

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**NOVA EQUAÇÃO CÚBICA DE ESTADO PARA A PREDIÇÃO  
DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS  
COMPLEXAS ENVOLVENDO POLÍMEROS E ÓLEOS**

**TESE DE DOUTORADO**

**PAULA BETTIO STAUDT**

**PORTO ALEGRE, RS  
2010**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**NOVA EQUAÇÃO CÚBICA DE ESTADO PARA A PREDIÇÃO  
DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS  
COMPLEXAS ENVOLVENDO POLÍMEROS E ÓLEOS**

**PAULA BETTIO STAUDT**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

**Orientadores:**

**Prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, D.Sc.**

**Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.**

**Co-Orientador:**

**Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.**

**PORTO ALEGRE, RS  
2010**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Nova Equação Cúbica de Estado para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de misturas complexas envolvendo polímeros e óleos*, elaborada por Paula Bettio Staudt como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Eduardo Cassel, D.Sc

---

Profa. Isabel Cristina Tessaro, D.Sc

---

Prof. José Vladimir de Oliveira, D.Sc.



## **DAS UTOPIAS**

*Se as coisas são inatingíveis... ora!  
Não é motivo para não querê-las...  
Que tristes os caminhos, se não fora  
A presença distante das estrelas!*

*Mario Quintana*



# Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e à CAPES pela estrutura física e pelo apoio financeiro imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores pela orientação e paciência, sempre incentivando nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos pelas horas de descontração, especialmente à Dedé, Aline, Escobar, Gaby e Bruna, fazendo todo o caminho muito mais fácil e divertido!

À minha família pelo simples fato de existir e ser meu porto seguro, fazendo com que eu pudesse sonhar e ampliar meus horizontes sempre tendo um chão firme para pisar. Um agradecimento muito especial ao Rafa, que me incentivou desde o primeiro dia e que esteve comigo até o último, sempre com muito carinho.

Finalmente ao meu pai, por ser a minha grande fonte de admiração e inspiração.



# Resumo

Neste trabalho uma nova equação cúbica de estado é proposta baseada no princípio de superposição temperatura-pressão. A equação trata de novas expressões para a determinação dos termos atrativo e co-volume sem dependência de propriedades críticas, podendo ser aplicada a qualquer forma cúbica. Neste estudo foi associada aos parâmetros da equação de Peng-Robinson e é chamada aqui de PR-S. A predição do comportamento pressão-volume-temperatura (PVT) de polímeros puros e o equilíbrio líquido-vapor (VLE) de soluções poliméricas foram avaliados. Os resultados se mostraram muito bons quando comparados a dados experimentais. Com base no bom desempenho da nova equação, expandiu-se a aplicação da PR-S para a predição de VLE de misturas envolvendo biodiesel. Para os sistemas estudados a PR-S apresentou uma boa capacidade preditiva frente a outras alternativas, aproximando sua resposta aos dados reais sem a necessidade de ajustes experimentais. Por fim, foi realizado um estudo preliminar de aplicação da equação proposta para sistemas de óleos vegetais com solventes supercríticos. Algumas dificuldades foram encontradas principalmente decorrentes da caracterização dos mesmos através de um único pseudocomponente. Os resultados foram promissores e servirão como base para futuros desenvolvimentos, uma vez que na literatura a maioria dos trabalhos a cerca de misturas de óleos vegetais faz uso de parâmetros de interação binária abrindo mão de modelos puramente preditivos.

**Palavras-chave:** Equações cúbicas de estado, regras de mistura, soluções poliméricas, biodiesel, óleos



# Abstract

In this work a new cubic equation of state (CEOS) is proposed based on the temperature-pressure superposition principle. Called here as PR-S, it has a generic CEOS form with the Peng-Robinson parameters. A temperature-dependent attractive term  $a(T)$  is developed along with a new covolume expression, allowing an easy calculation of thermodynamic properties and vapor-liquid equilibrium. Firstly, the new equation was applied to pure polymer and polymer solutions and its results were compared with those of other equations of state and with experimental data. The PR-S equation was also applied to predict the vapor-liquid equilibrium (VLE) of biodiesel related systems and vegetable oils with supercritical solvent mixtures. The results of VLE predictions for polymer and biodiesel systems showed good agreement with experimental data as well as the pressure-volume-temperature (PVT) behavior of pure polymer liquids, attesting the appropriate form of the new equation proposed. For the vegetable oil systems the initial study showed some difficulties raised from the poor characterization of oils as pseudocomponents. Despite this fact the first outcome was satisfying once there is no work in literature using predictive tools for these kind of mixtures with success.

**Key-words:** Cubic equations of state, mixing rule, polymer solutions, biodiesel, vegetal oil



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xx</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xxviii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação e Objetivos . . . . .	1
1.2 Estrutura do Trabalho . . . . .	6
<b>2 Equações de Estado, Modelos de <math>G^E</math> e Regras de Mistura</b>	<b>7</b>
2.1 Equações de Estado para Substâncias Puras . . . . .	7
2.2 Modelos de $G^E$ . . . . .	21
2.3 Regras de Mistura . . . . .	32
2.4 Metodologia computacional para implementação dos modelos termodinâmicos . . . . .	41
<b>3 Uma nova Equação Cúbica de Estado</b>	<b>49</b>
3.1 Superposição temperatura-pressão . . . . .	49
3.2 A Equação PR-S . . . . .	52
3.3 Os parâmetros $T^*$ e $\rho^*$ . . . . .	54
3.4 Predição de VLE de misturas . . . . .	56

3.5	Forma Generalizada . . . . .	57
3.6	Análise da consistência termodinâmica . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Aplicações</b>	<b>69</b>
4.1	Comportamento PVT de Polímeros Puros . . . . .	69
4.2	Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas . . . . .	73
4.2.1	Testes preliminares com regras de mistura para sistemas não-poliméricos . . . . .	73
4.2.2	VLE de soluções poliméricas . . . . .	77
4.2.3	VLE de misturas envolvendo <i>biodiesel</i> . . . . .	82
4.2.4	VLE de misturas envolvendo óleos vegetais . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>97</b>
5.1	Conclusões . . . . .	97
5.2	Trabalhos Futuros . . . . .	99
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>100</b>

# Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de uma mistura polímero-solvente em um retículo conforme a Teoria de Rede ( <i>Lattice Theory</i> ). . . . .	24
2.2	Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC modificado apresentada por Gmehling et al. (1993). . . . .	31
2.3	Cálculo de cargas aparentes de superfície utilizando-se COSMO para as moléculas de água e aspirina. . . . .	32
2.4	Diagrama ilustrativo das possíveis relações presentes em um diagrama de classes. . . . .	42
2.5	Diagrama de colaboração da classe <code>Phase</code> que representa uma fase, mostrando suas variáveis mais importantes e relações. . . . .	43
2.6	Diagrama de classe da entidade <code>IExtension</code> . . . . .	44
2.7	Diagrama de classes da classe <code>Cubic</code> que equivale à equação cúbica genérica. . . . .	44
2.8	Diagrama de colaboração da classe <code>Cubic</code> com outras classes. . . . .	45
2.9	Diagrama de colaboração da classe <code>PR_S</code> . . . . .	46
2.10	Diagrama de classe das regras de mistura derivadas de <code>IMixingRule</code> . . . . .	46
2.11	Diagrama de colaboração das regras de mistura baseadas em modelos de $G^E$ <code>GeLikeMixingRule</code> . . . . .	47
2.12	Diagrama de classe dos modelos de atividade. . . . .	48
2.13	Diagrama de colaboração da classe <code>Bubble</code> que calcula ponto o de bolha de uma mistura. . . . .	48

3.1	Compressão isotérmica do PDMS ( $\overline{M}_w = 190000$ ), expressa em $\epsilon$ versus $P$ , na faixa de temperatura de 30°C a 307°C. Gráfico retirado de Sanchez et al. (1993b). . . . .	50
3.2	Dados de compressão isotérmica do PDMS ( $\overline{M}_w = 190000$ ) expressos em $\epsilon$ versus pressão reduzida $\Delta p$ na faixa de temperatura de 30°C a 307°C. Gráfico retirado de Sanchez et al. (1993b). . . . .	51
3.3	Massa específica $\rho_0$ na condição de pressão $P_0$ em função da temperatura para 8 polímeros diferentes. Gráfico retirado de Sanchez e Cho (1995). . . . .	52
3.4	Massa específica reduzida $\tilde{\rho}_0$ e volume reduzido $\tilde{V}_0$ , na condição de $P_0$ , em função da temperatura reduzida $\tilde{T}$ para 8 polímeros distintos. Gráficos retirados de Sanchez e Cho (1995). . . . .	53
3.5	Relação entre massa específica ( $\tilde{\rho}$ ), pressão ( $\tilde{P}$ ) e temperatura ( $\tilde{T}$ ) reduzidas dada pela equação <i>Universal Padé</i> para a faixa de $0,15 < \tilde{T} < 0,40$ . . . . .	57
3.6	Sobreposição da relação entre $\tilde{\rho}$ , $\tilde{P}$ e $\tilde{T}$ dada pela equação <i>Universal Padé</i> para cinco diferentes polímeros. . . . .	58
3.7	Relação entre massa específica ( $\tilde{\rho}$ ), pressão ( $\tilde{P}$ ) e temperatura ( $\tilde{T}$ ) reduzidas dada pela equação PR-S para o polímero PIB. . . . .	59
3.8	Relação entre $\tilde{\rho}$ , $\tilde{P}$ e $\tilde{T}$ dada pela equação <i>Universal Padé</i> para amplas faixas de pressão reduzida. . . . .	60
3.9	Observação da lei de escala para diferentes polímeros com a equação PR-S. . . . .	61
3.10	Relação entre $\tilde{T}$ e $\tilde{\rho}$ dada pelas equações <i>Universal Padé</i> e PR-S comparada com dados experimentais para LDPE e PA6. . . . .	61
3.11	Variação das funções $\alpha$ , $h_\alpha$ e $C_\alpha$ com a temperatura reduzida $T_r$ das equações de Soave (contínua), Twu (tracejada) e Boston–Mathias (pontilhada) onde (0) corresponde ao limite de $\omega = 0$ e (1) ao limite de $\omega = 1$ . Figuras retiradas de Neau et al. (2009). . . . .	63
3.12	Variação da função $a(T)$ com a temperatura $T$ , calculada pela Equação 3.9 proposta para o intervalo de $317\text{K} < T < 650\text{K}$ para o PIB. . . . .	64
3.13	Variação das funções $h_a$ e $C_a$ com a temperatura $T$ , calculadas com a equação PR-S para o intervalo de $317\text{K} < T < 650\text{K}$ para o PIB. . . . .	65
3.14	Variação da função $a(T)$ com a temperatura $T$ , calculada pela Equação 3.9 proposta para o intervalo de $317\text{K} < T < 650\text{K}$ para o PA6. . . . .	65

3.15	Varição das funções $h_a$ e $C_a$ com a temperatura $T$ , calculadas com a equação PR-S para o intervalo de $317\text{K} < T < 650\text{K}$ para o PA6. . . . .	66
3.16	Varição da função $a(T)$ com a temperatura $T$ , calculada pela Equação 3.9 proposta para o intervalo de $200\text{K} < T < 2000\text{K}$ para o polímero PIB. . . . .	66
3.17	Varição das funções $h_a$ e $C_a$ com a temperatura $T$ , calculadas com a equação PR-S para o intervalo de $200\text{K} < T < 2000\text{K}$ para o polímero PIB. . . . .	67
4.1	Erro percentual ( $\Delta v\%$ ) na predição do volume molar <i>versus</i> temperatura $T$ para o PIB( $\overline{M}_w = 50000$ ), PS( $\overline{M}_w = 290000$ ) e PVC( $\overline{M}_w = 100000$ ), em pressão constante. . . . .	70
4.2	Erro percentual ( $\Delta v\%$ ) na predição do volume molar <i>versus</i> pressão $P$ para o PIB( $\overline{M}_w = 50000$ ), PS( $\overline{M}_w = 290000$ ) e PVC( $\overline{M}_w = 100000$ ), em temperatura constante. . . . .	71
4.3	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor ( $P$ versus $x_1, y_1$ ) com a regra de mistura UGMR para as misturas benzeno/acetona e n-butano/etanol em ampla faixa de temperatura. . . . .	74
4.4	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor ( $P$ versus $x_1, y_1$ ) com a regra de mistura UGMR para as misturas 2-propanol/água e etanol/água em ampla faixa de temperatura. . . . .	74
4.5	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor ( $P$ versus $x_1, y_1$ ) com a regra de mistura UGMR para as misturas acetato de metila/benzeno e propanol/n-decano em ampla faixa de temperatura. . . . .	75
4.6	Resultados para o sistema benzeno/acetona. . . . .	77
4.7	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão <i>versus</i> fração mássica de solvente) para sistemas contendo PIB. . . . .	79
4.8	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão <i>versus</i> fração mássica de solvente) para sistemas contendo PS. . . . .	81
4.9	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão <i>versus</i> fração mássica de solvente) para sistemas envolvendo LDPE. . . . .	82
4.10	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão <i>versus</i> fração mássica de solvente) para sistemas contendo PDMS, PEO, PMMA e PVAc. . . . .	83
4.11	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas etanol-glicerol, metanol-glicerol e água-glicerol. . . . .	84

4.12	Diagramas de equilíbrio líquido-vapor do sistema metanol–dodecanoato de metila (DM), etanol–ésteres C18 e etanol–tetradecanoato de etila (TE).	86
4.13	Resultados de VLE para o sistema CO <sub>2</sub> (1) e tripalmitina (2): a) comparação entre as equações PR original e PR-S; b) comparação entre as regras de mistura UMR e UGMR com a equação PR-S. Dados experimentais de Münüklü et al. (2006).	90
4.14	Resultados de VLE para o sistema CO <sub>2</sub> (1) e tripalmitina (2) com a equação PR-S e as regras de mistura UMR e UGMR. Dados experimentais de Weber et al. (1999).	91
4.15	Resultados de VLE para o sistema CO <sub>2</sub> (1) e tripalmitina (2) com a equação PR-S e as regras de mistura UMR e UGMR. O símbolo ● corresponde aos dados de Weber et al. (1999) enquanto o símbolo ■ aos dados de Münüklü et al. (2006).	92
4.16	Equilíbrio líquido vapor do sistema CO <sub>2</sub> (1) e ácido oleico (2) calculado com a equação PR e PR-S com a regra de mistura de vdW e com PR-S com UGMR. Dados experimentais de Fernández-Ronco et al. (2010).	93
4.17	Equilíbrio líquido vapor do sistema CO <sub>2</sub> (1) e ácido oleico (2) calculado com a equação PR-S com a regra de mistura de vdW e com a regra UGMR. Dados experimentais de Hong et al. (2010).	93
4.18	Equilíbrio líquido-vapor de CO <sub>2</sub> (1) com óleo de castanha-do-pará (2) predito pelas equações PR e PR-S com a regra de mistura de van der Waals e com a equação PR-S com as regras de mistura UMR e UGMR. Dados experimentais de Rodrigues et al. (2005).	94
4.19	Equilíbrio líquido-vapor da mistura propano (1) e óleo de soja (2). a) Comparação entre as equações PR e PR-S com a regra de mistura de van der Waals e b) comparação entre as regras de mistura UMR e UGMR com a equação PR-S. Dados experimentais de Ndiaye et al. (2006b)	94
4.20	Equilíbrio líquido-vapor da mistura CO <sub>2</sub> (1) e óleo de girassol (2). a) Comparação entre as equações PR e PR-S com a regra de mistura de van der Waals e b) comparação entre as regras de mistura UMR e UGMR com a equação PR-S. Dados experimentais de Hegel et al. (2006)	95

# Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros específicos da equação cúbica generalizada. . . . .	3
2.1	Constantes universais $a_{0i}$ , $a_{1i}$ , $a_{2i}$ , $b_{0i}$ , $b_{1i}$ e $b_{2i}$ do modelo PC-SAFT. . . . .	18
3.1	Parâmetros característicos $\rho^*$ e $T^*$ para diferentes polímeros retirados de Sanchez e Cho (1995). . . . .	55
4.1	AAD na predição do volume molar específico de polímeros puros, em pressões próximas a pressão atmosférica (0,96 - 1 bar). . . . .	72
4.2	AAD na predição do volume molar específico de polímeros puros em ampla faixa de pressão (0-2000 bar). . . . .	73
4.3	Comparação na predição do VLE, através do desvio na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ), para misturas simples. . . . .	76
4.4	Resultados de predição de pressão do ponto de bolha para a mistura etanol/n-butano com diferentes combinações de CEOS e modelos de $G^E$ utilizando a regra de mistura UGMR. . . . .	76
4.5	Parâmetros $a/M$ e $b/M$ para a equação PR-LT extraídos de Louli e Tassios (2000). . . . .	78
4.6	Parâmetros $a/M$ e $b/M$ para a equação de SRK-W extraídos de Wang (2007). . . . .	78
4.7	Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) de soluções contendo LDPE. . . . .	79
4.8	Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para diversas soluções poliméricas. . . . .	80

4.9	Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para misturas de glicerol+álcool e glicerol+água utilizando a equação PR com diferentes regras de mistura e modelos de $G^E$ . . . . .	85
4.10	Parâmetros $\rho^*$ e $T^*$ , determinados com a metodologia da Seção 3.3, para os ésteres estudados. . . . .	85
4.11	Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para as misturas contendo biodiesel utilizando a equação PR-S e diferentes regras de mistura e modelos de $G^E$ . . . . .	87
4.12	Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para as misturas contendo biodiesel utilizando a equação PR e diferentes regras de mistura. . . . .	87
4.13	Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das substâncias estudadas e parâmetros característicos da equação PR-S obtidos conforme metodologia proposta na Seção 3.3. . . . .	89

# Lista de Símbolos

$1/u$	Fator de empacotamento - <i>packing fraction</i>	
$\bar{G}_i$	Energia livre de Gibbs parcial molar	$J$
$\bar{m}$	Número médio de segmentos na mistura	
$\hat{f}_i$	Fugacidade da espécie $i$ em solução	
$\bar{M}_w$	Massa molar média	$g\ mol^{-1}$
$\tilde{a}$	Energia livre de Helmholtz reduzida	
$\tilde{P}$	Pressão reduzida	
$\tilde{T}$	Temperatura reduzida	
$\tilde{V}$	Volume reduzido	
$A$	Energia livre de Helmholtz	$J$
$a$	Energia livre de Helmholtz molar	$J\ mol^{-1}$
$a(T)$	Parâmetro atrativo da equação de estado cúbica	$Pa\ m^6\ mol^{-2}$
$A, B$	Parâmetros do modelo de Margules	
$a^{chain}$	Energia livre de Helmholtz molar de ligações covalentes entre segmentos	$J\ mol^{-1}$
$a^{seg}$	Energia livre de Helmholtz molar de segmentos de moléculas	$J\ mol^{-1}$
$A_0$	Constante de regras de mistura baseadas em $G^E$	
$a_0^{seg}$	Energia livre de Helmholtz molar de segmentos, por mol de segmentos	$J\ mol^{-1}$
$a_c$	Contribuição para o parâmetro atrativo (Equação 2.3)	$Pa\ m^6\ mol^{-2}$
$A_v$	Parâmetro do modelo LCVM (Equação 2.144)	

