbons, **Journal of the American Chemical Society**, v. 111 (23), p. 8576-8582, 1989b.

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

MACFARLANE, D.R., MEAKIN, P.; SUN, J.; AMINI, N.; FORSYTH, M. PYRROLIDINIUM IMIDES: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 4164-4169, 1999.

MANSOORI, G. A.; LELAND, JR. T. W. Statistical Thermodynamics of Mixtures. A New Version for the Theory of Conformal Solution, **Journal Chem. Society Faraday Trans. II**, v. 68, p. 320-344, 1972.

MARTIN, J.J. Cubic Equations of State – Which ?, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18 (2), p. 81-97, 1979.

MARTIN, R.A.; HOY, K.L. Tables of Solubility Parameters., Tarrytown, NY: Union Carbide, 1975.

MASOUDI, R.; ARJMANDI, M.; TOHIDI, B. Extension of Valderrama.Patel.Teja Equation of State to Modelling Single and Mixed Electrolyte Solutions, **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 1743-1749, 2003.

MASSIH, A. R.; MANSOORI, G. A. Conformal-Solution theory of Polar Fluids: the Statistical Mechanical basis of Shape Factors, **Fluid Phase Equilibria**, v. 10, p. 57-72, 1983.

MELNIKOV, N.P., TSIRLIN, Y.A. The Vapor-Liquid Equilibrium in the Water-Formic Acid System (in Russian), **Zh. Fiz. Khim.**, v. 30, p. 2290-2293, 1956.

MERRIGAN, T.L., BATES, E.D.; DORMAN, S.C.; DAVIS JR., J.H. New Fluorous Ionic Liquids Function as Surfactants in Conventional Room-Temperature Ionic Liquids, **Chemical Communications**, n. 20, p. 2051-2052, 2000.

MICHALEWICZ, Z. Genetic Algorithms + Data Structures=Evolution Programs, New York: Springer, 1996.

MITCHELL, M. An introduction to Genetic Algorithms, Cambridge, MA: MIT Press, 1998.

MICHELSSEN, M.L. A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, p. 47-58, 1990a.

MICHELSSEN, M.L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, p. 213-219, 1990b.

MOLLERUP, J. Thermodynamic Properties from Corresponding States Theory, **Fluid Phase Equilibria**, v. 4, p. 11-34, 1980.

MOLLERUP, J. A Note on the Derivation of Mixing Rules from Excess Gibbs Energy Models, **Fluid Phase Equilibria**, v. 25, p. 323-327, 1986.

MÜHLBAUER, A.L., Measurement and Thermodynamic Interpretation of High-Pressure Vapor, Ph.D. Thesis, University of Natal, South Africa, 1991.

MÜHLBAUER AL, RAAL J.D. Computation and Thermodynamic Interpretation of High-Pressure Vapour-Liquid Equilibrium - A review, **Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 60, n. 1-3, p 1-29, 1995.

MURAYAMA, Y. Vapor-Liquid Equilibria of Acetic Acid-Formic Acid-Water (in Japanese), **Nippon Kagaku Zasshi**, v. 82, p. 550-554, 1961.

MyGA PROGRAM, <http://cermics.enpc.fr/~benhaj/MyGa/>, downloaded in June 2005.

NAUMANN, K. H.; LELAND, JR. T. W. Conformal Solution Methods Based on the Hard Convex Body Expansion Theory, **Fluid Phase Equilibria**, v. 18, p. 1-45, 1984.

NEZBEDA, I. On Molecular-Based Equations of State: Rigor versus Speculations, **Fluid Phase Equilibria**, v. 182, n. 1-2, p. 3-15, 2001.

OUTHWAIT, C.W. Extension of Debye-Huckel Theory of Electrolyte Solutions, **Journal of Chemical Physics**, v. 50, n. 6, p. 2277, 1969.

ORBEY, N.; SANDLER, S. I. Reformulation of Wong-Sandler Mixing Rule for Cubic Equations of State, **AIChE Journal**, v. 41, p. 683-690, 1995.

ORBEY, H., SANDLER, S.I. Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules, Cambridge University Press, USA, 1998.

ORTEGA, J., ESPIAU, F. A New Correlation Method for Vapor-Liquid Equilibria and Excess Enthalpies for Nonideal Solutions Using A Genetic Algorithm. Application to Ethanol + An N-Alkane Mixtures, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 4978-4992, 2003.