$a_{mn}$	Parâmetro de interação de grupos do modelo UNIFAC	$K$
$B$	Módulo <i>bulk</i>	$Pa$
$B$	Segundo coeficiente virial	
$b$	Parâmetro de co-volume da equação de estado cúbica	$m^3 mol^{-1}$
$b_0$	Constante Universal da Equação PR-S	
$B_0, B_1$	Parâmetros da Equação de Tait	
$B_1$	Constante universal da equação <i>Universal Padé</i>	
$b_{mn}$	Parâmetro de interação de grupos do modelo UNIFAC	
$C$	Constante da Equação de Tait	
$c_1, c_2, c_3$	Constantes da correlação de Mathias-Copeman (Equação 2.13)	
$C_P$	Calor específico a pressão constante	$J mol^{-1}K^{-1}$
$C_V$	Calor específico a volume constante	$J mol^{-1}K^{-1}$
$c_{mn}$	Parâmetro de interação de grupos do modelo UNIFAC	$K^{-1}$
$D$	Variável da regra de mistura de Wong e Sandler (Equação 2.139)	
$d$	Constante da equação de Boston-Mathias (Equação 2.12)	
$d_i$	Diâmetro de segmento (Equação 2.49)	$\text{Å}$
$DD$	Variável da regra de mistura de Zhong e Masuoka (Equação 2.147)	
$F$	Parâmetro da equação PTV (Equação 2.30)	
$f_i$	Fugacidade de uma espécie pura $i$	
$G$	Energia livre de Gibbs	$J$
$g$	Energia livre de Gibbs molar	$J mol^{-1}$
$g_{ii}^{hs}$	Função radial de distribuição (Equação 2.47)	
$G_{ij}, G_{ji}$	Parâmetros de interação do modelo NRTL (Equação 2.102)	
$g_{ij}, g_{ji}$	Parâmetros de interação do modelo NRTL (Equação 2.101)	
$h$	Entalpia molar	$J mol^{-1}$
$k$	Constante de Boltzmann, $1,3805 \times 10^{-23}$	$J K^{-1}$
$k_1, k_2, k_3$	Constantes da equação VTPR (Equação 2.22)	
$L$	Constante da equação de Twu et al. (1991) (Equação 2.15)	

$l_i$	Parâmetro do modelo UNIQUAC (Equação 2.110)	
$M$	Constante da equação de Twu et al. (1991) (Equação 2.15)	
$m$	Constante dependente do fator acêntrico para o cálculo do termo atrativo de equações cúbicas	
$m_i$	Número de segmentos $i$ em uma molécula	
$m_{ij}$	Parâmetro de interação binária entre os componentes $i$ e $j$	
$m_{PR}$	Constante $m$ para a equação de Peng-Robinson	
$m_{SRK}$	Constante $m$ para a equação de Soave-Redlich-Kwong	
$N$	Constante da equação de Twu et al. (1991) (Equação 2.15)	
$N$	Número total de moléculas (Equação 2.42)	
$n$	Número de mols	
$n$	Parâmetro da equação VTPR (Equação 2.25)	
$P$	Pressão	$Pa$
$P^*$	Pressão característica	$Pa$
$P_c$	Pressão crítica	$Pa$
$P_r$	Pressão reduzida	
$Q$	Variável da regra de mistura de Wong e Sandler (Equação 2.138)	
$Q$	Variável da regra de mistura de Zhong e Masuoka (Equação 2.148)	
$q$	Grandeza adimensional de equações cúbicas genéricas	
$q_i$	Parâmetro de área superficial dos modelos UNIQUAC e UNIFAC	
$Q_k$	Parâmetro UNIFAC relativo ao volume do subgrupo $k$	
$R$	Constante universal dos gases	$J mol^{-1}K^{-1}$
$r_i$	Parâmetro de volume dos modelos UNIQUAC e UNIFAC	
$R_k$	Parâmetro UNIFAC relativo à área superficial do subgrupo $k$	
$S$	Entropia	$J$
$s$	Entropia molar	$J mol^{-1}K^{-1}$
$T$	Temperatura	$K$
$t$	Fator de correção de volume	$m^3$

$T^*$	Temperatura característica	$K$
$T_c$	Temperatura crítica	$K$
$T_r$	Temperatura reduzida	
$U$	Energia interna	$J$
$U^v$	Energia de vaporização	$J$
$u_{ij}, u_{ji}$	Parâmetros de energia do modelo UNIQUAC	
$V$	Volume	$m^3$
$v$	Volume molar	$m^3 mol^{-1}$
$V^*$	Volume corrigido por translação de volume	$m^3$
$V_0$	Parâmetro da Equação de Tait	
$V_c$	Volume crítico	$m^3$
$x$	Fração molar na fase líquida	
$X_m$	Fração molar do grupo $m$ na mistura	
$X_{A_i}$	Fração molar do componente $i$ não ligado ao sítio $A$	
$y$	Fração molar na fase vapor	
$Z$	Fator de compressibilidade	
$z$	Número de coordenação	
$Z_c$	Fator de compressibilidade crítico	

### Letras Gregas

$\alpha$	Coeficiente de expansão térmica	$K^{-1}$
$\alpha(T)$	Função dependente da temperatura das equações de estado	
$\alpha^{(0)}$	Constante da equação de Twu et al. (1991) (Equação 2.16)	
$\alpha^{(1)}$	Constante da equação de Twu et al. (1991) (Equação 2.16)	
$\alpha_1, \alpha_2$	Coeficientes do modelo de Margules	
$\alpha_{ij}, \alpha_{ji}$	Parâmetros de não-randomicidade do modelo NRTL	
$\beta$	Grandeza adimensional de equações cúbicas genéricas	

$\beta^{A_i B_j}$	Volume de associação entre o sítio $A$ da molécula $i$ e o sítio $B$ da molécula $j$	
$\beta_1, \beta_2$	Coeficientes do modelo de Margules	
$\chi$	Parâmetro de interação de Flory	
$\Delta P$	Desvio no cálculo da pressão do ponto de bolha de misturas	
$\Delta p$	Pressão reduzida do princípio de superposição temperatura-pressão	
$\delta$	Parâmetro de solubilidade	
$\Delta^{A_i B_j}$	Força associativa entre o sítio $A$ da molécula $i$ e o sítio $B$ da molécula $j$	$m^3 \text{ mol}^{-1}$
$\epsilon$	Deformação relativa de compressão do princípio de superposição temperatura-pressão	
$\epsilon$	Parâmetro específico da equação cúbica de estado generalizada	
$\epsilon^{A_i B_j}$	Energia associativa entre o sítio $A$ da molécula $i$ e o sítio $B$ da molécula $j$	$m^3 \text{ Pa mol}^{-1}$
$\epsilon_{ij}$	Energia de interação entre segmentos $i$ e $j$	$J$
$\eta$	Fator de empacotamento da teoria SAFT	$\text{mol } \text{Å}^{-3}$
$\eta$	Parâmetro da Equação de Carnahan-Starling	
$\gamma$	Coeficiente de atividade	
$\Gamma(T)$	Constante de integração da definição de potencial químico	$J \text{ mol}^{-1}$
$\Gamma_k^{(i)}$	Contribuição residual do grupo $k$ na espécie $i$ pura	
$\lambda$	Energia de interação entre as moléculas do modelo de Wilson	$J \text{ mol}^{-1}$
$\lambda$	Parâmetro do modelo LCVM (Equação 2.144)	
$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$	Parâmetros de ajuste do modelo de Wilson	
$\mu$	Potencial químico	$J \text{ mol}^{-1}$
$\Omega$	Parâmetro específico da equação cúbica de estado generalizada	
$\omega$	Fator acêntrico	
$\Omega_a$	Parâmetro da equação PTV (Equação 2.28)	
$\Omega_b$	Parâmetro da equação PTV (Equação 2.31)	
$\Omega_c$	Parâmetro da equação PTV (Equação 2.32)	

$\Phi_1, \Phi_2$	Frações volumétricas dos componentes 1 e 2	
$\phi_i'$	Fração de volume da espécie $i$ do modelo UNIFAC modificado	
$\phi_i$	Fração de volume da espécie $i$ do modelo UNIFAC	
$\Psi$	Parâmetro específico da equação cúbica de estado generalizada	
$\Psi_{mn}$	Parâmetro de interação entre os grupos $m$ e $n$ do modelos UNIFAC	
$\rho$	Massa específica	$g\ cm^3$
$\rho^*$	Massa específica característica	$g\ cm^3$
$\sigma$	Parâmetro específico da equação cúbica de estado generalizada	
$\sigma_i$	Diâmetro de segmento	$\text{Å}$
$\tau_{ij}, \tau_{ji}$	Parâmetros binários do modelo NRTL	
$\theta_i$	Fração de área superficial da espécie $i$ do modelo UNIFAC	
$\Theta_m$	Fração de área superficial do grupo $m$	
$\tilde{\rho}$	Massa específica reduzida	
$v_k^{(i)}$	Número de vezes que o grupo $k$ aparece na espécie $i$	
$\zeta_{n=0,1,2,3}$	Função de massa específica definida na Equação 2.48	

### Sobrescritos

<i>assoc</i>	Contribuição associativa de interações moleculares
<i>comb</i>	Contribuição combinatorial de propriedades
<i>disp</i>	Contribuição dispersiva
<i>E</i>	Relativo a propriedade em excesso
<i>GI</i>	Relativo a condição de gás ideal
<i>hc</i>	Contribuição de cadeias rígidas - <i>hard chain</i>
<i>hs</i>	Contribuição de esferas rígidas - <i>hard sphere</i>
<i>ID</i>	Relativo a condição de solução ideal
<i>r</i>	Referente a propriedade residual
<i>ref</i>	Valor de referência

<i>res</i>	Contribuição residual (energética) de propriedades
<i>SG</i>	Contribuição de Staverman-Guggenheim

### Subescritos

0	Propriedade avaliada na pressão de referência $P_0$
<i>EOS</i>	Valor calculado via EOS
<i>exp</i>	Valor experimental
<i>i</i>	Relativo à espécie <i>i</i>
<i>j</i>	Relativo à espécie <i>j</i>
<i>T</i>	Quantidade total

### Siglas

<i>AAD</i>	Absolute Average Deviation
<i>CEOS</i>	Cubic equation of state
<i>COSMO</i>	COnductor-like Screening MOdel
<i>COSMO – RS</i>	COnductor-like Screening MOdel - Real Solvent
<i>COSMO – SAC</i>	COnductor-like Screening MOdel - Segment Activity Coefficient
<i>CSRK</i>	Equação de Carnahan-Starling-Redlich-Kwong
<i>CSvdW</i>	Equação de Carnahan-Starling-van der Waals
<i>EOS</i>	Equation of state
<i>EOS/G<sup>E</sup></i>	Modelo termodinâmico que combina uma equação de estado a uma regra de mistura baseada em $G^E$
<i>FH</i>	Flory-Huggins
<i>GI</i>	Gás ideal
<i>LCVM</i>	Regra de mistura desenvolvida por Boukouvalas et al. (1994)
<i>LJ – SAFT</i>	Lennard Jones-Statistical Associating Fluid Theory
<i>MHV1</i>	Modified Huron-Vidal 1
<i>MHV2</i>	Modified Huron-Vidal 2

<i>NRTL</i>	Non-Random Two-Liquid
<i>PC – SAFT</i>	Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory
<i>PR</i>	Peng-Robinson
<i>PR – LT</i>	Equação de Peng-Robinson com parâmetros de Louli e Tassios (2000)
<i>PR – S</i>	Equação desenvolvida neste trabalho
<i>PRSV</i>	Equação de Peng-Robinson Stryjek-Vera
<i>PSRK</i>	Predictive Soave-Redlich-Kwong
<i>PTV</i>	Equação de Patel e Teja (1982) generalizada por Valderrama (1990)
<i>PVT</i>	Relação pressão-volume-temperatura
<i>RK</i>	Redlich-Kwong
<i>SAFT</i>	Statistical Associating Fluid Theory
<i>SRK</i>	Soave-Redlich-Kwong
<i>SRK – W</i>	Equação de Soave-Redlich-Kwong com parâmetros de Wang (2007)
<i>SSAFT</i>	Simplified Statistical Associating Fluid Theory
<i>SW – SAFT</i>	Square Well-Statistical Associating Fluid Theory
<i>t – mPR</i>	Equação de Peng-Robinson com translação de volume (MAGOULAS; TASSIOS, 1990)
<i>UGMR</i>	Universal and Generic Mixing Rule
<i>UMR</i>	Universal Mixing Rule
<i>UNIFAC</i>	UNIQUAC Functional group Activity Coefficients
<i>UNIQUAC</i>	UNIversal QUAsi-Chemical
<i>vdW</i>	van der Waals
<i>VTPR</i>	Volume Translated Peng-Robinson (TSAI; CHEN, 1998)

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação e Objetivos

A predição de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases de misturas multi-componente continua sendo um grande desafio no meio científico, ao mesmo tempo em que se torna uma necessidade no meio industrial. Com o crescente uso de recursos computacionais e *softwares* de simulação de processos, o desenvolvimento de modelos termodinâmicos foi grandemente impulsionado. O principal objetivo neste campo de pesquisa é o desenvolvimento de equações de estado (*equations of state - EOS*) que tenham as seguintes características:

- simplicidade;
- flexibilidade
- generalidade;
- confiabilidade e precisão;

A simplicidade de um modelo termodinâmico pode ser diretamente relacionada com a facilidade de sua implementação em algum tipo de linguagem de programação. Modelos mais sofisticados, como por exemplo a equação de estado PC-SAFT (GROSS; SADOWSKI, 2001) e modelos de energia livre de Gibbs em excesso baseados na tecnologia COSMO (KLAMT, 1995; LIN; SANDLER, 2002), requerem um grande esforço

para seu total entendimento e implementação, não estando disponíveis na maioria dos pacotes termodinâmicos comerciais e simuladores de processos.

Um modelo flexível deve permitir sua aplicação tanto para o cálculo de propriedades de substâncias puras como para misturas. Algumas equações de estado, geralmente equações empíricas baseadas em observações da relação PVT (pressão - volume - temperatura) de substâncias, apresentam excelentes resultados para componentes puros, mas por limitações teóricas ou de formulação não podem ser estendidas para misturas.

Ao mesmo tempo em que um modelo deve permitir sua extrapolação para sistemas multicomponente, o mesmo precisa ser genérico para qualquer tipo de substância. Não é desejável que a equação dependa de parâmetros específicos baseados em dados experimentais ou dados gerados artificialmente. Aqui, podemos citar modelos reduzidos e modelos que dependem de parâmetros de interação binária. Na literatura é possível encontrar modelos empíricos com mais de 20 parâmetros ajustáveis. Nestes casos, o modelo simplesmente correlaciona dados, tendo sua capacidade preditiva praticamente reduzida a zero. Assim, a equação pode ser utilizada com segurança somente dentro do domínio experimental adotado na estimação dos parâmetros, não apresentando resultados confiáveis em extrapolações, tanto para diferentes condições de composição, temperatura e pressão do sistema como para diferentes componentes.

Por fim, a mais importante das características acima citadas é a confiabilidade. Independente da aplicação, a precisão nos cálculos não pode comprometer o objetivo final da predição.

Dentre as diversas famílias de modelos termodinâmicos, as equações cúbicas de estado (*Cubic Equations of State - CEOS*) são amplamente utilizadas e para vários domínios de aplicação apresentam as vantagens acima relacionadas. As CEOS são modelos relativamente simples, estando disponíveis em praticamente todos os pacotes termodinâmicos e simuladores comerciais; podem ser facilmente estendidas de substâncias puras para sistemas multicomponente, quando associadas a regras de mistura; são genéricas, sendo aplicadas para os mais variados tipos de sistemas, polares, apolares, assimétricos e outros; e apresentam resultados satisfatórios principalmente para predições de equilíbrio de fases.

Desde que van der Waals propôs a primeira versão da sua famosa CEOS, mais de um século atrás, muitas modificações têm sido propostas na literatura para melhorar as predições de propriedades volumétricas, termodinâmicas e o equilíbrio de fases. Embora a equação de van der Waals (vdW) não seja precisa para a maioria das aplicações, ela pode ser considerada a maior contribuição na área desde as primeiras tentativas de representar o comportamento PVT feitas por Boyle no século XVII (VALDERRAMA, 2003). A equação de van der Waals e muitas das modificações atualmente disponíveis, são casos especiais da seguinte equação cúbica genérica:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} \quad (1.1)$$

onde  $\epsilon$  e  $\sigma$  são constantes para todas as substâncias só dependendo da equação de estado, ver na Tabela 1.1.  $a(T)$  e  $b$  são, respectivamente, os termos atrativo e de co-volume tendo valores específicos para cada substância. Geralmente, estes parâmetros são determinados através de correlações generalizadas, baseadas em propriedades críticas e fator acêntrico das substâncias, conforme:

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r, \omega) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.2)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.3)$$

onde  $T_c$  e  $P_c$  são a temperatura e pressão críticas,  $\omega$  é o fator acêntrico,  $T_r = T/T_c$  é a temperatura reduzida e os outros símbolos podem ser vistos na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1:** Parâmetros específicos da equação cúbica generalizada.

	$\alpha(T_r)$	$\sigma$	$\epsilon$	$\Omega$	$\Psi$	$Z_C$
vdW	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK	$T_r^{-1/2}$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
SRK	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^a$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
PR	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)^b$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724	0,30740

RK - Redlich-Kwong, SRK - Soave-Redlich-Kwong, PR - Peng-Robinson

$$^a \alpha_{SRK}(T_r; \omega) = \left[ 1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left( 1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2$$

$$^b \alpha_{PR}(T_r; \omega) = \left[ 1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \left( 1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2$$

Como pode ser visto na Tabela 1.1, são os distintos valores de  $\epsilon$ ,  $\sigma$ , e/ou  $\alpha(T_r)$  que diferenciam uma equação cúbica de outra. Na verdade, variações nos valores ou

diferentes expressões para  $a(T)$  e  $b$  são a fonte de centenas de equações cúbicas de estado disponíveis nos dias de hoje.

Para substâncias como óleos, hidrocarbonetos de cadeia longa, polímeros e outros, as propriedades críticas não são facilmente determinadas em laboratório. Muitas vezes estas substâncias degradam antes de atingir seu ponto crítico, não apresentando  $T_c$  e  $P_c$  mensuráveis, o que inviabiliza sua aplicação direta em CEOS através das correlações clássicas presentes nas Equações 1.2 e 1.3.

Na literatura, encontra-se um grande número de artigos que propõem melhorias e novas equações para a predição do equilíbrio de fases de soluções poliméricas e sistemas envolvendo óleos e gorduras. Os resultados são razoáveis, mas na maioria das vezes são necessários parâmetros de interação binária específicos e/ou outros parâmetros que são obtidos através de ajustes a dados experimentais. Além da predição do equilíbrio de fases, outro ponto importante é o cálculo de propriedades termodinâmicas como entalpia, entropia, calor específico a pressão e volume constantes e volume específico. Estas propriedades são de extrema importância, principalmente para a realização de simulações de processos envolvendo sistemas poliméricos e síntese de combustíveis como por exemplo, o biodiesel.

Dentre os trabalhos desenvolvidos nos últimos anos, dois apresentaram abordagens bastante interessantes.

Em Sanchez e Cho (1995) uma equação de estado empírico-teórica foi desenvolvida, baseada no princípio de superposição temperatura-pressão. A equação apresenta resultados de predição de volume molar com precisão similar à obtenção de dados experimentais e é dependente de três parâmetros característicos:  $\rho^*$ ,  $T^*$  e  $P^*$ . Estes parâmetros foram determinados, no trabalho de Sanchez e Cho, para 61 polímeros diferentes. Porém, a grande limitação desta equação é que a mesma só é aplicável para polímeros líquidos puros, não sendo extensível para misturas. Este fato impede sua utilização na predição do comportamento de misturas polímero-polímero e polímero-solvente.

Louli e Tassios (2000) propuseram a utilização da equação PR para prever o comportamento de polímeros puros e em solução. Os autores assumiram que o termo  $a(T)$

é independente da temperatura e que  $a/\overline{M}_w$  e  $b/\overline{M}_w$  são independentes de  $\overline{M}_w$ , a massa molar média da substância. Os valores de  $a/\overline{M}_w$  e  $b/\overline{M}_w$  são fixos para cada polímero e foram obtidos pelo ajuste a dados experimentais de volume destes materiais puros. A equação resultante fornece previsões razoáveis para o comportamento PVT em temperatura constante, mas apresenta erros sistemáticos quando uma varredura de temperatura é exigida, mesmo em baixas pressões. Isto é consequência da não dependência do termo atrativo  $a$  com a temperatura. Acredita-se que o mesmo problema é encontrado no cálculo de propriedades termodinâmicas através de CEOS, que dependem explicitamente de  $a(T)$  e de suas derivadas com relação à temperatura:

$$\frac{s^r}{R} = \ln(Z - \beta) + \left( T \frac{\partial a}{\partial T} \frac{q}{a} \right) I \quad (1.4)$$

$$\frac{h^r}{RT} = \ln(Z - 1) + \left( T \frac{\partial a}{\partial T} \frac{q}{a} - q \right) I \quad (1.5)$$

$$C_V^r = T \left( -\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right) \ln \frac{(v + \sigma b) / (v + \epsilon b)}{\epsilon b - \sigma b} \quad (1.6)$$

$$C_P^r = C_V^r - R - \frac{T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v}{\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (1.7)$$

onde

$$\beta \equiv \frac{bP}{RT} \quad \text{e} \quad q \equiv \frac{a(T)}{bRT} \quad (1.8)$$

Assim, fica evidente que com a equação de Louli e Tassios as derivadas de  $a$  com relação a temperatura são nulas. Logo, correções importantes presentes nas equações acima serão desconsideradas como, por exemplo, o  $C_V$  do polímero líquido será igual ao  $C_V^{GI}$  (na condição de gás ideal). Desta discussão, fica claro que o parâmetro  $a$  deve ser uma função da temperatura, e a partir daí tanto o equilíbrio de fases como o cálculo de propriedades termodinâmicas podem fornecer resultados mais próximos da condição real.

Com base nos fatos acima citados o objetivo deste trabalho é unir os excelentes resultados encontrados com a equação de Sanchez e Cho (1995) a uma CEOS para aplicação em sistemas que contenham misturas complexas, como misturas polímero-solvente, polímero-polímero e misturas de óleos. Desta maneira, baseados nos fundamentos fenomenológicos de Sanchez e Cho, levantar uma expressão para  $a(T)$  e  $b$  que não dependa de parâmetros críticos, permitindo sua aplicação para substâncias diferenciadas, e que gere bons resultados na predição do equilíbrio de fases e outras propriedades.

## 1.2 Estrutura do Trabalho

Neste Capítulo foi apresentada a motivação e os objetivos do presente trabalho.

Para a contextualização dos desenvolvimentos a serem realizados, no Capítulo 2 é apresentada uma ampla revisão sobre os desenvolvimentos de equações de estado (*equations of state - EOS*), modelos de energia livre de Gibbs em excesso ( $G^E$ ) e regras de mistura. Ainda, é apresentada a metodologia computacional para implementação dos modelos termodinâmicos utilizados.

Uma vez mostrados os modelos mais conhecidos para cálculos termodinâmicos de misturas simples e complexas, o desenvolvimento de uma nova CEOS é apresentado no Capítulo 3 juntamente com análises de consistência termodinâmica da função desenvolvida.

No Capítulo 4, a aplicação da equação proposta é feita para substâncias puras, misturas de solventes, polímero-solvente, sistemas envolvendo biodiesel e óleos vegetais. Os resultados são apresentados e discutidos.

Por fim, no Capítulo 5 estão apresentadas as conclusões obtidas até o momento e as alternativas para melhorar ainda mais o desempenho da equação proposta.

## Capítulo 2

# Equações de Estado, Modelos de $G^E$ e Regras de Mistura

*Neste capítulo são apresentados os principais modelos termodinâmicos para o cálculo de propriedades e equilíbrio de fases, principalmente o equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido. As descrições aqui presentes não foram organizadas em ordem cronológica ou de importância, mas sim de maneira a facilitar a leitura e o entendimento. Também, não se teve a intenção de cobrir toda a gama de equações de estado, modelos de  $G^E$  e regras de mistura disponíveis, nem eleger as mais importantes, mas apresentar as mais relevantes e relacionadas com o trabalho desenvolvido.*

## 2.1 Equações de Estado para Substâncias Puras

### Equações Cúbicas

Apesar da grande quantidade de equações disponíveis, as equações cúbicas de estado são, ainda, as mais utilizadas para predições de equilíbrio e cálculo de propriedades em aplicações de engenharia como projeto, simulação e otimização de processos. Dentre as suas vantagens, podemos citar (VALDERRAMA, 2003):

- facilidade nos cálculos, sendo as equações de ordem 3 com relação ao volume;
- no limite de pressão  $P \rightarrow \infty, v \rightarrow b$ ;

- sua aplicação pode ser facilmente estendida para misturas, com uso de uma regra de mistura adequada;
- seu formato é adequado para a aplicação junto com regras de mistura baseadas em modelos de energia livre de Gibbs de excesso ( $G^E$ ).

van der Waals, em 1873, propôs a primeira equação capaz de representar a coexistência de líquido e vapor. Sua CEOS é baseada na contribuição de duas forças moleculares: a primeira repulsiva, devido ao tamanho das moléculas; e a segunda atrativa, relacionada com a interação entre uma molécula e outra. Estas contribuições podem ser facilmente visualizadas na expressão original da equação de **vdW** explícita na pressão:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.1)$$

onde ambos os parâmetros  $a$  e  $b$  são determinados através das propriedades críticas das substâncias analisadas.

Até a década de 40, muitas modificações baseadas na equação de vdW foram apresentadas. Em 1949, Redlich e Kwong apresentaram sua proposta. Na nova equação, chamada de equação **RK**, o termo atrativo passou a ter dependência com a temperatura enquanto a contribuição do parâmetro de co-volume,  $b$ , permaneceu inalterada:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (2.2)$$

onde

$$a = a_c \sqrt{T_c/T} \quad \text{e} \quad a_c = \Psi \frac{R^2 T_c}{P_c} \quad (2.3)$$

Embora esta correlação tenha representado um grande avanço no desenvolvimento das equações cúbicas, predições de pressão de vapor de substâncias puras continuaram apresentando desvios consideráveis quando comparadas a dados experimentais.

Para adequar a resposta das CEOS para o cálculo da pressão de saturação, ficou entendido que a forma do termo atrativo  $a$  deveria estar atrelada a uma representação adequada da pressão de vapor do componente puro. Com este objetivo **Wilson**, em 1966, propôs uma dependência linear de  $a$  com a temperatura reduzida, estimando uma constante  $m$  através da inclinação de curvas de pressão de vapor no ponto crítico,

obtendo:

$$a(T) = a_c (1 + m (1 - T/T_c)) \quad (2.4)$$

e

$$m = 0,57 + 1,62\omega \quad (2.5)$$

Soave, em 1972, apresentou a equação **SRK**. Seguindo a linha de Wilson, sugeriu uma adaptação ao termo  $a(T)$  proposto na equação RK, baseado em dados experimentais de pressão de saturação, observados em curvas de  $\sqrt{a/a_c}$  versus  $\sqrt{T/T_c}$ :

$$a(T) = a_c \alpha(T_r, \omega) = a_c \left(1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c}\right)\right)^2 \quad (2.6)$$

onde os coeficientes de  $m$  foram determinados com dados gerados diretamente da definição de fator acêntrico:

$$m = m_{SRK} = 0,480 + 1,574\omega - 0,175\omega^2 \quad (2.7)$$

Em 1976, Peng e Robinson apresentaram uma nova equação. Tomando como base o método de Soave para o termo atrativo e observando as deficiências da equação RK, geraram uma das equações cúbicas mais utilizadas hoje em dia, a equação de Peng-Robinson (PR). A equação **PR** é escrita como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.8)$$

com  $a(T)$  dado pela Equação 2.6, porém usando uma expressão diferente para  $m$ :

$$m = m_{PR} = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.9)$$

estimado diretamente de dados experimentais de pressão de vapor até o limite do ponto crítico. Segundo os autores, as modificações permitiram uma melhor estimativa do volume molar das substâncias puras e uma melhor representação do equilíbrio líquido-vapor para muitas misturas.

As duas últimas equações, PR e SRK, são as preferidas para uso em simulações e cálculos de equilíbrio. Isto porque ambas possuem as seguintes vantagens: fácil implementação e baixo recurso computacional exigido, são adequadas para sistemas binários e multicomponente, requerem somente propriedades críticas e fator acêntrico

das substâncias. Porém, apesar de apresentar uma grande melhora na predição da pressão de vapor dos componentes puros, o cálculo do volume molar não é tão preciso, sendo sempre superestimado em relação a dados experimentais (WEI; SADUS, 2000).

Com o passar dos anos muitas modificações foram propostas para as equações de PR e SRK. Geralmente, estas modificações seguem uma das três linhas (VALDERRAMA, 2003): i) modificações em  $\alpha(T)$ , para aumentar a precisão nos cálculos de pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor; ii) modificações na dependência do volume na contribuição atrativa, gerando o conceito de translação de volume; ou iii) a inserção de um terceiro parâmetro dependente das propriedades das substâncias, que constituem o grupo das “equações de estado a três parâmetros”.

### Modificações em $\alpha(T_r)$

Principalmente com o intuito de melhorar a resposta das CEOS na predição de pressão de vapor e equilíbrio de fases, muitos pesquisadores se dedicaram a aprimorar a forma de cálculo da variável  $\alpha(T_r)$  do termo atrativo. O mais popular, apresentado por Soave (1972), apresenta a seguinte forma:

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (2.10)$$

onde  $m$  é específico de cada substância, calculado pela Equação 2.7.

Dezenas de outras modificações foram propostas, com um maior ou menor grau de complexidade. Boston e Mathias (1980) propuseram uma equação generalizada de acordo com a faixa de temperatura, sendo  $\alpha(T_r)$  dada pela expressão

$$\alpha(T_r) = \exp \left[ c \left( 1 - T_r^d \right) \right] \quad (2.11)$$

quando  $T_r > 1$ , e dada pela expressão de Soave (Equação 2.10) quando  $T_r \leq 1$ . Os parâmetros  $c$  e  $d$  estão correlacionados com  $m$  (Equação 2.7) através de

$$d = 1 + \left( \frac{m}{2} \right), \quad c = \frac{m}{d} \quad (2.12)$$

Outra correlação bastante utilizada foi desenvolvida por Mathias e Copeman (1983):

$$T_r \leq 1 \quad \alpha(T_r) = \left[ 1 + c_1 \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) + c_2 \left( 1 - \sqrt{T_r} \right)^2 + c_3 \left( 1 - \sqrt{T_r} \right)^3 \right]^2 \quad (2.13)$$

$$T_r \geq 1 \quad \alpha(T_r) = \left[ 1 + c_1 \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (2.14)$$

onde  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  são parâmetros diferentes para cada substância determinados a partir de dados experimentais de pressão de vapor.

Twu et al. (1991) propuseram a seguinte expressão genérica para  $\alpha(T_r)$ :

$$\alpha(T_r) = T_r^{N(M-1)} \exp \left[ L \left( 1 - T_r^{NM} \right) \right] \quad (2.15)$$

onde os parâmetros L, M e N são exclusivos de cada substância e determinados pelo ajuste a dados experimentais de pressão de vapor. Expressando a função  $\alpha$  acima para diferentes componentes em função do fator acêntrico, chega-se a uma reta:

$$\alpha(T) = \alpha^{(0)} + \omega \left( \alpha^{(1)} - \alpha^{(0)} \right) \quad (2.16)$$

e através de uma regressão e da Equação 2.15 são determinados os parâmetros  $L_{\text{genérico}}$ ,  $M_{\text{genérico}}$  e  $N_{\text{genérico}}$ . Valores destes parâmetros nas condições de  $T_r \leq 1$  e  $T_r > 1$  para as equações de PR e SRK podem ser encontradas em Twu et al. (1995a) e Twu et al. (1995b).

### **Equações com translação de volume**

O conceito de translação de volume, introduzido por Martin (1979), foi incorporado às CEOS com o objetivo de melhorar os cálculos de volume molar sem alterar a performance da equação com relação à predição de equilíbrio líquido-vapor. O método consiste na utilização de um volume corrigido  $V^* = V + t$ , onde  $t$  é um pequeno fator de correção dependente da substância (VALDERRAMA, 2003).

Em Magoulas e Tassios (1990), foi introduzido o termo de translação às equações de vdW e PR. Segundo os autores, estimativas de pressão de vapor, volume molar e entalpia de vaporização puderam ser melhoradas com a nova equação. Para misturas de alcanos até C20 os desvios médios ficam na ordem de 3%. A adaptação da equação de PR, chamada **t-mPR**, possui a expressão:

$$P = \frac{RT}{V + t - b} - \frac{a}{(V + t)(V + t + b) + b(V + t - b)} \quad (2.17)$$

onde  $t$  é o parâmetro de translação calculado em função de valores experimentais de volume na temperatura reduzida  $T_r = 0,7$ , ou a partir de relações generalizadas (MAGOULAS; TASSIOS, 1990).

Os termos  $a$  e  $b$  são determinados em função de constantes críticas pelas mesmas expressões utilizadas pela PR original:

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.18)$$

porém, com a seguinte dependência com  $T$ :

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r)]^2 \quad (2.19)$$

onde  $m$  é função do fator acêntrico:

$$m = 0,384401 + 1,52276\omega - 0,21380\omega^2 + 0,03461\omega^3 - 0,00197\omega^4 \quad (2.20)$$

Também utilizando a equação de PR, Tsai e Chen (1998) propuseram algumas mudanças em t-mPR, gerando a chamada equação **VTPR**. A relação PVT e os termos atrativo e de co-volume são descritos conforme as Equações 2.17 e 2.18 onde  $t$  é o parâmetro de translação de volume calculado em função de valor experimental:

$$V_{exp} = V_{EOS} + t \quad (2.21)$$

Tsai e Chen concluíram que em temperaturas reduzidas menores que 0,8 um valor de  $t$  constante é suficiente para melhorar a predição do volume molar de líquidos saturados. Porém, em altas  $T_r$ ,  $t$  deve ser dependente da temperatura. Se não houver dados experimentais de volume ou massa específica, pode-se utilizar a correlação:

$$t = \frac{RT_c}{P_c} \left[ k_1 + k_2 (1 - T_r^{2/3}) + k_3 (1 - T_r^{2/3})^2 \right] \quad (2.22)$$

com

$$k_1 = 0,00185 + 0,00438\omega + 0,36322\omega^2 - 0,90831\omega^3 + 0,55885\omega^4 \quad (2.23)$$

e

$$k_2 = -0,00542 - 0,51112k_3 + 0,04533k_3^2 + 0,07447k_3^3 - 0,03831k_3^4 \quad (2.24)$$

Quando utilizada em misturas, a equação VTPR requer uma regra de mistura extra para o fator  $t$ . Em Tsai e Chen (1998), foi sugerido  $t = \sum_i x_i t_i$ .

Para o termo atrativo  $a$ , foi desenvolvida uma nova dependência com a temperatura, através da variável  $\alpha(T_r)$ :

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r) + n(1 - T_r)(0,7 - T_r)]^2 \quad (2.25)$$

com  $m$  função do fator acêntrico:

$$m = 0,20473 + 0,83548\omega - 0,18470\omega^2 + 0,16675\omega^3 - 0,09881\omega^4 \quad (2.26)$$

Assim, a equação VTPR possui dois parâmetros de ajuste, que são  $n$  e  $k_3$ . No artigo original de Tsai e Chen, estes parâmetros estão disponíveis para 130 substâncias. Ainda segundo os autores, com a equação VTPR encontrou-se um desvio médio na predição de pressão de vapor e volume molar de líquidos saturados na ordem de 1% para misturas binárias, tanto polares quanto apolares.

### Equações de estado a três parâmetros

Sabe-se que as equações cúbicas do tipo vdW fornecem um valor fixo para o fator de compressibilidade crítico  $Z_c$  para todas as substâncias (ver Tabela 1.1). Com o intuito de sanar esta deficiência, foi sugerido que o valor fixo de  $Z_c$  fosse substituído por um parâmetro ajustável dependente de cada substância (VALDERRAMA, 2003). Geralmente, este ajuste é realizado através da inserção de um parâmetro adicional à equação de estado.