PANAGIOTOPOULOS, A.Z. Gibbs-Ensemble Monte-Carlo Simulations of Phase-Equilibria in Supercritical Fluid Mixtures, **ACS Symposium Series**, v. 406, p. 39-51, 1989.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; REID, R. C. New Mixing Rule for Cubic Equation of State for Highly Polar, Asymmetric Systems. In Chao K. C. and Robinson, Jr. R. L. (Eds.), Equation of State - Theories and Applications, **ACS Symposium Series**, v. 300, p. 571-582, 1986.

PAPAGEORGIOU, N.; ATHANASOV, Y.; ARMAND, M.; BONHÔTE, P.; PETERSON, H.; AZAM, A.; GRITZEL, M. The Performance and Stability of Ambient-Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 10, p. 3099-3108, 1996.

PATEL N.C.; TEJA, A.S. A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures, **Chemical Engineering Science**, v. 37, p. 463-473, 1982.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, p. 59-64, 1976.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. The Properties of Gases and Liquids. 5th ed., , New York: McGraw-Hill, 2001.

PLEWES, A.C., PEI, D.C., CODE, K.K. Thermodynamic Properties of the System Formic Acid-Water, **Canadian Journal Chemical Engineering**, v. 37, p. 121-125, 1959.

PRIGOGINE, I. The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam: North-Holland, 1957.

PRAUSNITZ, J.M. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall. Englewood Cliffs, NJ, USA, 1969.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. 3rd ed., Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1999.

RAAL, J.D.; MÜHLBAUER, A.I. Measurement and Computation of Phase Equilibria. London: Taylor & Francis, 1998.

REAMER, H. H., SAGE, B. H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Ethane-n-Decane System, **Journal of Chemical and Engineering Data**; v. 7(2), p. 161-168, 1962.

REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233-244, 1949.

REED, T.M.; GUBBINS, K.E. Applied Statistical Mechanics : Thermodynamic and Transport Properties of Fluids. Boston : Butterworth-Heinemann, 1973.

REILLY, M. Computer Programs for Chemical Engineering Education, Vol. 2, Texas: Sterling Swift, p. 276-295, 1972.

REISS, N. R., FRISCH, H. L.; LEBOWITZ, J. L. L. Statistical Mechanics of Rigid Spheres, **Journal of Chemical Physics**, v. 31, p. 369-380, 1959.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, **AIChE Journal**, v. 14, p. 135-144, 1968.

RICHARDS, F. M. Areas, Volumes, Packing and Protein Structure. **Annual Review of Biophysics and Bioengineering**, v. 6, p. 151-176, 1977.

RIVENQ, F. Ebulliometry of Solutions of Formic Acid and Water (in French), **Bull. Soc. Chim. France**, p. 1505-1507, 1960.

ROWLINSON, J. S. Liquids and Liquid Mixtures., London: Butterworths, 1969.

ROWLINSON, J. S.; WATSON, I. D. The Prediction of the Thermodynamic Properties of Fluids and Fluid Mixtures - I: The Principle of Corresponding States and its Extensions, **Chemical Engineering Science**, v. 24, p. 1565-1574, 1969.

ROWLINSON, J. S. J. D. van der Waals: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Studies in Statical Mechanics. Vol. XIV, , Amsterdam, The Netherlands: North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishers, 1988.

SADUS, R. J.; YOUNG, C. L. Phase Behaviour of Binary n-Alkanenitrile and n-Alkanes and Nitromethane and Alkane Mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, v. 22, p. 225-229, 1985.

SADUS, R. J. High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures, Elsevier, Amsterdam, 1992a.

SADUS, R. J. Influence of Combining Rules and Molecular Shape on the High Pressure Phase Equilibria of Binary Fluid Mixtures, **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 9, p. 1985-1992, 1993.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed-Solvent Salt Systems Using an Extended Uniquac Equation, **Chemical Engineering Science**, v. 41 (5), p. 1171-1183, 1986.

SANDLER, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics. New York : J. Wiley, 1999.

SANDOVAL, R.; WILCZEK-VERA, G.; VERA, J. H. Prediction of Ternary Vapour-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 119-126, 1989.

SCOTT, R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions, **Journal of Chemical Physics**, v. 25, p. 193-205, 1956.

SCOTT R. L. Physical Chemistry, An Advanced Treatise, vol. 8A: Liquid State. Academic press, New York: Henderson, D. and Jost, W. , 1971.

SCHÄFER, T.; RODRIGUES, C.M.; AFONSO, C.A.M.; CRESPO, J.G. Selective Recovery of Solutes from Ioninc Liquids by Pervaporation – A Novel Approach for Purification and Green Processing, **Chemical Communications**, v. 17, p. 1622-1623, 2001.

SCHMIDT, G.; WENZEL, H. A. Modified van der Waals Equation of State, **Chemical Engineering Science**, v. 35, p. 1503-1512, 1980.