Levantada ainda no século XIX e aparentemente promissora, a idéia não ganhou muita popularidade devido à maior simplicidade de outros tipos de equação. Uma das equações a três parâmetros mais conhecidas foi desenvolvida por Patel e Teja (1982) e generalizada por Valderrama (1990). Esta equação, chamada de equação **PTV**, dependente do fator acêntrico  $\omega$  e do fator de compressibilidade crítico  $Z_c$ :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)} \quad (2.27)$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \alpha(T_r) \quad \Omega_a = 0,66121 - 0,761057 Z_c \quad (2.28)$$

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + F \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (2.29)$$

$$F = 0,46283 + 3,58230\omega Z_c + 8,19417(\omega Z_c)^2 \quad (2.30)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_b = 0,02207 - 0,20868Z_c \quad (2.31)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad \Omega_c = 0,57765 - 1,87080Z_c \quad (2.32)$$

De acordo com Valderrama (2003), a equação PTV apresenta bons resultados na predição de equilíbrio líquido-vapor de sistemas que contém  $\text{CO}_2$ .

### Teoria de Esferas Rígidas

Outra maneira de modificar as CEOS do tipo vdW é através da adaptação do termo repulsivo com a introdução do conceito de esferas rígidas (WEI; SADUS, 2000).

Uma das equações mais utilizadas é a de **Carnahan-Starling** (CARNAHAN; STARLING, 1969), escrita na forma:

$$P = \frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{v(1 - \eta)^3} \quad (2.33)$$

onde:

$$\eta = \frac{b}{4v} \quad (2.34)$$

Mais tarde, Carnahan e Starling (1972) introduziram a expressão do termo repulsivo na equação de vdW e RK substituindo o termo original, a fim de aumentar sua precisão. A equação **CSvdW** tem a forma:

$$P = \frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{v(1 - \eta)^3} - \frac{a}{v^2} \quad (2.35)$$

sendo os parâmetros  $a$  e  $b$ , como segue:

$$a = 0,4963 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0,18727 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.36)$$

Similarmente, a equação de Carnahan-Starling-Redlich-Kwong, **CSRK**, consiste da soma entre a equação de Carnahan-Starling como termo repulsivo e a parcela atrativa

da equação de RK (ZHONG; MASUOKA, 1997):

$$P = \frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{v(1 - \eta)^3} - \frac{a}{v(v + b)} \quad (2.37)$$

$$a = 0,461883 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c T^{0,5}} \quad b = 0,105000 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.38)$$

Os resultados mostrados por Carnahan e Starling (1972) apontaram uma melhor predição de volumes molares de hidrocarbonetos e equilíbrio de fases em condições supercríticas com a equação CSRK.

## Teoria SAFT

Baseados na teoria SAFT, *Statistical Associating Fluid Theory*, Chapman et al. (1990) propuseram uma equação de estado expressa diretamente em termos da energia livre de Helmholtz molar residual ( $a^r = a - a^{GI}$ ), segundo a expressão:

$$a^r = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (2.39)$$

sendo  $a^{assoc}$  a contribuição de interações entre sítios específicos, como por exemplo pontes de hidrogênio,  $a^{seg}$  as interações entre segmentos ou moléculas e  $a^{chain}$  a contribuição pelas ligações covalentes entre os segmentos. A energia de Helmholtz de segmentos  $a^{seg}$  é calculada por:

$$a^{seg} = a_0^{seg} \sum_i x_i m_i \quad (2.40)$$

onde  $x_i$  e  $m_i$  são a fração molar do componente  $i$  e o número de segmentos em uma cadeia ou molécula  $i$ , respectivamente, e  $a_0^{seg}$  conta com a contribuição de esfera rígida e dispersiva:

$$a_0^{seg} = a_0^{hs} + a_0^{disp} \quad (2.41)$$

Para uma descrição detalhada de cada termo, ver o trabalho de Chapman et al. (1990).

Depois da equação SAFT, muitas modificações foram propostas, entre elas: *Square-Well SAFT* (SW-SAFT) por (BANASZAK et al., 1993), *Lennard-Jones SAFT* (LJ-SAFT) por (BANASZAK et al., 1994), *Simplified SAFT* (SSAFT) por (FU; SANDLER, 1995) e *Perturbed-chain SAFT* (PC-SAFT). Esta última, proposta por Gross e Sadowski (2001),

toma como referência um fluido de cadeia rígida cuja molécula é formada por segmentos esféricos e não uma molécula esférica como no modelo SAFT original. Esta variação da equação SAFT teve seu uso amplamente difundido tanto no meio acadêmico quanto industrial, sendo bastante aplicada para sistemas poliméricos. Sua expressão é escrita na forma da energia livre de Helmholtz residual reduzida, representada por:

$$\tilde{a}^r = \frac{A^r}{NkT} \quad (2.42)$$

onde  $N$  é o número total de moléculas,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\tilde{a}^r$  conta com duas contribuições:

$$\tilde{a}^r = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (2.43)$$

a primeira referente a cadeias rígidas (*hard chain*) e a segunda à contribuição dispersiva.

A energia referente à contribuição de cadeias rígidas é expressa via:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (2.44)$$

onde  $\bar{m}$  é o número médio de segmentos na mistura calculado por:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.45)$$

A referência de esferas rígidas fornece contribuição para a energia livre de Helmholtz  $\tilde{a}^{hs}$  conforme a expressão:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (2.46)$$

e a função radial de distribuição é descrita por:

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (2.47)$$

onde  $\zeta_n$  pode ser generalizada da seguinte forma:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (2.48)$$

e o diâmetro de segmento  $d_i$  é uma função da temperatura:

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp\left(-3\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.49)$$

A contribuição dispersiva é dada por:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\epsilon\sigma^3} - \pi\rho\bar{m}C_1 I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \quad (2.50)$$

sendo  $\eta$  definido como um fator de empacotamento e igual a  $\zeta_3$  e  $C_1$  como expressão de compressibilidade dado por:

$$C_1 = \left( 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right) \quad (2.51)$$

As abreviações  $\overline{m^2\epsilon\sigma^3}$  e  $\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3}$  são expressas via:

$$\overline{m^2\epsilon\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.52)$$

$$\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.53)$$

e as integrais  $I_1(\eta, \bar{m})$  e  $I_2(\eta, \bar{m})$  são substituídas por séries de potência em função da densidade:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})\eta^i \quad (2.54)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})\eta^i \quad (2.55)$$

dependentes dos coeficientes  $a_i$  e  $b_i$  calculados em função do comprimento da cadeia molecular:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (2.56)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (2.57)$$

e das constantes universais  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  e  $b_{2i}$  conforme a Tabela 2.1:

A equação PC-SAFT é função de três parâmetros para cada substância pura, que são:  $m$  o número de segmentos que formam cada molécula,  $\sigma$  o diâmetro de segmento e  $\epsilon/k$ , seu parâmetro de energia. Em Gross e Sadowski (2001) estes parâmetros foram estimados com dados de equilíbrio líquido-vapor e de comportamento PVT para 78 substâncias.

**Tabela 2.1:** Constantes universais  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  e  $b_{2i}$  do modelo PC-SAFT.

i	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
0	0,9105631445	-0,3084016918	-0,0906148351	0,2740946941	-0,5755498075	0,0976883116
1	0,6361281449	0,1860531159	0,4527842806	2,2382791861	0,6995095521	-0,2557574982
2	2,6861347891	-2,5030047259	0,5962700728	-4,0025849485	3,8925673390	-9,1558561530
3	-26,547362491	21,419793629	-1,7241829131	-21003576815	-17,215471648	20,642075974
4	97,759208784	-65,255885330	-4,1302112531	26,855641363	192,67226447	-38,804430052
5	-159,59154087	83,318680481	13,776631870	206,55133841	-161,82646165	93,626774077
6	91,297774084	-33,746922930	-8,6728470368	-355,60235612	-165,20769346	-29,666905585

Quando a equação PC-SAFT é aplicada para misturas, estes parâmetros também precisam ser estimados para a mistura. Através da Equação 2.45 calcula-se  $\bar{m}$ , e os demais, por regras de combinação convencionais:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.58)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.59)$$

sendo  $k_{ij}$  um parâmetro de interação binária.

Mais tarde, Tihic et al. (2008) apresentaram a equação PC-SAFT simplificada. Nesta equação, os termos  $g_{ii}^{hs}$  e  $\tilde{a}^{hs}$  são descritos por expressões mais simples:

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3} \quad (2.60)$$

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (2.61)$$

Além desta simplificação, os autores sugerem que cada molécula seja dividida em segmentos correspondentes a grupos funcionais, conforme o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani, para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Tihic et al. escolheram este método por ele considerar interações de grupos em dois níveis, de primeira e segunda ordens: FOG (*First order group*) e SOG (*Second order group*).

Os parâmetros básicos da PC-SAFT simplificada passam a ser  $m$ ,  $m\sigma^3$  e  $m\epsilon/k$  por grupo, que são associados para sua obtenção para as moléculas:

$$m_{\text{molécula}} = \sum_i (n_i m_i)_{FOG} + \sum_j (n_j m_j)_{SOG} \quad (2.62)$$

$$(m\sigma^3)_{\text{molécula}} = \sum_i (n_i m_i \sigma_i^3)_{FOG} + \sum_j (n_j m_j \sigma_j^3)_{SOG} \quad (2.63)$$

$$(m\epsilon/k)_{\text{molécula}} = \sum_i (n_i m_i \epsilon_i/k)_{FOG} + \sum_j (n_j m_j \epsilon_j/k)_{SOG} \quad (2.64)$$

onde  $n_i$  é o número de grupos de primeira ordem do tipo  $i$  e  $n_j$  é o número de grupos de segunda ordem do tipo  $j$ . Em Tihic et al. (2008)  $m$ ,  $m\sigma^3$  e  $m\epsilon/k$  foram estimados para os grupos de primeira e segunda ordens com base em dados de equilíbrio de fase e densidade de líquidos.

### Equações para polímeros líquidos

Provavelmente, uma das equações de estado mais utilizadas para a representação da relação PVT de polímeros líquidos seja a equação de Tait (RODGERS, 1993). Esta equação, totalmente empírica, foi proposta em 1888 sendo mais propriamente um modelo isotérmico de compressibilidade do que uma equação de estado. A equação de Tait segue a forma:

$$V(P, T) = V(0, T) \left[ 1 - C \ln \left( 1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad (2.65)$$

onde  $C$ , segundo Rodgers (1993), é uma constante universal igual a 0,0894 e o parâmetro  $B(T)$  é escrito via:

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T) \quad (2.66)$$

A isoterma na condição de pressão igual a zero (ou pressão suficientemente baixa) é dada por:

$$V(0, T) = V_0 \exp(\alpha T) \quad (2.67)$$

sendo  $\alpha$  o coeficiente de expansão térmica. Como visto, a equação de Tait é dependente de quatro parâmetros ( $V_0$ ,  $\alpha$ ,  $B_0$  e  $B_1$ ) para representar dados experimentais de relação PVT. Em alguns casos, as Equações 2.66 e 2.67 não são totalmente adequadas, sendo substituídas por:

$$B(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (2.68)$$

$$V(0, T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (2.69)$$

No trabalho de Rodgers (1993) são disponibilizados os parâmetros da equação de Tait para 56 polímeros.

Muitas modificações foram realizadas sobre a equação de Tait, pelo fato de levar a valores negativos de volume em pressões suficientemente altas. Com estas adaptações o objetivo foi de fornecer valores de volume que se aproximem assintoticamente a um valor limite em pressões infinitas.

Sanchez e Cho (1995) propuseram uma equação de estado empírico-teórica baseada na observação fenomenológica do princípio de superposição temperatura-pressão. Mostrando que a resposta à compressão de polímeros segue um princípio de superposição e que a massa específica e o logaritmo do módulo *bulk* são funções lineares da temperatura, Sanchez e Cho (1995) propuseram sua equação de estado empírico-teórica chamada de *Universal Padé*:

$$\frac{V}{V_0} \equiv \frac{\tilde{\rho}_0}{\rho} = \tilde{V}(1 - \tilde{T}) = \exp \left\{ \frac{\omega}{(1 - \omega)B_1} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{B_1 P}{\omega B_0} \right)^{1-\omega} \right] \right\} \quad (2.70)$$

onde

$$B_0 = P^* \exp \left[ -9\tilde{T} \right] \quad (2.71)$$

$\tilde{P} \equiv P/P^*$ ,  $\tilde{T} \equiv T/T^*$  e  $\tilde{\rho} \equiv \rho/\rho^*$  são a pressão, temperatura e massa específica reduzidas,  $B_1 = 10,7$  é uma constante universal e independente da temperatura e  $\omega = 0,9$ . A equação *Universal Padé* apresenta resultados de predição de volume molar com precisão similar a de dados experimentais para amplas faixas de temperatura e pressão. Três parâmetros característicos são utilizados para as predições:  $\rho^*$ ,  $T^*$  e  $P^*$ . Estes parâmetros foram determinados no trabalho de Sanchez e Cho para 61 polímeros diferentes com base em dados experimentais. Mais detalhes sobre o princípio de superposição temperatura-pressão e a equação de estado de Sanchez e Cho (1995) são encontrados na Seção 3.1.

Apesar dos excelentes resultados fornecidos pela *Universal Padé*, sua utilização é restrita a sistemas que envolvem polímeros puros fundidos. Não é possível a realização de cálculos de equilíbrio de fases nem de propriedades termodinâmicas de misturas, seja polímero-solvente ou polímero-polímero. Por isso, esta equação tem sua aplicabilidade restrita, não sendo utilizada para cálculo de sistemas de separação ou síntese de polímeros, muito comuns em aplicações de engenharia.

## 2.2 Modelos de $G^E$

Uma solução ideal pode ser definida, de uma forma simplista, como: uma solução onde as substâncias que a compõe comportam-se como se estivessem puras. Matematicamente, a solução ideal é descrita com inspiração na definição de potencial químico para uma mistura de gases ideais:

$$\mu_i^{GI} \equiv \bar{G}_i^{GI} = G_i^{GI} + RT \ln y_i \quad (2.72)$$

onde  $G_i^{GI}$  e  $\bar{G}_i^{GI}$  são a energia livre de Gibbs do componente  $i$  puro e a energia livre de Gibbs parcial molar do componente  $i$ , ambas na condição de gás ideal. A extensão natural desta expressão para uma solução ideal gera a seguinte expressão:

$$\mu_i^{ID} \equiv \bar{G}_i^{ID} = G_i + RT \ln x_i \quad (2.73)$$

onde o sobrescrito  $ID$  indica uma propriedade de solução ideal e  $G_i$  corresponde a energia livre de Gibbs do componente  $i$  puro nas condições de temperatura e pressão da solução.

Partindo da definição de fugacidade de uma espécie pura  $i$ :

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (2.74)$$

e de fugacidade de uma espécie  $i$  em solução:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.75)$$

onde  $\Gamma_i(T)$  é uma constante de integração, obtem-se uma relação geral através da subtração das expressões acima:

$$\mu_i = G_i + RT \ln(\hat{f}_i/f_i) \quad (2.76)$$

que para o caso de uma solução ideal é escrita por:

$$\mu_i^{ID} = \bar{G}_i^{ID} = G_i + RT \ln(\hat{f}_i^{ID}/f_i) \quad (2.77)$$

Comparando a Equação 2.73 com a Equação 2.77, tem-se:

$$\hat{f}_i^{ID} = x_i f_i \quad (2.78)$$

Outra definição importante é a de coeficiente de fugacidade:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{ID}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.79)$$

que é a razão entre a fugacidade da substância  $i$  em uma solução real e a fugacidade desta substância em uma solução ideal. Em outras palavras, o coeficiente de fugacidade mede a não-idealidade do comportamento de substâncias em fase líquida, sendo  $\gamma = 1$  para o caso de solução ideal. Em função da sua definição, o coeficiente de atividade está relacionado com a energia livre de Gibbs parcial molar de excesso, da seguinte forma:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ID} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = RT \ln \gamma_i \quad (2.80)$$

Funções de excesso são propriedades termodinâmicas de soluções reais quando comparadas a soluções ideais nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Por exemplo, para a energia livre de Gibbs de excesso:

$$G^E = G - G^{ID} \quad (2.81)$$

onde  $G$  é a energia livre de Gibbs de uma solução real e  $G^E$  é a energia livre de Gibbs de excesso. Similarmente, podem ser definidas as expressões para outras propriedades de excesso como  $H^E$ ,  $A^E$ ,  $U^E$ ,  $S^E$  e  $V^E$ . Partindo da definição, pode-se presumir que as propriedades de excesso de misturas ideais são iguais a zero. Uma vez que uma substância pura é uma solução ideal, naturalmente as propriedades de excesso também tendem a zero quando tende-se a uma substância pura.

Para cálculo de equilíbrio entre líquidos, geralmente modelos de  $G^E$  são utilizados para estimar a fugacidade das espécies envolvidas partindo da relação:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.82)$$

onde  $\bar{G}_i^E$  é obtida como segue:

$$\bar{G}_i^E = \left( \frac{\partial n_T G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.83)$$

sendo  $n_i$  é o número de mols do componente  $i$  e  $n_T$  o número total de mols do sistema.

Em uma dada temperatura, a energia livre de Gibbs de excesso,  $G^E$ , de uma mistura depende da sua composição, e em menor grau da sua pressão. As primeiras

tentativas de correlacionar dados experimentais de  $G^E$  consistiram simplesmente de ajustes polinomiais baseados na composição da mistura. O modelo de Margules a uma constante foi o pioneiro.

Considerando uma mistura binária, qualquer expressão para  $G^E$  deve obedecer as duas condições de contorno:

$$x_1 = 0 \quad \longrightarrow \quad G^E = 0 \quad (2.84)$$

$$x_2 = 0 \quad \longrightarrow \quad G^E = 0 \quad (2.85)$$

A expressão mais simples que obedece as condições de contorno acima apresentadas é:

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (2.86)$$

onde  $A$  é uma constante empírica com unidades de energia, característica dos componentes 1 e 2 e depende exclusivamente da temperatura.

Com base na Equação 2.82, são derivadas as expressões dos coeficientes de atividade para a mistura binária:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (2.87)$$

Este modelo é conhecido como **modelo de Margules a uma constante** e funciona razoavelmente bem para misturas com moléculas semelhantes tanto no tamanho como na natureza química (PRAUSNITZ, 1969). Alguns aspectos interessantes deste modelo merecem comentário. O primeiro é que, por se tratar de uma expressão simétrica na composição (Equação 2.86), a resposta para os coeficientes de atividade também será simétrica, como se as curvas fossem rebatidas em um espelho. Por esse motivo, quando moléculas muito diferentes compõe a mistura este modelo pode levar a grandes erros. Outro ponto importante, é o parâmetro  $A$ . Como o modelo é dependente de apenas um parâmetro, este deve conter informações dos dois componentes da mistura, mais precisamente da energia de interação destas substâncias em solução. Geralmente, sua determinação é empírica, com base em dados experimentais previamente disponíveis da mistura a ser estudada.

Na tentativa de aprimoramento na estimativa de  $G^E$  e coeficientes de atividade, suprimindo as deficiências do modelo de Margules a uma constante, foi proposta uma segunda equação para  $G^E$  baseada na expansão de Redlich-Kister truncada após o segundo termo:

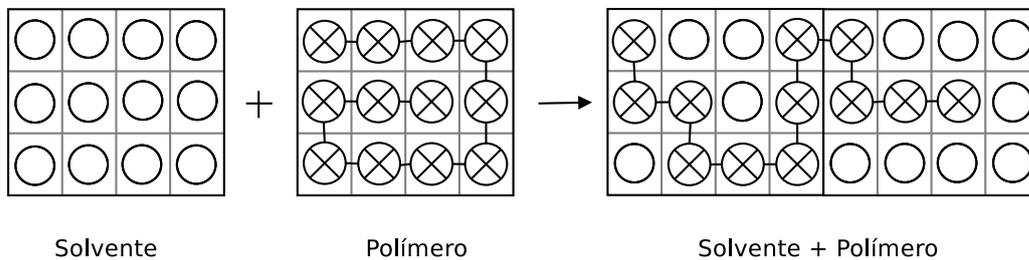
$$G^E = x_1x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \tag{2.88}$$

e os coeficientes de atividade expressos por:

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2 + \beta_1 x_2^3 \quad RT \ln \gamma_2 = \alpha_2 x_1^2 + \beta_2 x_1^3 \tag{2.89}$$

com  $\alpha_i = A + 3(-1)^{i+1}B$  e  $\beta_i = 4(-1)^i B$  a serem determinados para cada mistura. Este modelo não mais gera respostas simétricas para os coeficientes de atividade e é conhecido como o **modelo de Margules a duas constantes**.

A Teoria de Rede (*Lattice Theory*) considera que o líquido se comporta como um sólido cristalino, onde suas moléculas permanecem paradas, apenas vibrando em posições praticamente fixas como se dispostas em uma rede. A sua principal aplicação se dá em misturas altamente assimétricas, como é o caso de soluções polímero-solvente, onde os componentes diferem bastante no tamanho molecular. Segundo **Flory e Huggins** (FLORY, 1942; HUGGINS, 1942), que separadamente desenvolveram seu modelo, uma molécula de polímero é composta por  $m$  segmentos e cada segmento apresenta um volume similar ao de uma molécula de solvente. Cada segmento de polímero ocupa um lugar na rede com seu vizinho ocupando o lugar adjacente. Ao mesmo tempo, cada molécula de solvente também ocupa seu espaço no retículo. Uma representação desta estrutura pode ser vista na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Representação esquemática de uma mistura polímero-solvente em um retículo conforme a Teoria de Rede (*Lattice Theory*).

Considerando que uma mistura tenha  $n_1$  mols de solvente e  $n_2$  mols de polímero,

as frações volumétricas de cada substância são descritas por:

$$\Phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + mn_2} \quad e \quad \Phi_2 = \frac{mn_2}{n_1 + mn_2} \quad (2.90)$$

e sabendo que

$$G^E = H^E - TS^E. \quad (2.91)$$

Flory e Huggins apresentaram as seguintes expressões para a entalpia e entropia de excesso:

$$H^E = \chi RT (x_1 + mx_2) \Phi_1 \Phi_2 \quad (2.92)$$

$$S^E = -R \left( x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \right) \quad (2.93)$$

onde  $\chi$  é o chamado parâmetro de interação de Flory.

Substituindo as Equações 2.92 e 2.93 na Equação 2.91, obtém-se a expressão para a energia livre de Gibbs de excesso:

$$\frac{G^E}{RT} = \chi (x_1 + mx_2) \Phi_1 \Phi_2 + \left[ x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \right] \quad (2.94)$$

que aplicada à Equação 2.82 gera as equações dos coeficientes de atividade para o solvente (1) e polímero (2):

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \phi_2 \left( 1 - \frac{1}{m} \right) + \chi \phi_2^2 \quad (2.95)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} - \phi_1 (m - 1) + m\chi \phi_1^2 \quad (2.96)$$

Para a utilização do modelo de Flory-Huggins, é necessário o conhecimento prévio do parâmetro de interação  $\chi$  para o par polímero-solvente em questão. Este parâmetro pode ser considerado independente da temperatura e é estimado de dados experimentais.

Por considerar que a mistura se comporta de uma maneira randômica, isto é, sem interações preferenciais entre as moléculas, os modelos de Margules têm seu uso restrito a misturas compostas por elementos semelhantes quanto ao tamanho, estrutura e natureza química. Para escapar desta limitação e ao mesmo tempo melhorar a capacidade preditiva, outros modelos tomam por princípio o conceito de **composições**

**locais.** De acordo com este conceito, as interações dentro de uma solução não são aleatórias, mas sim dependentes do tamanho das moléculas e de sua energia. Desta forma, em um nível microscópico são geradas flutuações na composição da mistura, isto é, determinados pontos da solução possuem composição diferente da composição global do sistema. O primeiro modelo construído baseado neste princípio foi o modelo de Wilson (WILSON, 1964). Quatro anos depois, Renon e Prausnitz apresentaram o modelo NRTL e em 1975, Abrams e Prausnitz derivaram o modelo UNIQUAC.

Para uma mistura multicomponente, **Wilson** propôs a seguinte expressão para a energia livre de Gibbs de excesso:

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right] \quad (2.97)$$

onde

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{V_j}{V_i} \exp - \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT}; \quad \Lambda_{ji} \equiv \frac{V_i}{V_j} \exp - \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})}{RT} \quad (2.98)$$

são os parâmetros de ajuste do modelo de Wilson, relacionados ao volume molar de cada componente puro,  $V$ , e com a energia de interação entre as moléculas,  $\lambda$ .

A expressão generalizada, para uma mistura multicomponente, do coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_k = - \ln \left[ \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right] + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (2.99)$$

Embora tenha sido um importante avanço no desenvolvimento de modelos de  $G^E$ , o modelo de Wilson não é capaz de prever imiscibilidade entre dois líquidos.

O modelo **NRTL**, sigla para *Non-Random Two-Liquid*, desenvolvido por (RENON; PRAUSNITZ, 1968), ao contrário do modelo de Wilson, permite o cálculo de equilíbrio entre duas fases líquidas. Sua equação para  $G^E$  é:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (2.100)$$

onde

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}; \quad (g_{ji} = g_{ij}) \quad (2.101)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}); \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (2.102)$$

sendo  $g_{ij}$  parâmetros ligados à energia de interação entre as moléculas  $i$  e  $j$  e  $\alpha_{ij}$  relacionado ao grau de não-randomicidade da mistura. Por exemplo, se  $\alpha_{ij} = 0$  a mistura é completamente randômica e a Equação 2.100 se reduz ao modelo de Margules (PRAUSNITZ, 1969).

A expressão para o coeficiente de atividade é:

$$\ln\gamma_k = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (2.103)$$

Em meados da década de 70, Abrams e Prausnitz (1975) apresentaram o modelo **UNIQUAC** (*UNI*versal *QU*asi-*C*hemical). Os autores continuaram assumindo o conceito de composições locais, gerando a seguinte expressão para a energia livre de excesso:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} + \frac{G^E(\text{residual})}{RT} \quad (2.104)$$

onde o primeiro termo é responsável pelas diferenças no tamanho e arranjo das moléculas e o segundo pelas discrepâncias energéticas entre elas. Para uma mistura multicomponente, estes termos são descritos por:

$$\frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.105)$$

$$\frac{G^E(\text{residual})}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \quad (2.106)$$

onde  $r_i$  e  $q_i$  são os parâmetros de volume e área superficial da espécie  $i$  e  $\theta_i$  e  $\phi_i$  são respectivamente a fração de área e volume da espécie  $i$ , calculados como segue:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}, \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.107)$$

e

$$\ln\tau_{ij} = - \frac{(u_{ij} - u_{jj})}{RT} \quad (2.108)$$

com  $u_{ij}$  representando a energia de interação entre as moléculas  $i$  e  $j$  e  $z$  o número de coordenação, isto é, o número de moléculas que circundam uma molécula referência. Geralmente, assume-se o valor padrão de 10.

Através da derivação do  $G^E$ , são então obtidas as contribuições combinatorial e residual para o coeficiente de atividade:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln\gamma_i(\text{residual}) \quad (2.109)$$

$$\ln\gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln\frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2}q_i\ln\frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{\theta_i}\sum_j x_j l_j \quad (2.110)$$

$$\ln\gamma_i(\text{residual}) = q_i \left[ 1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ij}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.111)$$

onde  $l_i = (r_i - q_i)z/2 - (r_i - 1)$ .

À primeira vista, o modelo UNIQUAC apresenta uma enorme desvantagem frente aos demais: a dependência de um maior número de parâmetros ( $r_i, q_i, u_{ij}, u_{jj}$ ). Porém, os parâmetros de área superficial e volume podem ser determinados através de informações estruturais das moléculas, restando apenas a determinar os parâmetros energéticos para cada par de componentes. Na prática, os últimos,  $u_{ij}$  e  $u_{jj}$ , são estimados a partir de dados experimentais, enquanto  $r_i$  e  $q_i$  são determinados através da metodologia de contribuição de grupos.

Nos métodos de contribuição de grupo, cada molécula é considerada uma mistura de grupos, e suas propriedades são estimadas com base nas interações dos grupos que a constituem. Assim, no modelo UNIQUAC o termo combinatorial de  $G^E$  é calculado via contribuição de grupos enquanto que termo residual é estimado via dados experimentais.

Baseado na metodologia UNIQUAC, Fredenslund et al. (1975) apresentaram outro método baseado em contribuição de grupos e que é amplamente utilizado até os dias de hoje, o modelo UNIFAC (*UNIQUAC Functional group Activity Coefficients*). No método UNIFAC, não somente o termo combinatorial é estimado via informações moleculares, mas também o termo residual. A expressão do coeficiente de atividade

também é escrita conforme a Equação 2.109 sendo as duas contribuições conforme as equações abaixo:

$$\ln\gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln\frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2}q_i \left( 1 + \ln\frac{\phi_i}{\theta_i} - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.112)$$

com  $\phi_i$  e  $\theta_i$  calculados pela Equação 2.107 e

$$\ln\gamma_i(\text{residual}) = \sum_k v_k^{(i)} \left[ \ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2.113)$$

onde  $v_k^{(i)}$  é o número de vezes que o grupo  $k$  aparece na espécie  $i$ ,  $\Gamma_k^{(i)}$  é a contribuição residual do grupo  $k$  na espécie  $i$  pura e

$$\ln\Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.114)$$

sendo  $\Theta_m$  a fração de área superficial do grupo  $m$  calculada por

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (2.115)$$

com  $X_m$  a fração molar do grupo  $m$  na mistura e

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ \frac{-(u_{mn} - u_{nn})}{kT} \right] = \exp \left[ -\frac{a_{mn}}{T} \right], \quad (2.116)$$

que leva em conta as interações energéticas dos grupos funcionais  $m$  e  $n$  através de  $u_{mn}$  e  $u_{nn}$ . Estes últimos parâmetros também são tabelados, como  $r$  e  $q$ , sendo variáveis de acordo com o par  $m$  e  $n$ . Os parâmetros  $a_{mn}$  e  $a_{nm}$  foram estimados através de regressões utilizando um amplo conjunto de dados de coeficiente de atividade, entalpia de excesso, dados de equilíbrio líquido-vapor, etc. Os valores gerados podem ser utilizados para qualquer mistura binária ou multicomponente, mesmo para aquelas que não foram incluídas na estimativa inicial. Porém, uma limitação logo se faz visível: de acordo com este modelo as interações entre os grupos  $n$  e  $m$  independem da molécula que os contém, por exemplo, considera-se que a interação entre os grupos álcool ( $-OH$ ) e metila ( $-CH_3$ ) possui um único valor, seja numa mistura de etanol com n-pentano, isopropanol com decano, ou 2-octanol com 2,2-4-trimetil pentano (SMITH et al., 2007). O modelo UNIFAC na sua forma original, apresenta desempenho satisfatório no cálculo do equilíbrio líquido-vapor, mas não tão bom quando cálculos de coeficientes de atividade em diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) são necessários, principalmente para sistemas assimétricos.

Alguns anos mais tarde, Weidlich e Gmehling (1987) no primeiro trabalho de uma série de 5 artigos, apresentaram o modelo **UNIFAC modificado**. De acordo com os autores, as modificações propostas geram uma melhora de 73% no cálculo de  $\gamma^\infty$ , 23% na predição de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários e 11% para ternários assim como 70% de melhora na determinação de entalpia de excesso  $H^E$  para misturas binárias e 78% em ternárias. Tanto modificações no termo combinatorial, quanto na dependência do termo energético com a temperatura foram propostas. A nova expressão do termo entrópico é:

$$\ln\gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln\frac{\phi'_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} - \frac{z}{2}q_i \left( 1 + \ln\frac{\phi_i}{\theta_i} - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.117)$$

onde  $\phi'_i = x_i r_i^{3/4} / \sum_j x_j r_j^{3/4}$  e as variáveis  $\phi_i$  e  $\theta_i$  permanecem inalteradas. Adicionalmente, foi introduzida uma nova dependência dos parâmetros de interação com a temperatura:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ -\frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T} \right] \quad (2.118)$$

para melhorar as predições em amplas faixas de temperatura. Gmehling et al. (1993) apresentaram a nova matriz completa de parâmetros para o modelo UNIFAC modificado, incluindo os novos parâmetros  $b_{mn}$  e  $c_{mn}$ , estimada a partir da nova formulação e de um conjunto de dados ampliado, para 45 diferentes grupos ilustrada pela Figura 2.2

Os modelos UNIFAC e UNIFAC modificado são ainda objetos de estudo e continuam muito utilizados para todos os tipos de misturas. Vários trabalhos usam UNIFAC associado a equações de estado através de regras de mistura, estendendo ainda mais sua aplicabilidade. Alguns destes trabalhos são apresentados na Seção 2.3.

Uma outra categoria de modelos de  $G^E$ , baseada em química quântica, foi proposta recentemente por Klamt (1995). Estes modelos são quase totalmente preditivos utilizando somente informações obtidas a partir da química quântica. De uma forma simplista, a metodologia consiste em dois passos:

1. Com base apenas na estrutura química da substância, a técnica COSMO (CONductor-like Screening MOdel) é utilizada para a determinação das cargas aparentes de superfície;
2. Uma vez determinadas as cargas aparentes de superfície, o modelo é capaz

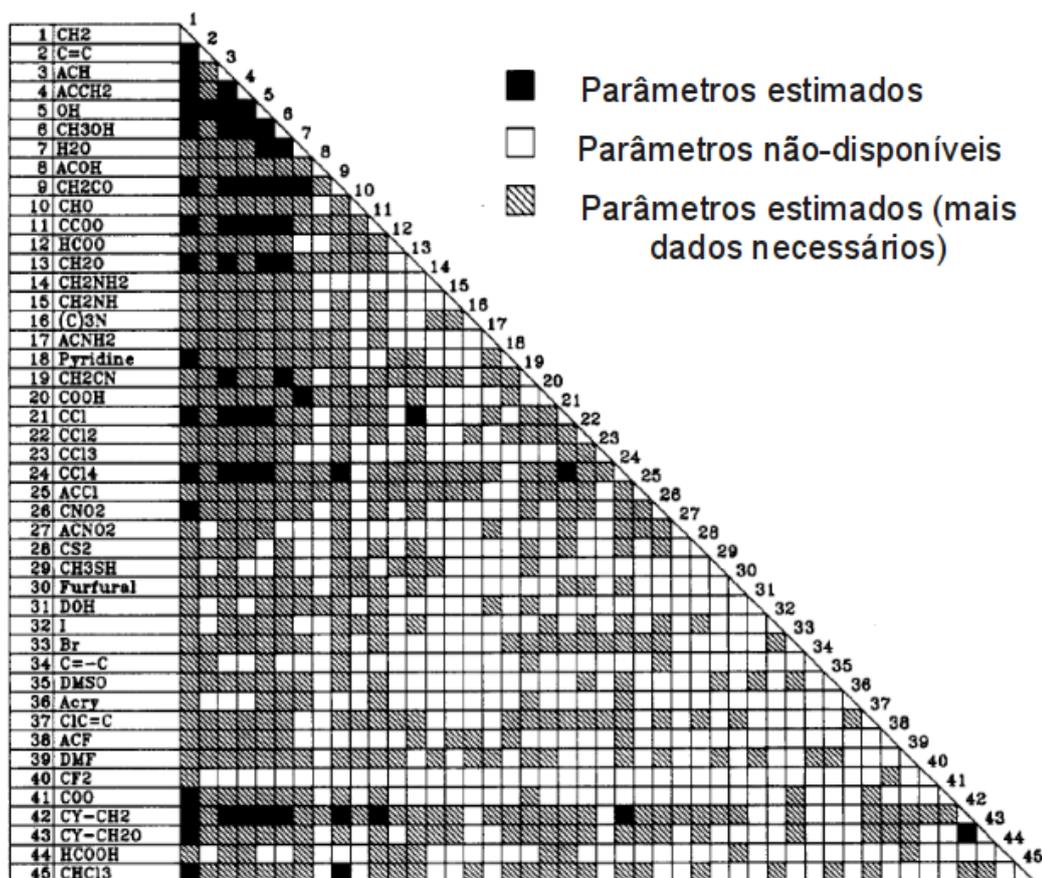


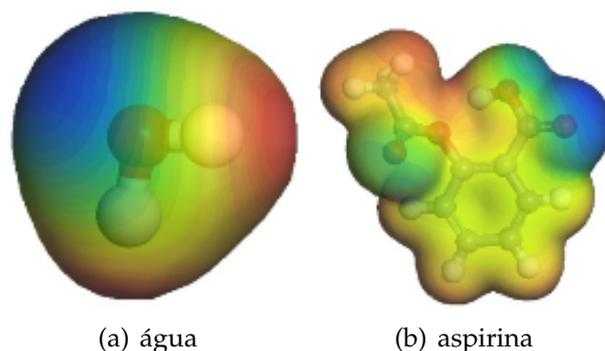
Figura 2.2: Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC modificado apresentada por Gmehling et al. (1993).

de prever solubilidades de misturas, coeficientes de atividade e outras propriedades.

As cargas aparentes de superfície para algumas moléculas são apresentadas na Figura 2.3.

A determinação das cargas aparentes, exemplificadas na Figura 2.3, é feita com base em fundamentos da química quântica. Estes cálculos são de altíssima complexidade e podem levar até 60 horas (GERBER; SOARES, 2010) para serem concluídos no caso de moléculas grandes. Para moléculas pequenas como a água este cálculo é concluído em alguns segundos. É importante reforçar que, embora a determinação das cargas de superfície demande bastante tempo computacional, esta precisa ser executada apenas uma única vez para cada molécula diferente.