SCHWARTZENTRUBER, J.; GALIVEL-SOLASTIOUK, F.; RENON, H. Representation of the Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary System Carbon Dioxide-Propane-Methanol and its Binaries with a Cubic Equation of State: a New Mixing Rule, **Fluid Phase Equilibria**, v. 38, p. 217-226, 1987.

SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H. Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations, **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 127-134; 1989.

SHARIATI, A.; PETERS, C.J. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Measurements and Modeling of the Binary System Fluoroform + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 25, p. 109-117, 2003.

SHARIATI, A.; PETERS, C.J. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: II. The Binary System Carbon Dioxide + 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 29, p. 43-48, 2004a.

SHARIATI, A.; PETERS, C.J. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids Part III. The Binary System Carbon Dioxide + 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, n. 2, p. 139-144, 2004b.

SHARIATI, A.; PETERS, C.J. High-Pressure Phase Equilibria of Systems with Ionic Liquids, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 34 (2), p. 171-176, 2005.

SHARIATI, A.; GUTKOWSKI, K.; PETERS, C.J. Comparison of the Phase Behavior of Some Selected Binary Systems with Ionic Liquids, **AIChE Journal**, v. 51, n. 5, p. 1532-1540, 2005.

SHEINKER, Y.N., PERESLENI, E.M. Phase Equilibrium of Liquid and Vapor In Some Binary Systems at Reduced Pressures (in Russian), **Zh. Fiz. Khim.**, v. 26, p. 1103-1109, 1952.

SHUKLA, K. P.; LUCKAS, M.; MARQUARDT, H.; LUCAS, K. Conformal Solutions: Which Model for which Application?, **Fluid Phase Equilibria**, v. 26, p.129-147, 1986.

SIHVONEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. Advances in Supercritical Carbon Dioxide Technologies, **Trends in Food Science and Technology**, v. 10, n. 6-7, p. 217-222, 1999.

SEDDON, K.R. Ionic Liquids for Clean Technology, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 68, n. 4, p. 351-356, 1997.

SELVAN, M.S.; MCKINLEY, M.D.; DUBOIS, R.H.; ATWOOD, J.L. Liquid-Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, p. 841-845, 2000.

SMITH, J.M., ABBOTT, M.M., VAN NESS, H.C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, fifth, McGraw-Hill, New York, USA, 2001.

SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

SOAVE, G. Improvement of the van der Waals Equation of State, **Chemical Engineering Science**, v. 39, p. 357-369, 1984.

SOAVE, G. A Non-Cubic Equation of State for PVT and Phase Equilibrium Calculations (Pure Compounds), **Fluid Phase Equilibria**, v. 56 , p. 39-57, 1990.

SOAVE, G., BERTUCCO, A.; VECCHIATO, L. Equation of State Group Contributions from Infinite-Dilution Activity Coefficients, **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 33, p. 975-980, 1994.

SØRENSEN, H.; PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. Modeling of Gas Solubility in Brine, **Organic Geochemistry**, v. 33, p 635–642, 2002.

SPUHL, O.; ARLT, W. COSMO-RS Predictions in Chemical Engineering - A Study of the Applicability to Binary VLE, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 4, p. 852-861, 2004.

SRINIVAS, M., PATNAIK, L.M. Adaptive Probabilities of Crossover and Mutation in Genetic Algorithms, **IEEE TRANSACTIONS ON SYSTEMS MAN AND CYBERNETICS**, v. 24, p. 656-667, 1994.

STEWART, J.J.P. MOPAC: A Semiempirical Molecular Orbital Program, **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, p. 1-103, 1990.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 2, p. 323-333, 1986a.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Non Ideal Mixtures, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 334-340, 1986b.

SUAREZ, P.A.Z.; DULLIUS, J.E.L.; EINLOFT, S.; DESOUZA, R.F.; DUPONT, J. The use of New Ionic Liquids in Two-Phase Catalytic Hydrogenation Reaction by Rhodium Complexes, **Polyhedron**, v. 15, n. 7, p. 1217-1219, 1996.

SUN, A.C., SEIDER, W.D. Homotopy-Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of the Gibbs Free Energy, **Fluid Phase Equilibria**, v. 103, p. 213–249, 1995.

TAKAGI, S. Boiling Points of the System Formic Acid and Water (in Japanese), **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 14, 508-509, 1939.

TESTER, J.; MODELL, M. Thermodynamics and its Applications, Upper Saddle River: Prentice Hall, New Jersey, 1997.

THIELE, E. Equation of State for Hard Spheres, **Journal of Chemical Physics**, v. 39, p. 474-479, 1963.