O interessante sobre os modelos baseados em COSMO é que eles são capazes



**Figura 2.3:** Cálculo de cargas aparentes de superfície utilizando-se COSMO para as moléculas de água e aspirina.

de prever o comportamento de misturas utilizando apenas informações como as da Figura 2.3. Estas informações são utilizadas em substituição aos dados experimentais necessários, tornando o modelo com uma capacidade preditiva muito superior aos modelos clássicos. Um destes modelos foi desenvolvido por Lin e Sandler (2002) e é chamado de COSMO-SAC (*COnductor-Like Screening Model - Segment Activity Coefficient*). Neste trabalho, os cálculos com o modelo COSMO-SAC foram realizados através do pacote computacional JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010).

## 2.3 Regras de Mistura

Quando se quer utilizar equações de estado, como as apresentadas na Seção 2.1, para misturas, os parâmetros característicos de cada equação devem ser calculados não mais para os componentes puros, mas como um único valor para toda a mistura. No caso de CEOS (a dois parâmetros), os termos atrativo  $a$  e de co-volume  $b$  devem ser estimados e uma das alternativas mais utilizadas é calculá-los em função dos parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  das substâncias puras através das chamadas regras de mistura.

Com o pioneirismo de van der Waals, surgiu a primeira tentativa:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.119)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.120)$$

onde  $a_{ij}$  é calculado pela regra de combinação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.121)$$

sendo  $k_{ij}$  um parâmetro de interação binária entre os componentes  $i$  e  $j$  e independente da composição do sistema.

A regra de mistura de van de Waals, ou regra de mistura clássica, se mostra adequada para sistemas apolares, porém falha na predição de misturas contendo substâncias polares como água, álcool e acetona. Pode-se também utilizá-la sem nenhum parâmetro experimental ( $k_{ij} = 0$ ) obtendo-se resultados razoáveis para grupos específicos de misturas, contanto que apolares ou levemente polares.

As primeiras modificações propostas com base na regra de mistura de van der Waals contaram com a inclusão de uma dependência do termo  $a_{ij}$  com a composição, mantendo o termo de co-volume inalterado (ADACHI; SUGIE, 1986; STRYJEK; VERA, 1986a; SCHWARTZENTRUBER et al., 1987; SANDOVAL et al., 1989).

Recentemente, vários trabalhos foram desenvolvidos em regras de mistura que acoplam modelos de  $G^E$  a equações de estado (MICHELSEN, 1990a; MICHELSEN, 1990b; HOLDERBAUM et al., 1991; BOUKOUVALAS et al., 1994; WONG et al., 1992). Estes modelos (EOS/ $G^E$ ) tem o objetivo de descrever o equilíbrio líquido-vapor em amplas faixas de temperatura e pressão incluindo fluidos em condição supercrítica (FISCHER; GMEHLING, 1996).

A idéia básica para geração desta família de regras de mistura, originalmente idealizada por Vidal (1978), é igualar a expressão para o cálculo de  $G^E$  através de uma EOS a uma equação de um modelo de  $G^E$  (KONTOGEOORGIS; VLAMOS, 2000), como os apresentados na Seção 2.2:

$$\frac{G^{E,EOS}}{RT} = \frac{G^E}{RT} \quad (\text{em } P = P^{\text{ref}}) \quad (2.122)$$

Quando  $G^E/RT$  é estimado pelo modelo UNIFAC ou algum modelo baseado em COSMO, o conjunto EOS/ $G^E$  se torna uma importante ferramenta preditiva.

Partindo da definição de propriedade residual:

$$M^r \equiv M - M^{GI} \quad (2.123)$$

onde  $M$  representa qualquer propriedade termodinâmica como  $V$ ,  $U$ ,  $H$  ou  $S$  e  $M^{GI}$  corresponde a propriedade avaliada no estado de gás ideal, a energia livre de Helmholtz residual é calculada por:

$$A^r = - \int_{\infty}^v \left( P - \frac{nRT}{v} \right) dv - RT \ln Z \quad (2.124)$$

Para uma CEOS sob a forma da Equação 1.1 a expressão genérica para  $A^r$ , após a integração da Equação 2.124, é:

$$\frac{A^r}{RT} = - \ln \left( \frac{v-b}{v} \right) - \frac{a}{bRT} \frac{1}{(\epsilon - \sigma)} \ln \left( \frac{v + \epsilon b}{v + \sigma b} \right) - RT \ln \frac{Pv}{RT} \quad (2.125)$$

e através da relação entre propriedade residual e propriedade de excesso (FISCHER; GMEHLING, 1996):

$$A^E = A^r - \sum_i x_i A_i^r \quad (2.126)$$

podemos escrever uma equação generalizada para a energia livre de Helmholtz de excesso (HEIDEMANN, 1996):

$$\begin{aligned} \frac{A^E}{RT} = & - \sum_i x_i \ln \left[ \frac{v-b}{v_i-b_i} \right] - \left( \frac{a}{bRT} \right) \frac{1}{\epsilon - \sigma} \ln \left[ \frac{v - \epsilon b}{v - \sigma b} \right] + \\ & \sum_i x_i \left( \frac{a_i}{b_i RT} \right) \frac{1}{\epsilon - \sigma} \ln \left[ \frac{v_i - \epsilon b_i}{v_i - \sigma b_i} \right] \end{aligned} \quad (2.127)$$

onde  $a_i$  e  $b_i$  são os termos atrativo e de co-volume do componente  $i$  puro, calculados pela Equação 1.2 e pela Equação 1.3 por exemplo, e  $a$  e  $b$  os parâmetros da mistura, que se deseja determinar.

A Equação 2.127 é o ponto de partida para as regras de mistura desenvolvidas nas últimas décadas, variando com relação a considerações simplificativas, ponto de referência ou a introdução de parâmetros de ajuste empíricos.

Os primeiros pesquisadores a sugerirem uma expressão para este tipo de regra de mistura foram Huron e Vidal (1979). Eles partiram da relação dada pela Equação 2.127 aplicando a condição limite de pressão tendendo a infinito. Uma vez que  $P \rightarrow \infty$ ,  $v \rightarrow b$  e  $v_i \rightarrow b_i$  e a expressão para  $A^E$  se resume a:

$$\frac{A^E}{RT} = A_0 \left[ - \left( \frac{a}{bRT} \right) + \sum_i x_i \left( \frac{a_i}{b_i RT} \right) \right] \quad (2.128)$$

Definindo:

$$u = \frac{v}{b} \quad u_i = \frac{v_i}{b_i} \quad (2.129)$$

onde  $1/u$  é conhecido como fator de empacotamento (*packing fraction*), e assumindo que em condição de alta pressão  $u = u_i$ , obtém-se:

$$A_0 = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left( \frac{u + \epsilon}{u + \sigma} \right) \quad (2.130)$$

Huron e Vidal (1979) assumiram  $u = 1$  e consideraram também que o volume de excesso é desprezível,  $v^E = 0$ . Como consequência, os autores propuseram o uso da seguinte expressão para o termo de co-volume:  $b = \sum_i x_i b_i$ .

A Equação 2.128 mostra a expressão para o cálculo de  $A^E$  através de uma CEOS com as considerações de Huron e Vidal. Porém, os modelos apresentados na Seção 2.2 são equações explícitas em  $G^E$ , não em  $A^E$ . Então, para igualar o cálculo de um modelo de  $G^E$  ao de uma EOS é preciso relacionar as variáveis  $A^E$  com  $G^E$ . Esta relação é simples, como segue:

$$G^E = A^E + Pv^E \quad (2.131)$$

Se  $v^E = 0$  obtém-se que  $A^E = G^E$ . Assim, as expressões finais da regra de mistura de Huron-Vidal são:

$$\frac{G^E}{RT} = A_0 \left[ - \left( \frac{a}{bRT} \right) + \sum_i x_i \left( \frac{a_i}{b_i RT} \right) \right] \quad (2.132)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.133)$$

Por utilizar como referência a pressão infinita, a correlação de equilíbrio líquido-vapor fica prejudicada em condições de baixa pressão, próxima a pressão atmosférica. Isto porque, todos os parâmetros de ajuste dos modelos de  $G^E$  são estimados nessas condições, de baixa pressão. Dessa maneira, os resultados para a energia livre de Gibbs encontrados pela EOS diferem muito do encontrado pelos modelos de atividade, levando a desvios consideráveis (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007). Como solução para este problema caberia uma re-parametrização do modelo de  $G^E$  ou a utilização do parâmetro  $A_0$  para ajuste, estimando-o a partir de dados experimentais e não pela Equação 2.130.

Wong e Sandler (1992), também utilizaram o limite de  $P \rightarrow \infty$ , para encontrar uma relação entre a energia livre de Helmholtz de excesso e a energia livre de Gibbs de excesso. Mas para encontrar uma expressão para o termo de co-volume, os autores se basearam na observação de que o segundo coeficiente virial possui uma dependência quadrática com a composição em condições de baixa massa específica:

$$B_{\text{mistura}} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (2.134)$$

Através de uma CEOS, também se encontra uma expressão para o segundo coeficiente virial, descrita por:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (2.135)$$

que substituída na Equação 2.134 resulta em:

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (2.136)$$

Assim, Wong e Sandler (1992) apresentaram a sua regra de mistura:

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{1-D} \quad b = \frac{Q}{1-D} \quad (2.137)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (2.138)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{1}{A_0} \frac{G^E}{RT} \quad (2.139)$$

a qual requer ainda, de uma regra de combinação para o termo  $(b_{ij} - a_{ij}/RT)$ , dada por:

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} = \sqrt{\left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right)} (1 - k_{ij}) \quad (2.140)$$

ou

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (2.141)$$

onde foi introduzido um parâmetro de ajuste  $k_{ij}$  para cada par de componentes.

Para evitar uma re-estimação dos parâmetros dos modelos de  $G^E$  associados a regras com pressão infinita como referência, muitos autores desenvolveram propostas baseadas na pressão de referência  $P = 0$ . Mollerup (1986) foi o primeiro a sugerir esta mudança de ponto de referência.

Michelsen (1990b) apresentou sua regra de mistura com  $P^{\text{ref}} = P = 0$ ,  $u = 1.235$  e  $v^E = 0$  chamada MHV1 (*Modified Huron-Vidal 1*):

$$\frac{G^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} = A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (2.142)$$

onde  $b_i$  é determinado pela Equação 2.133.

Já na regra de mistura MHV2 (*Modified Huron-Vidal 2*) Dahl e Michelsen (1990) também utilizaram a pressão de referência  $P = 0$  porém o valor de  $u$  e  $u_i$  não foram considerados idênticos, mas sim determinados através das expressões:

$$\frac{1}{u-1} = \frac{a}{bRT} \frac{1}{(u+\epsilon)(u+\sigma)} \quad \frac{1}{u_i-1} = \frac{a_i}{b_i RT} \frac{1}{(u_i+\epsilon)(u_i+\sigma)} \quad (2.143)$$

resolvidas juntamente com a Equação 2.142 e Equação 2.133.

Partindo das considerações de  $P \approx 1$  atm,  $u = 1.1$  e  $v^E = 0$ , Holderbaum e Gmehling (1991) associaram a equação cúbica de estado SRK com extensão de Mathias-Copeman para o termo atrativo (MATHIAS; COPEMAN, 1983) ao modelo UNIFAC, criando a regra de mistura PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*). O modelo UNIFAC foi utilizado com seus grupos funcionais originais mais a adição de: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, Ar, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Dessa maneira, uma nova matriz de parâmetros como a mostrada na Figura 2.2 foi estimada, para ser utilizada exclusivamente com esta regra de mistura. A PSRK também é escrita na forma das Equações 2.142 e 2.133 onde  $A_0 = -0.64663$ . Segundo Fischer e Gmehling (1996), a regra de mistura PSRK apresenta bom desempenho no cálculo de solubilidade de gases e equilíbrio de sistemas de hidrocarbonetos em ampla faixa de temperatura e pressão, porém tem limitações na predição do equilíbrio e outras propriedades como pressão de bolha de sistemas compostos de alcanos/água e misturas assimétricas. Ainda, segundo Ahlers e Gmehling (2002a), os desvios encontrados nos cálculos de massa específica na fase líquida são similares aos encontrados por CEOS, a predição de  $h^E$  e  $\gamma^\infty$  é ruim e a equação de Mathias-Copeman apresenta problemas na determinação de  $\alpha$  em condições de alta temperatura reduzida. Para Kontogeorgis e Vlamos (2000) a falta de precisão da regra de mistura PSRK em sistemas assimétricos se deve à diferença entre a parte combinatorial da equação de estado SRK e do modelo UNIFAC, que cresce na medida em que o grau de assimetria aumenta.

Na tentativa de solucionar o problema na predição de equilíbrio de misturas assimétricas, Boukouvalas et al. (1994) propuseram o modelo LCVM. Esta regra de mistura foi desenvolvida de uma forma totalmente empírica, não podendo ser derivada do mesmo ponto de partida que as demais. Abrindo mão de uma base teórica, os autores conseguiram contornar as deficiências apresentadas pelas regras propostas até então, originadas de discrepâncias entre as EOS e os modelos de  $G^E$ . A regra de mistura LCVM consiste de uma combinação linear das equações de Huron e Vidal (1979) e Michelsen (1990b) (MHV1):

$$\left( \frac{\lambda}{A_v} + \frac{1-\lambda}{A_0} \right) \frac{G^E}{RT} + \left( \frac{1-\lambda}{A_0} \right) \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} = \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (2.144)$$

onde  $A_0$  e  $A_v$  dependem da equação de estado utilizada e  $\lambda$  pode ser interpretado como um parâmetro de peso entre as contribuições. De acordo com Kontogeorgis e Vlamos (2000), para a equação de PR associado ao modelo UNIFAC na sua formulação original  $A_0 = -0,52$ ,  $A_v = -0,62$  e  $\lambda = 0,36$ . Para a determinação do termo de co-volume da mistura  $b$ , a relação linear (Equação 2.133) também é utilizada.

Apesar da derivação da maioria das regras de misturas apresentadas ter uma base teórica, sabe-se da literatura que o seu uso direto leva a resultados ruins para alguns tipos de misturas como por exemplo misturas assimétricas (VOUTSAS et al., 2004; LI et al., 1998). Na tentativa de amenizar este problema, duas medidas são geralmente adotadas:

- o modelo de  $G^E$  é adaptado, ignorando-se um ou mais termos que o compõe ou através de alterações com bases experimentais, como reestimação de parâmetros;
- a Equação 2.142 é modificada de uma forma empírica, usualmente negligenciando o termo  $\sum x_i \ln(b/b_i)$  (também conhecido como termo EOS-Flory-Huggings –  $FH^{EOS}$ ).

Zhong e Masuoka (1996) propuseram uma nova regra de mistura baseada na consideração de que a energia livre de Helmholtz em excesso para uma equação cúbica de estado é zero na pressão infinita. Além disso, utilizaram a mesma expressão para  $b$  adotada por Wong e Sandler (1992) (Equação 2.136). A expressão final é:

$$b = \frac{Q}{1 - DD} \quad (2.145)$$

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{DD}{1 - DD} \quad (2.146)$$

$$DD = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.147)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{1}{2} \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (2.148)$$

Como no ponto de referência de  $P = \infty$  a energia livre de Helmholtz em excesso foi considerada zero, podemos perceber que a regra de mistura acima não depende de um modelo de  $G^E$ , apenas do parâmetro de ajuste experimental  $k_{ij}$ . A nova proposta foi testada com a equação PRSV, uma modificação da PR original proposta por Stryjek e Vera (1986b), e a equação SRK. Dez diferentes sistemas polímero-solvente foram testados e os resultados foram comparados com as regras de mistura de van der Waals e Wong-Sandler, sendo Flory-Huggins o modelo de  $G^E$  utilizado na última. O desempenho da regra proposta por Zhong e Masuoka (1996) foi superior ao da regra de mistura de van der Waals e ligeiramente melhor que o da regra de mistura de Wong-Sandler. Segundo os autores, a nova regra tem a vantagem de depender apenas de um único parâmetro constante com a temperatura.

Em trabalho subsequente, Zhong e Masuoka (1997) combinaram a equação de estado Carnahan-Staling-Redlich-Kwong (CS-EOS) com UNIFAC modificado. Para obtenção de uma regra de mistura mais simplificada os autores eliminaram o termo  $FH^{EOS} (\sum x_i \ln(b/b_i))$ . Ainda, reestimaram os parâmetros de interação ( $a_{mn}$ ,  $b_{mn}$  e  $c_{mn}$ ) para os grupos  $\text{CO}_2$ , ACH e  $\text{ACH}_2$ . O conjunto CEOS/ $G^E$  foi aplicado para estimação de solubilidade de sólidos em dióxido de carbono supercrítico obtendo uma boa precisão.

Em Li et al. (1998), os autores aplicaram a regra de mistura PSRK para sistemas altamente assimétricos em condições de baixa e alta pressão. Os resultados ruins para este tipo de sistema foram atribuídos à ineficiente caracterização das dimensões das moléculas, calculada por contribuição de grupos. Assim, os autores propuseram modificações nos parâmetros de volume e área do modelo UNIFAC que levassem em conta o número de carbonos da molécula. Uma série de sistemas contendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , alcanos de cadeia curta e longa foram testados após as modificações propostas, com

sucesso.

Como outra alternativa para melhorar o desempenho de EOS/ $G^E$ , Ahlers e Gmehling (2002a) acoplaram a equação de estado de PR com translação de volume (VTPR) à expressão para  $\alpha$  de Twu (TWU et al., 1991) e ao modelo UNIFAC. Com base na explicação de Kontogeorgis e Vlamos (2000) para a falta de precisão da regra PSRK para sistemas assimétricos, o termo  $FH^{EOS}$  foi cancelado da Equação 2.142 juntamente com a contribuição combinatorial do modelo UNIFAC (Equação 2.112). Por questões de simplicidade, esta regra de mistura passou a ser chamada de VTPR. Para o cálculo do co-volume, foram utilizadas as equações:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad \text{e} \quad b_{ij}^{3/4} = \frac{b_i^{3/4} + b_j^{3/4}}{2} \quad (2.149)$$

O modelo resultante foi testado com misturas assimétricas mostrando melhores respostas que a regra de mistura PSRK original e a proposta de LI et al.. Usando o mesmo conjunto EOS/ $G^E$ , Ahlers e Gmehling (2002b) calcularam  $h^E$  e  $\gamma^\infty$ , validando os resultados com dados experimentais e Wang et al. (2003) estenderam a aplicabilidade ao equilíbrio líquido-vapor de soluções poliméricas.

Na regra de mistura UMR (*Universal Mixing Rule*) proposta por Voutsas et al. (2004), os autores combinaram a equação de PR modificada com translação de volume (t-mPR) de Magoulas e Tassios (1990) com UNIFAC. No modelo de  $G^E$ , o termo de Flory-Huggins ( $\sum_i x_i \ln(\phi_i/x_i)$ ) da contribuição combinatorial foi eliminado juntamente com o termo  $FH^{EOS}$  da Equação 2.132. Assim, a regra de mistura UMR é escrita na forma:

$$\frac{G^{E,SG} + G^{E,res}}{RT} = A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (2.150)$$

onde  $G^{E,SG}$  é a contribuição de Staverman-Guggenheim ( $z/2 \sum_i x_i q_i \ln \theta_i / \phi_i$ ) para o termo combinatorial do UNIFAC. Ainda, o co-volume é calculado por:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad \text{e} \quad b_{ij} = \left( \frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad (2.151)$$

Testes foram realizados com misturas simétricas e assimétricas, incluindo soluções poliméricas, em amplas faixas de temperatura e pressão e os resultados de equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) foram satisfatórios. Porém, a regra UMR

pode ser utilizada apenas com o modelo UNIFAC, já que é necessário que o modelo de  $G^E$  seja explícito nas contribuições combinatorial e residual e, ainda, a parte combinatorial deve ser expressa em termo de Flory-Huggins e Staverman-Guggenheim. Assim, a UMR não pode ser utilizada com os modelos NRTL e Wilson, por exemplo.

Mais tarde, Voutsas et al. (2006) sugeriram a adaptação da UMR através da utilização do modelo UNIFAC com parâmetros de interação dependentes da temperatura

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ -\frac{A_{mn} + B_{mn} (T - 298, 15)}{T} \right] \quad (2.152)$$

para um melhor cálculo de equilíbrio de fase em altas temperaturas e para uma predição correta de calores de mistura. Novos parâmetros de interação  $A_{mn}$  e  $B_{mn}$  para os grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{ACH}$ ,  $\text{ACCH}_2$  com os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  foram fornecidos e testes mostraram uma melhora na performance da UMR com as novas adaptações. Em Louli et al. (2007), a aplicabilidade da UMR foi estendida a misturas de gás natural e petróleo. Para tal, novos parâmetros de interação UNIFAC foram introduzidos (gás/ $\text{CH}_2$ , gás/ $\text{ACH}$ , gás/ $\text{ACCH}_2$  e gás/gás) e a relação utilizada passou a ser:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ -\frac{A_{mn} + B_{mn} (T - 298, 15) + C_{nm} (T - 298, 15)^2}{T} \right] \quad (2.153)$$

Em comparação com as regras LCVM e PSRK, os resultados foram superiores e com boa precisão.

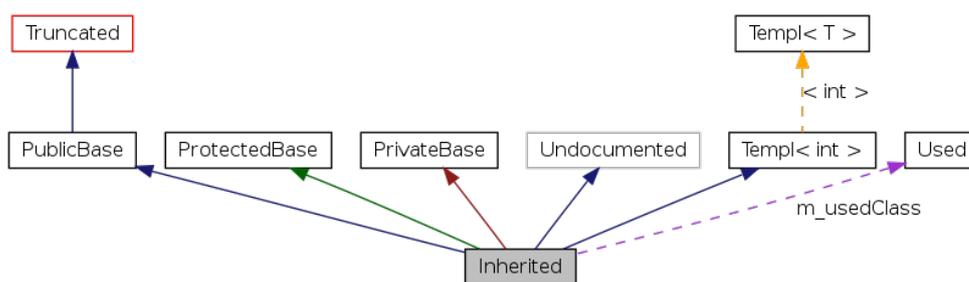
## 2.4 Metodologia computacional para implementação dos modelos termodinâmicos

Para a realização dos testes com os modelos termodinâmicos desenvolvidos e da literatura, foi utilizada a infraestrutura da versão em Java do pacote termodinâmico VRTherm (VRTECH, 2010). O VRTherm possui implementações das equações cúbicas PR e SRK, do modelo UNIFAC e da regra de mistura de vdW com parâmetros de interação binária nulos. Quanto ao UNIFAC, a matriz de parâmetros de grupos equivale à ajustada para a regra de mistura PSRK, conforme Horstmann et al. (2005). O VRTherm possui um banco de dados com aproximadamente 2000 mil substâncias cadastradas, de onde foram retiradas as propriedades das substâncias puras como fator acêntrico,

temperatura e pressão críticas. No caso dos polímeros e demais espécies que não constam originalmente no banco de dados, as propriedades de interesse foram retiradas de diferentes fontes da literatura e adicionadas ao sistema manualmente.

Sendo o Java uma linguagem de programação orientada a objetos (ORACLE, 2010), foi possível a realização de adaptações e inclusão de novas implementações dos diversos modelos termodinâmicos citados neste trabalho. A seguir é ilustrada a estrutura do pacote termodinâmico utilizado, com o intuito de expor como as equações de estado, regras de mistura e outros modelos termodinâmicos foram construídos e se comunicam entre si.

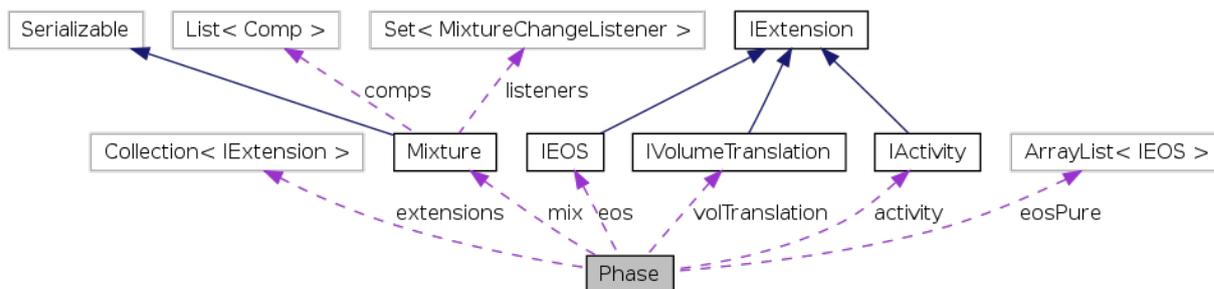
As ilustrações presentes nesta seção se darão através de diagramas de classes. A Figura 2.4 contém um exemplo típico de diagrama de classes onde as principais relações são apresentadas. Estruturas similares serão utilizadas para apresentar as relações entre classes e variáveis das implementações contruídas neste trabalho. Conforme representado na Figura 2.4, cada quadro representa uma classe, que nada mais é que uma representação abstrata de uma determinada entidade na linguagem de programação. No caso deste trabalho, uma classe pode representar uma substância, uma mistura, uma fase, uma equação de estado, ou mesmo uma rotina de cálculo como algoritmo de ponto de bolha, de orvalho ou de análise de estabilidade. Cada classe pode possuir variáveis que a descrevam ou mesmo funções contendo cálculos que sejam necessários. A classe representada por um quadro cinza significa a classe origem



**Figura 2.4:** Diagrama ilustrativo das possíveis relações presentes em um diagrama de classes.

do diagrama, da qual são derivadas ou herdadas as demais. As setas contínuas são utilizadas para indicar as relações de herança entre as classes enquanto que as setas tracejadas indicam uma relação entre as entidades. Sobre a seta tracejada é sempre indicado qual o objeto responsável pela ligação entre as duas classes em questão.

Na estrutura utilizada neste trabalho, a principal entidade é chamada `Phase`. Esta entidade representa uma fase e a partir dela são realizados todos os cálculos termodinâmicos. Um objeto do tipo `Phase` pode ser um líquido, um vapor ou um sólido. O diagrama de colaboração desta classe é mostrado na Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Diagrama de colaboração da classe `Phase` que representa uma fase, mostrando suas variáveis mais importantes e relações.

De acordo com a Figura 2.5, a classe `Phase` é composta por uma mistura (`mix`), que por sua vez conta com uma lista de componentes ou substâncias (`comps`). Além da mistura, cada fase possui uma equação de estado (`eos`), um modelo de translação de volume (`volTranslation`), um modelo de atividade (`activity`) e uma equação para representar cada substância pura da mistura `mix` (`eosPure`). Através de um objeto do tipo `Phase` são realizados todos os cálculos de propriedades como entalpia, entropia, coeficientes de fugacidade, energia livre de gibbs, de helmholtz, além de propriedades físicas da mistura como viscosidade, condutividade térmica e outras. Para a completa caracterização de uma fase devem ser fornecidas as espécies químicas que a compõem através da mistura, um vetor com a composição em base molar ou mássica e as condições de temperatura e pressão.

Cada fase conta com algumas “extensões”, chamadas de `IExtension`. São estas extensões que permitem que novas equações de estado, regras de mistura, modelos de atividade ou translação de volume sejam adicionados ao sistema. O diagrama de classes da entidade `IExtension` é ilustrado através da Figura 2.6.

Ainda com base na Figura 2.6 pode-se perceber a hierarquia entre os modelos termodinâmicos implementados.

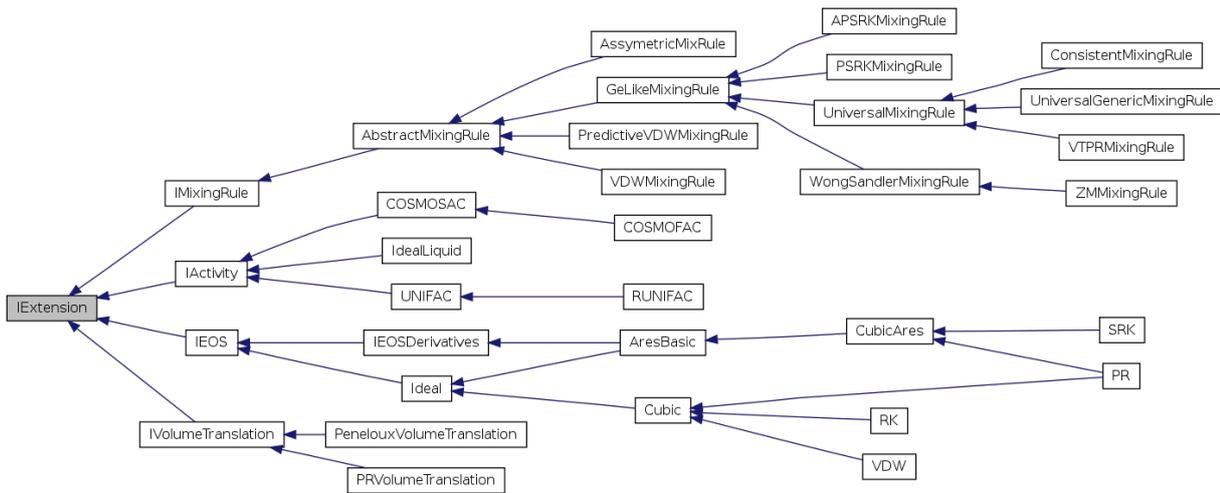


Figura 2.6: Diagrama de classe da entidade IExtension.

Na Figura 2.7 é apresentada o diagrama de classes da classe Cubic, que representa a equação cúbica genérica (Equação 1.1), da qual todas as equações cúbicas específicas são dependentes.

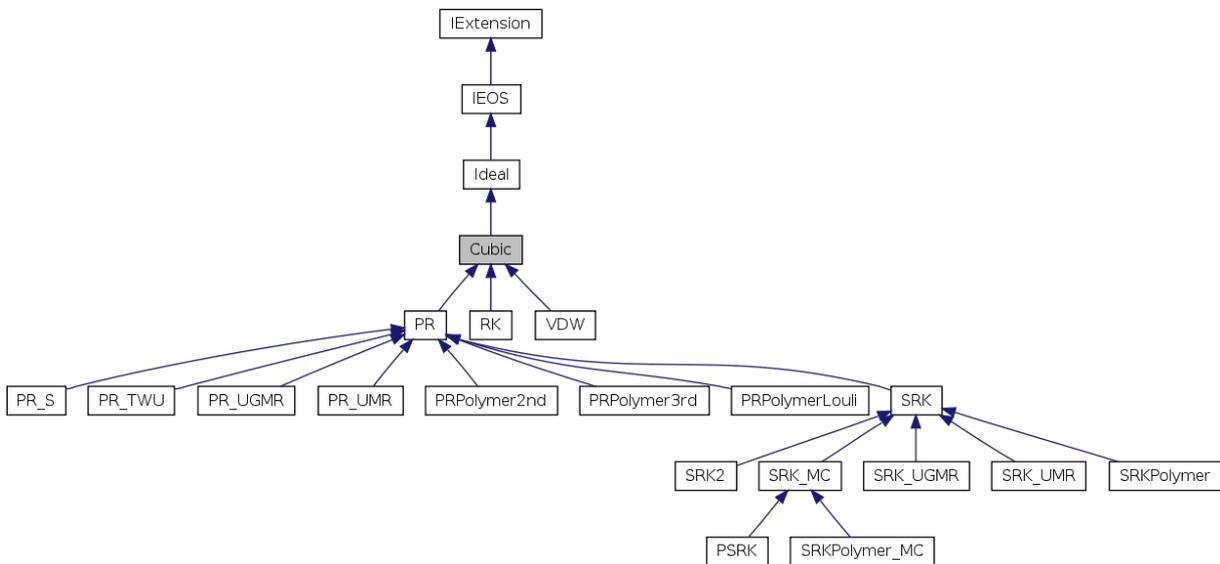


Figura 2.7: Diagrama de classes da classe Cubic que equivale à equação cúbica genérica.

Pode-se perceber que todas as equações cúbicas têm como base a equação de gás ideal. Esta dependência é extremamente conveniente, visto que funções residuais podem ser prontamente calculadas, além de pontos de referência na condição de gás ideal. Descendendo diretamente da cúbica genérica tem-se as equações de Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong (RK) e van der Waal (VDW). A partir da equação PR

foram implementadas as demais equações utilizadas neste trabalho, a equação proposta PR-S (PR\_S) e a utilizada por Louli e Tassios (2000) (PRPolymerLouli). Além disso, partindo de PR tem-se a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) da qual é derivada a equação de Wang (2007) (SRKPolymer). Ainda, por conveniência, foram implementadas equações de estado já associadas a regras de mistura como PR\_UGMR, PR\_UMR e SRK\_UMR. As classes PR\_TWU, SRK\_MC e SRKPolymer\_MC representam equações com modificações no cálculo de  $\alpha(T)$ , sendo o sufixo \_MC correspondente à formulação de Mathias-Copeman (MATHIAS; COPEMAN, 1983) e o sufixo \_TWU à metodologia de Twu et al. (1991). Cada equação de estado reimplementa as funções abstratas contidas na Cubic genérica, como o cálculo dos termos atrativos e suas derivadas e o termo de co-volume.

Para ilustrar como as equações de estado interagem com as demais classes, na Figura 2.8 é mostrado o diagrama de colaboração de uma equação cúbica genérica.

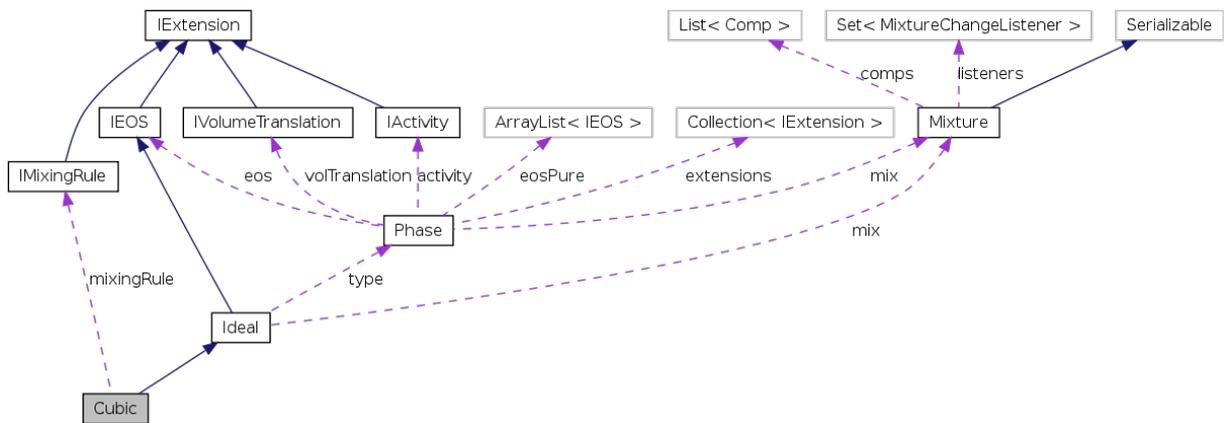
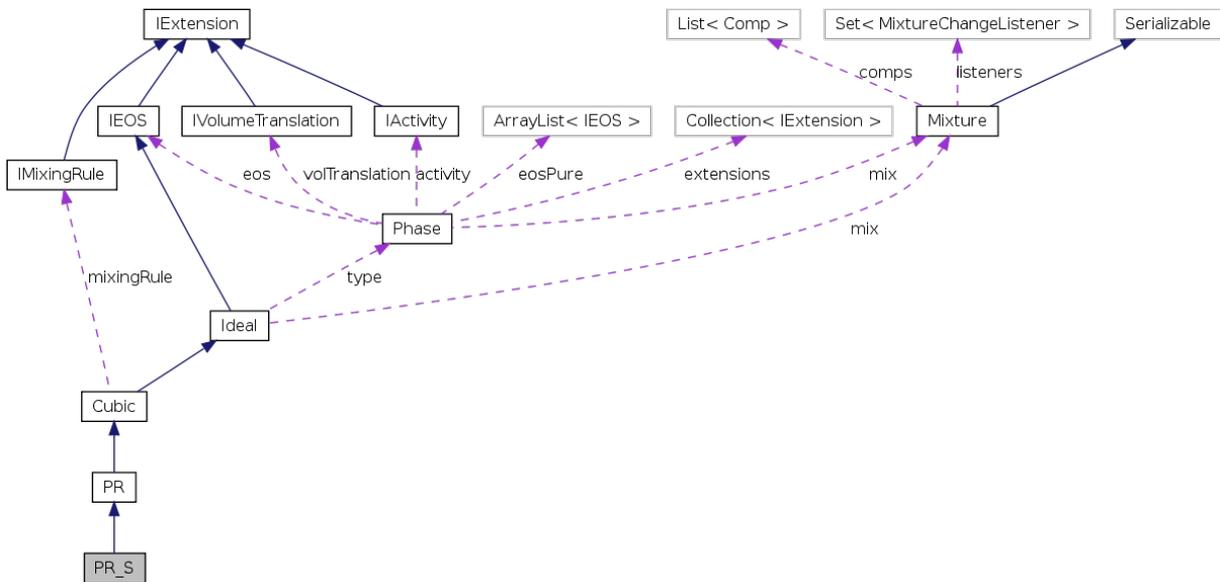


Figura 2.8: Diagrama de colaboração da classe Cubic com outras classes.