THOMSEN, K.; ILIUTA, M.C.; RASMUSSEN, P. Extended UNIQUAC Model for Correlation and Prediction of Vapor-Liquid-Liquid-Solid Equilibria in Aqueous Salt Systems Containing non-Electrolytes. Part B. Alcohol (Ethanol, Propanols, Butanols)-Water-Salt Systems, **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 17, p. 3631-3647, 2004.

TIAN, Y.C.; HUGHBANKS, T. Extraction and Isolation of the [(ZR6B)CL-18](5-) Cluster from a Solid-State Precursor, **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 25, p. 6250-6254, 1995.

TOCZYLKIN, L. S.; YOUNG, C. L. Gas-Liquid Critical Temperatures of Mixtures Containing Electron Donors. part 1. Ether Mixtures, **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 12, p. 355-364, 1980.

TREBBLE, M.A.; BISHNOI, P.R. Extension of the Trebble-Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, v. 40, p. 1-21, 1988.

TRIMBLE, H.M., POTTS, W. Glycol-Water Mixtures Vapor Pressure-Boiling Point-Composition Relations, **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27(1), p. 66-68, 1935.

VALDERRAMA, J.O. A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Mixtures, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 23, p. 87-91, 1990.

VALDERRAMA J.O. The State of the Cubic Equations of State, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42(7), p. 1603-1618, 2003.

VALDERRAMA J.O.; ALVAREZ V.H. A Versatile Thermodynamic Consistency Test for Incomplete Phase Equilibrium Data of High-Pressure Gas-Liquid Mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 149-159, 2004a.

VALDERRAMA J.O.; ALVAREZ V.H. Phase Equilibrium in Supercritical CO₂ Mixtures Using a Modified Kwak-Mansoori Mixing Rule, **AIChE Journal**, v. 50, n. 2, p. 480-488 , 2004b.

VALDERRAMA, J.O.; GONZÁLEZ, N.; ALVAREZ, V.H. Gas-Solid Equilibrium in Mixtures Containing Supercritical CO₂ using a Modified Regular Solution Model, **Industrial and. Engineering Chemical Reserch**, v. 42, p. 3857-3864, 2003.

VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions, McGraw-Hill, New York, 1982.

VANKONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures, **Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A - Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 298, p. 495-540, 1980.

VAN VALKENBURG, M.E., VAUGHN, R.L., WILLIAMS, M., WILKES, J.S. Thermochemistry of Ionic Liquid Heat-Transfer Fluids, **Thermochimica Acta**, v. 425, p. 181-188, 2005.

VERNON, A.A. An Experiment on Liquid-Vapor Equilibrium for a Two-Component System, **Journal of Chemical Education**, v. 16, p. 20-21, 1939.

VIDAL, J. Mixing Rules and Excess Properties in Cubic Equations of State, **Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 787-791, 1978.

VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M. D. Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 24, p. 246-257, 1985.

VISSER, A.E.; HOLBREY, J.D.; ROGERS, R.D. Hydrophobic Ionic Liquids Incorporating N-alkylisoquinolinium Cations and their Utilization in Liquid-Liquid Separations, **Chemical Communications**, n. 23, p. 2484-2485, 2001.

VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 19, p. 6238-6246, 2004.

WAGNER, W. New Vapour Pressure Measurements for Argon and Nitrogen and a New Method for Establishing Rational Vapour Pressure Equations, **Cryogenics**, v. 13, n. 8, p. 470-482, 1973.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. Ionic Liquids in Synthesis, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

WEF OF SCIENCE, <http://isi02.isiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=WOS&Func=Frame>; acesso em novembre de 2004.

WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids, **Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 5237-5247. 1971.

WELTON, T. Room-temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, **Chemical Reviews**, v. 99, p. 2071-2083, 1999.

WERTHEIM, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics, **Journal of Statistical Physics**, v. 35, p. 19-34, 1984a.

WERTHEIM, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations, **Journal of Statistical Physics**, v. 35, p. 34-47, 1984b.

WERTHEIM, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites, **Journal of Statistical Physics**, v. 42, p. 459-476, 1986a.

WERTHEIM, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization, **Journal of Statistical Physics**, v. 42, p. 477-492, 1986b.

WERTHEIM, M. S. Fluids of Dimerizing hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres, **Journal of Statistical Physics**, v. 85, p. 2929-2936, 1986c.

WILKES, J.S.; ZAWOROTKO, M.J., Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids, **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v. 13, p. 965-967, 1992.

WILLMAN, B.; TEJA, A. S. Method for the Prediction of Pure-Component Vapor Pressures in the Range 1 kPa to the Critical Pressure, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.24, p. 1033-1036, 1985

WILSON, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium .11. New Expression for Excess Free Energy of Mixing, **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127, 1964.

WISNIAK, J., TAMIR, A. Correlation of the Boiling Points of Mixtures, **Chemical Engineering Science**, v. 31(8), p. 631-635, 1976.

WOHL, K. Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems, **Transactions of the American Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 2, p. 215-249, 1946.

WON K.W., PRAUSNITZ, J.M. High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria. Calculation of Partial Pressures From Total Pressure Data. Thermodynamic Consistency, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 12 (4), p. 459–463, 1973.

WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I.; TEJA, A. S. Corresponding States, Complex Mixtures and Mixture Models, **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 79-90, 1983.

WONG, D.S.H.; SANDLER, S.I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State, **AIChE Journal**, v. 38, p. 671-680, 1992.

WONG, S. S. H.; ORBEY, H.; SANDLER, S. I. Equation of State Mixing Rule for Nonideal Mixtures Using Available Activity Coefficient Model Parameters and That Allows Extrapolation over Large Ranges of Temperature and Pressure, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 31, p. 2033-2039, 1992

WONG, D.S.H.; CHEN, J.P.; CHANG, J.M.; CHOU, C.H. Phase Equilibria of Water and Ionic Liquids [emim][PF₆] and [bmim][PF₆], **Fluid Phase Equilibria**, v. 194, p. 1089-1095, 2002.

YANG, T., CHEN, G.J., CHAN, W., GUO, T.M. Extension of the Wong–Sandler Mixing Rule to the Three Parameter Patel–Teja Equation of State Application Up to the Near Critical Region, **Chemical Engineering Journal**, v. 67, p. 27–33, 1997.

YE, C.; LIU, W.; CHEN, Y.; YU, L. Room-Temperature Ionic Liquids: A Novel Versatile Lubricant, **Chemical Communications**, p. 2244-2245, 2001.

YEDDER. A.B.H. Optimisation Numérique et Contrôle Optimal: Applications en Chimie Moléculaire, Ecole National des Ponts et Chaussées, 2002. 227 p. Tese (Doutorado).

ZHENG, C.; WANG P. Parameter Structure Identification Using Tabu Search and Simulated Annealing, **Advances in Water Resources**, v. 19, n. 4, p. 215-224, 1996.

ZHU, Y., XU, Z. Lipschitz Optimization for Phase Stability Analysis: Application to Soave–Redlich–Kwong Equation of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 162 , p. 19–29, 1999.

ZONG, ZL, YANG, XH, ZHENG, X.Y. Determination and Correlation of Vapor-Liquid-Equilibria of Alcohol-Solutions, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 16, p. 1-6, 1983.

ZUDKEVITCH, D.; JOFFE, J. Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State, **AIChE. Journal**, v. 16, p. 112-119, 1970.

APÊNDICE A: FLUXOGRAMAS PARA A MODELAGEM

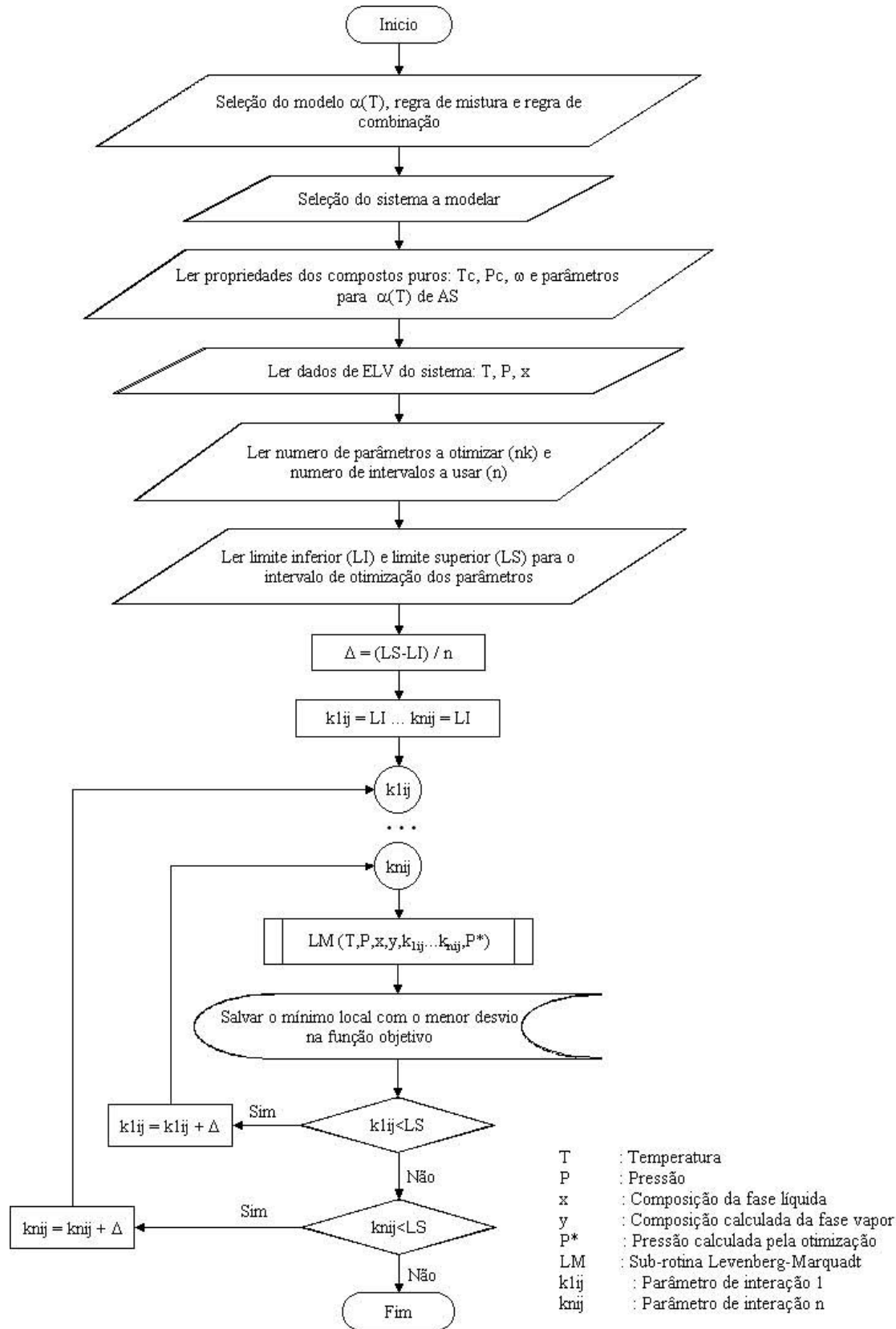


Figura A1: Fluxograma geral do Método GRID com Levenberg -Marquadt

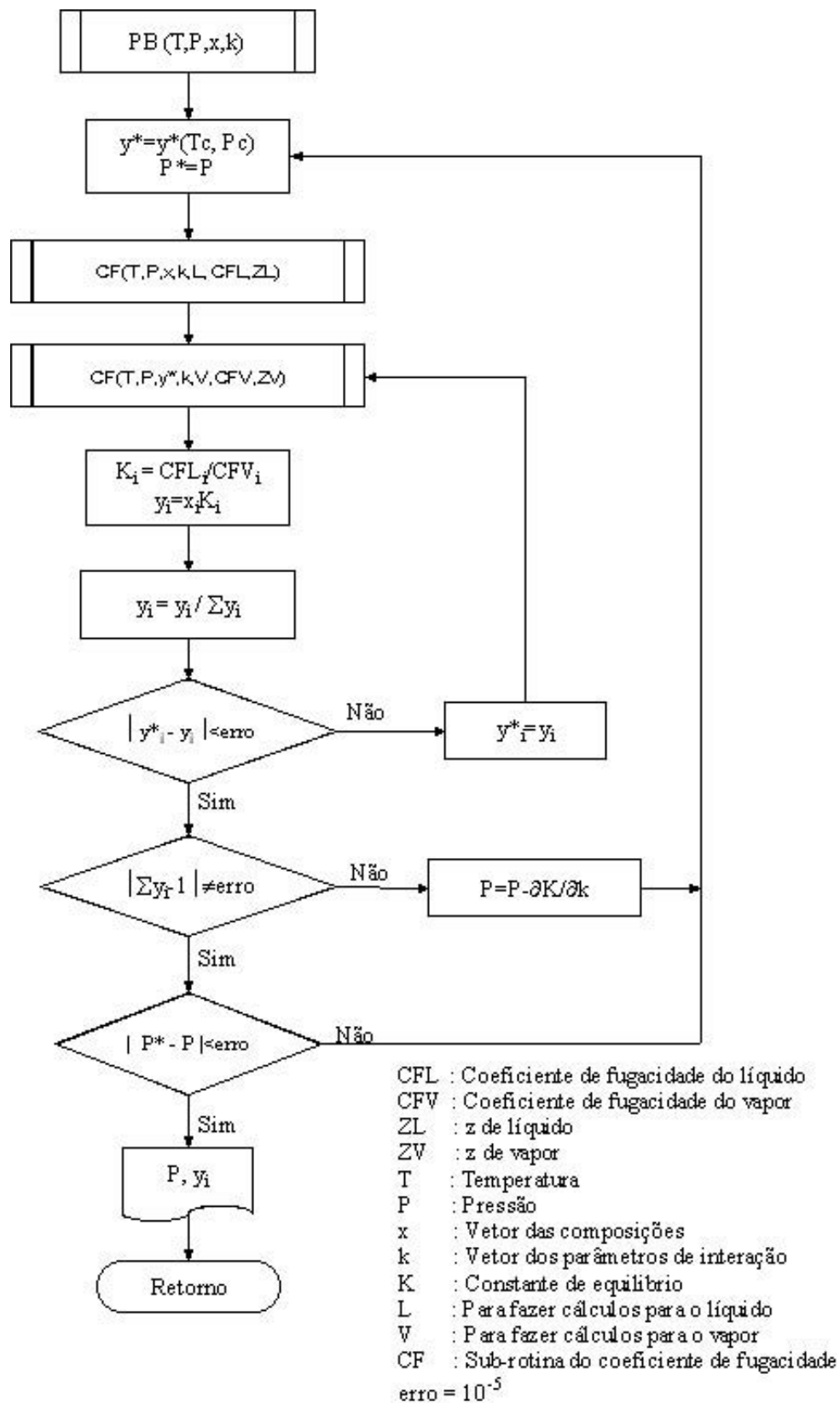
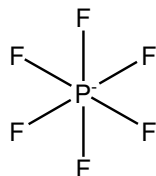
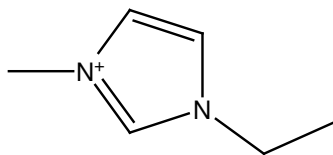
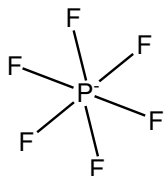
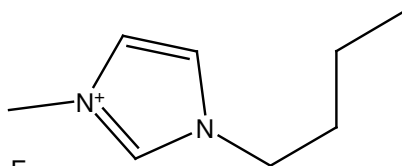


Figura A2: Fluxograma para avaliar o ponto de bolha.

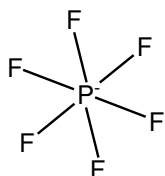
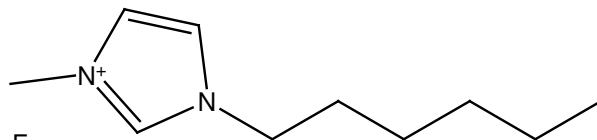
APÊNDICE B: ESTRUTURA MOLECULAR DOS LÍQUIDOS IÔNICOS



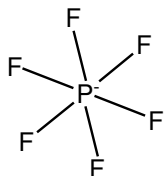
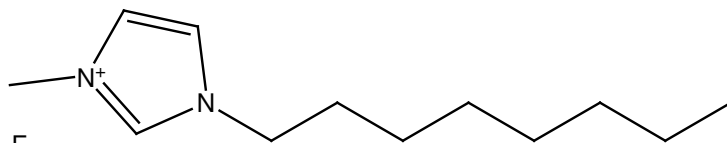
hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio



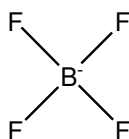
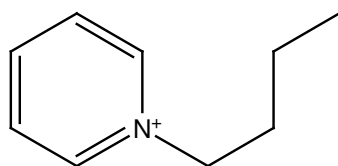
hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio



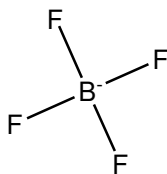
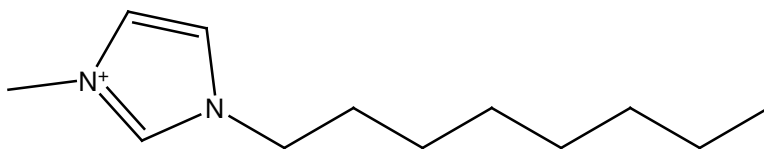
hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio



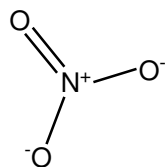
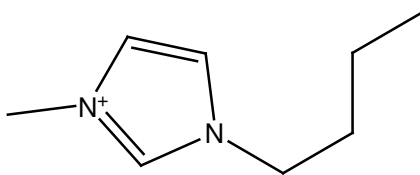
hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio



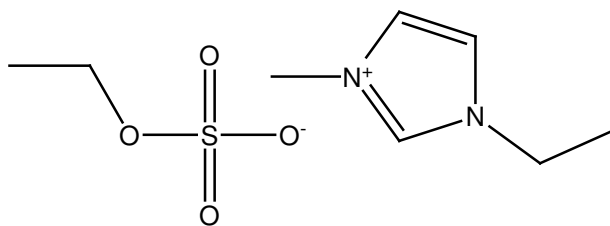
tetrafluoroborato de butilpiridinio



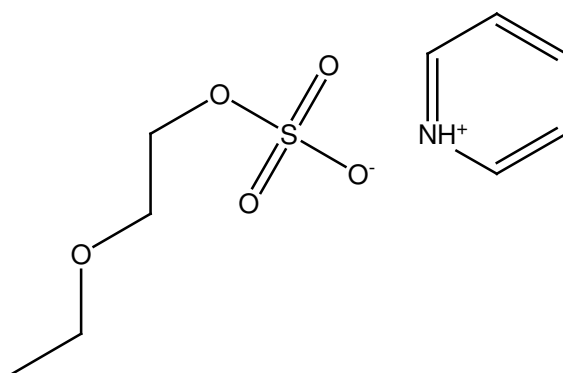
tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio



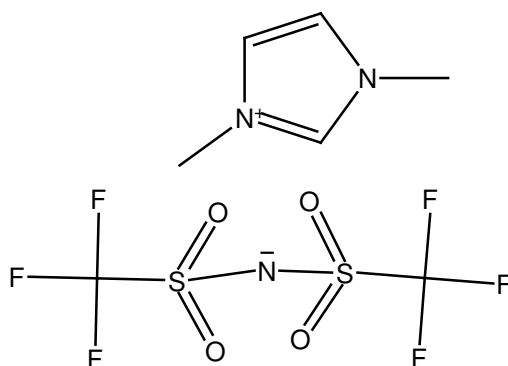
nitrato de 1-butil-3-metilimidazolio



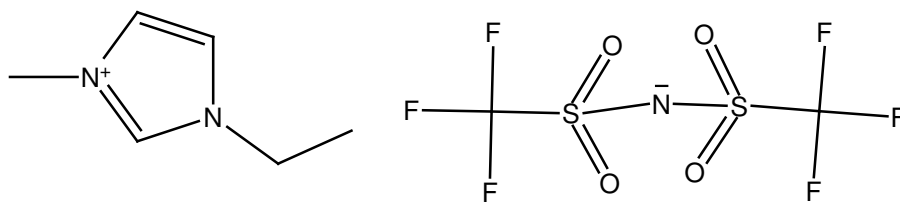
etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio



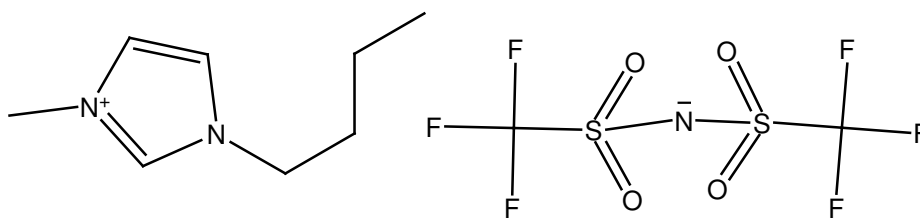
etoxietilsulfato de piridinio



bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-metilimidazolio



bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio



bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio

APÊNDICE C: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA OBTIDA NESTA PESQUISA

1. Alvarez; V.H.; Aznar, M. Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Systems Ionic Liquid + Supercritical {CO₂ or CHF₃} and Ionic Liquid + Hydrocarbons using Peng-Robinson Equation of State. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, ENPROMER 2005, 2005, Rio de Janeiro. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, ENPROMER 2005, 2005. p. 1-8.
2. Alvarez; V.H.; Aznar, M. Parameter Estimation for VLE Calculations by Global Minimization: Genetic Algorithm. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos, 2006.
3. Alvarez; V.H.; Martín Aznar, Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Systems Ionic Liquid + Supercritical {CO₂ or CHF₃} and Ionic Liquid + Hydrocarbons Using Peng-Robinson Equation of State, XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering, IACChE 2006, Buenos Aires – Argentina, 2006.
4. Alvarez; V.H.; Martín Aznar, Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Systems Ionic Liquid + Supercritical {CO₂ or CHF₃} and Ionic Liquid + Hydrocarbons Using Peng-Robinson Equation of State, Fluid Phase Equilibria, 2006, ENVIADO.
5. Alvarez; V.H.; Martín Aznar, Application of a Thermodynamic Consistency Test to some Conflicting VLE Data for the Binary System Supercritical CO₂ + [bmim][PF₆], Journal of Supercritical Fluids, 2006, ENVIADO.