Através da classe Ideal, da qual a equação cúbica herda algumas características, uma CEOS acessa a fase, que é identificada com o atributo type como líquido, vapor ou sólido. Desta fase segue a mesma colaboração indicada na Figura 2.5. Ainda, a equação cúbica tem acesso direto a mistura pelo objeto mix e possui uma regra de mistura associada à entidade mixingRule.

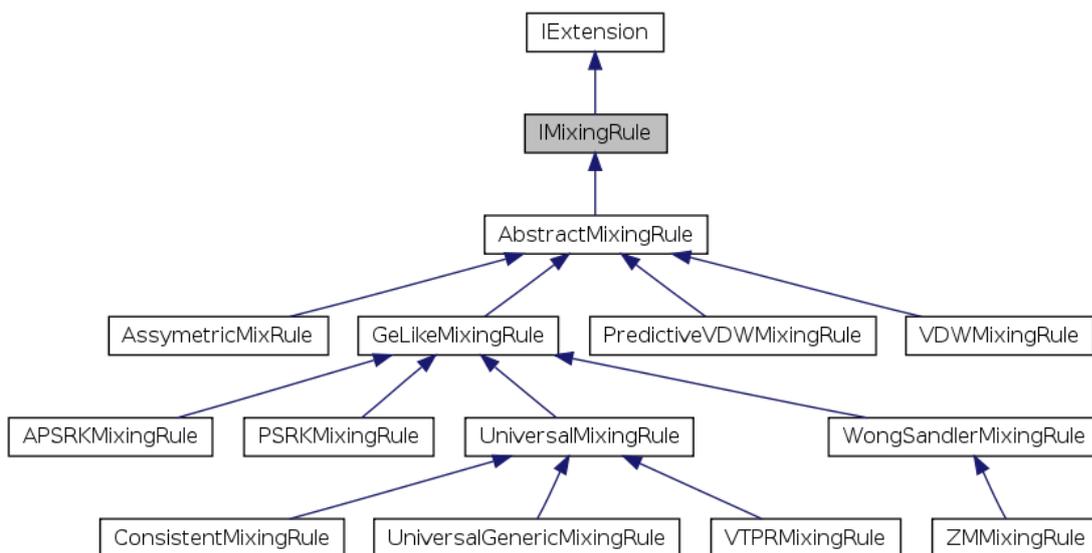
Para exemplificar como uma equação específica, no caso a equação PR-S, se coloca dentro da estrutura de classes, o seu diagrama de colaboração é apresentado

na Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Diagrama de colaboração da classe PR\_S.

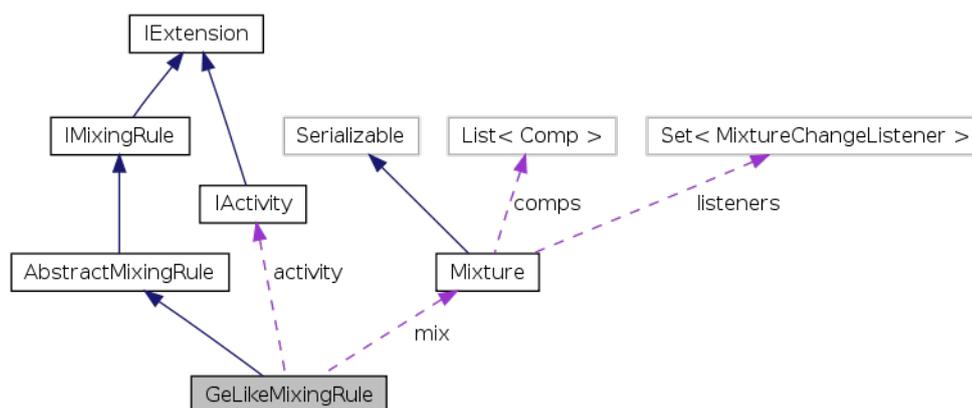
Além das equações de estado, uma série de regras de mistura foi implementada. As regras de mistura, todas derivadas da interface IMixingRule, são apresentadas através do diagrama da Figura 2.10.



**Figura 2.10:** Diagrama de classe das regras de mistura derivadas de IMixingRule.

Na classe `AbstractMixingRule` são implementadas algumas funções básicas e comuns a todas as regras de mistura. Desta, derivam as regras baseadas em modelos de  $G^E$  (`GeLikeMixingRule`), a regra de mistura de van der Waals (`VDWMixingRule`), uma variante desta (`PredictiveVDWMixingRule`) com parâmetros de interação calculados através de UNIFAC e uma regra de mistura para sistemas de metano, etano, nitrogênio, hidrogênio, CO e CO<sub>2</sub> com hidrocarbonetos (`AssymmetricMixRule`) (GAO et al., 2003). Da classe genérica de regras de mistura baseadas em modelos de atividade, foram derivadas as utilizadas aqui, entre elas a PSRK, UMR, UGMR, VTPR e outras.

A regras de mistura que requerem um modelo de atividade são ilustradas pelo diagrama de colaboração da Figura 2.11



**Figura 2.11:** Diagrama de colaboração das regras de mistura baseadas em modelos de  $G^E$  `GeLikeMixingRule`.

A hierarquia entre os modelos de atividade disponíveis é representada pelo diagrama de classes da Figura 2.12. Uma vez que a implementação original do modelo UNIFAC só contava com a matriz de parâmetros ajustada para a regra de mistura PSRK, neste trabalho uma nova matriz foi introduzida no sistema de acordo com os dados publicados em Gmehling et al. (1993) para o modelo UNIFAC modificado.

Sobre o modelo COSMO-SAC, vale ressaltar que a sua implementação não foi realizada neste trabalho, sendo utilizado através do pacote computacional JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010). Através desta ferramenta, são calculados os coeficientes de atividade da mistura sendo fornecidas as espécies químicas envolvidas e as condições

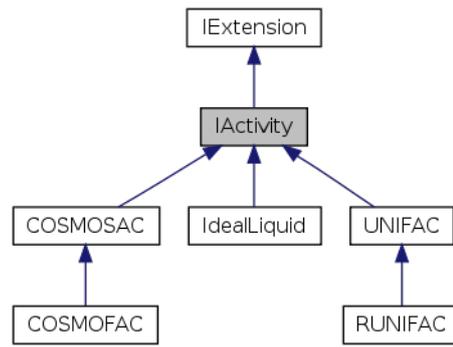


Figura 2.12: Diagrama de classe dos modelos de atividade.

de temperatura e composição.

Alguns algoritmos para cálculo de equilíbrio de fases e análise de estabilidade como descritos por Michelsen e Mollerup (2007) foram implementados. Para fins de ilustração, estas rotinas foram representadas aqui pela classe `Bubble`. Segue na Figura 2.13, o diagrama de colaboração de uma rotina para cálculo de ponto de bolha.

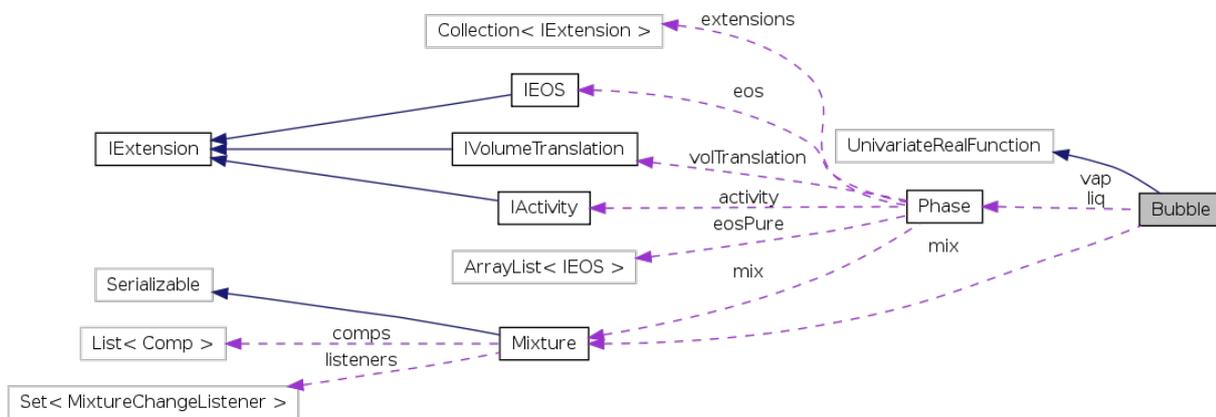


Figura 2.13: Diagrama de colaboração da classe `Bubble` que calcula ponto o de bolha de uma mistura.

A classe `Bubble` contém duas fases, uma do tipo líquido (`liq`) e outra do tipo vapor (`vap`), das quais as variáveis necessárias são calculadas, como o coeficiente de fugacidade. Estas propriedades são determinadas via funções internas de cada fase, de acordo com os modelos termodinâmicos escolhidos. A mesma lógica é seguida em outros algoritmos como os de análise de estabilidade e ponto de orvalho.

## Capítulo 3

# Uma nova Equação Cúbica de Estado

*Neste Capítulo uma nova equação cúbica de estado é apresentada. Chamada de PR-S, a equação foi desenvolvida com o objetivo de estender o uso de equações cúbicas a substâncias sem ponto crítico mensurável. Publicada em Staudt et al. (2010), a equação PR-S, inicialmente idealizada para sistemas poliméricos, pode ser aplicada convenientemente para qualquer tipo de substância. A PR-S é baseada na forma genérica das CEOS, com os parâmetros de PR, e no princípio de superposição temperatura-pressão ilustrado por Sanchez et al. (1993a), Sanchez et al. (1993b). Os parâmetros atrativo e de co-volume são determinados com base em propriedades de substâncias puras tendo sua aplicação em misturas auxiliada pelo uso das regras de misturas. A nova equação não é dependente de parâmetros de interação binária e quando associada a modelos de  $G^E$  como UNIFAC e baseados em COSMO se mostra uma poderosa ferramenta preditiva.*

### 3.1 Superposição temperatura-pressão

Em uma série de trabalhos, Sanchez et al. demonstraram que a resposta à compressão de líquidos e sólidos satisfaz um princípio de superposição temperatura-pressão. De acordo com este princípio, a compressão isotérmica é apenas função de uma pressão reduzida adimensional.

A deformação relativa de compressão  $\epsilon$ , pode ser descrita como segue:

$$\epsilon \equiv \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = \ln(V/V_0) = \int_{P_0}^P \frac{\partial \ln V}{\partial P} dP = - \int_{P_0}^P B^{-1} dP \quad (3.1)$$

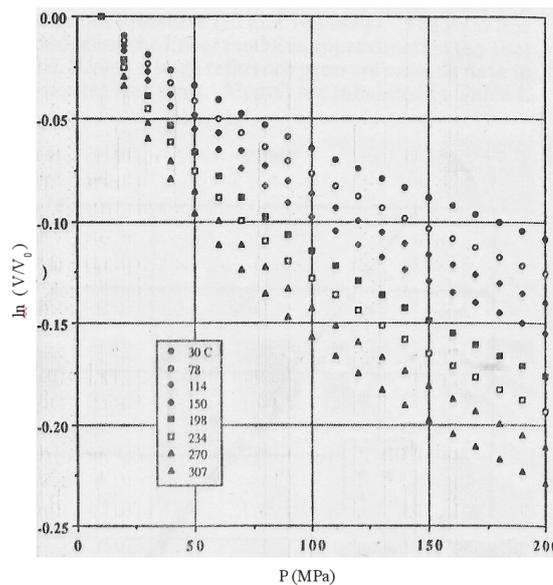
$$= \int_{P_0}^P \frac{dP}{B_0 + B_1(P - P_0) + \frac{1}{2}b_2(P - P_0)^2 + \dots} \quad (3.2)$$

$$= -\Delta p + \frac{1}{2!}B_1(\Delta p)^2 - \frac{1}{3!}(B_1^2 - B_0B_2)(\Delta p)^3 + \dots$$

onde  $V$  é o volume na pressão  $P$ , e  $V_0$  e  $B_0$  são o volume e o módulo *bulk* na pressão de referência  $P_0$ .  $\Delta p$  é definida como uma pressão reduzida, escrita por:

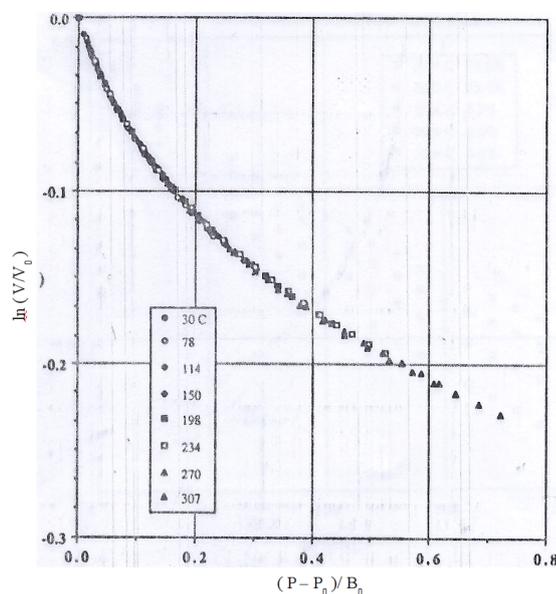
$$\Delta p = \frac{(P - P_0)}{B_0} \quad (3.3)$$

Na Figura 3.1 pode ser visto um exemplo típico de comportamento frente a ensaios de compressão isotérmica para o PDMS (poli dimetil siloxano). Esta figura, retirada diretamente de Sanchez et al. (1993b), abrange uma ampla faixa de temperatura utilizando uma pressão de referência  $P_0$  de 10 MPa. Nota-se que nesta pressão, todas as isotermas tendem para o valor 0.



**Figura 3.1:** Compressão isotérmica do PDMS ( $\bar{M}_w = 190000$ ), expressa em  $\epsilon$  versus  $P$ , na faixa de temperatura de 30°C a 307°C. Gráfico retirado de Sanchez et al. (1993b).

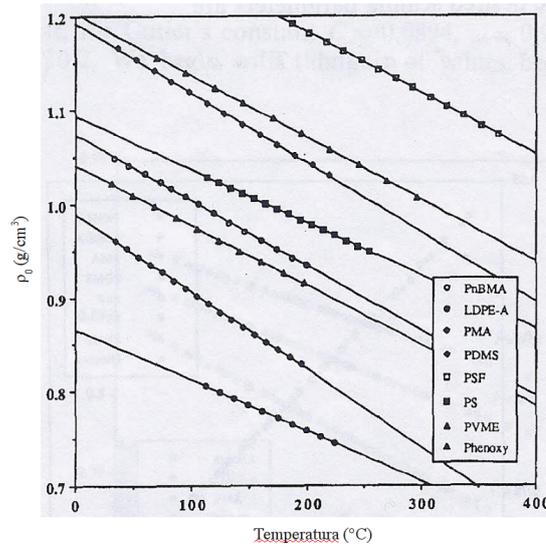
Os mesmos dados foram plotados na Figura 3.2, mas agora como função da pressão reduzida  $\Delta p$ . Nota-se que todas as curvas se sobrepõem, ilustrando o princípio de



**Figura 3.2:** Dados de compressão isotérmica do PDMS ( $\overline{M}_w = 190000$ ) expressos em  $\epsilon$  versus pressão reduzida  $\Delta p$  na faixa de temperatura de 30°C a 307°C. Gráfico retirado de Sanchez et al. (1993b).

superposição temperatura-pressão. Ainda, pode-se afirmar que o fenômeno da compressão é função apenas de  $\Delta p$ , tendo sua dependência com a temperatura absorvida pela variável  $B_0$ , que apresenta um valor diferente para cada temperatura. Segundo os autores, o valor da pressão de referência escolhida não altera o comportamento observado na Figura 3.2, havendo sempre a superposição das curvas em função variável  $\Delta p$ .

No desenvolvimento da sua equação de estado, Sanchez e Cho (1995) buscaram de uma forma empírica parâmetros característicos  $\rho^*$ ,  $P^*$  e  $T/T^*$  tais que as variáveis adimensionais  $\rho^*V_0$  e  $B_0/P^*$  fossem função apenas de  $T/T^*$ . Para tal, basearam-se no fato de que, se a compressão obedece um princípio de superposição, as variáveis  $V_0$  e  $B_0$  também devem seguir o mesmo princípio. Os autores coletaram dados para diferentes polímeros observando a tendência linear entre a massa específica na pressão de referência  $P_0$  atmosférica  $\rho_0$ , e a temperatura, como mostra a Figura 3.3, retirada diretamente do trabalho de Sanchez e Cho (1995).



**Figura 3.3:** Massa específica  $\rho_0$  na condição de pressão  $P_0$  em função da temperatura para 8 polímeros diferentes. Gráfico retirado de Sanchez e Cho (1995).

Com base nos dados experimentais, partiu-se de uma relação linear para a massa específica de um polímero com relação a temperatura:

$$\rho_0 = a - mT = a [1 - T/(a/m)] = \frac{1}{V_0} \quad (3.4)$$

e definindo os parâmetros desejados:

$$\rho^* = a \quad \text{e} \quad T^* = \frac{a}{m} \quad (3.5)$$

chega-se a simples relação para a massa específica reduzida  $\tilde{\rho}_0$  na pressão  $P_0$  em função da temperatura:

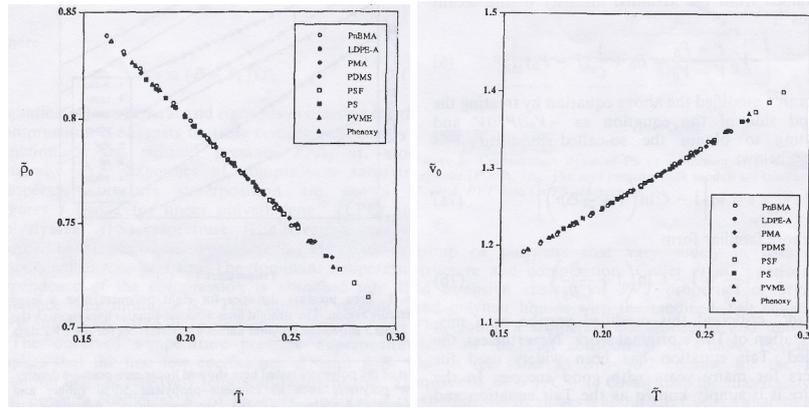
$$\tilde{\rho}_0 \equiv \frac{\rho_0}{\rho^*} = 1 - \tilde{T} = \frac{1}{\rho^* V_0} \quad (3.6)$$

onde  $\tilde{T} \equiv T/T^*$  é a temperatura reduzida.

Na Figura 3.4, também retirada de Sanchez e Cho (1995), pode-se observar a superposição das curvas de  $\tilde{\rho}_0$  e  $\tilde{V}_0$  em função de  $\tilde{T}$  para diferentes polímeros e seu comportamento linear.

## 3.2 A Equação PR-S

Baseado nos desenvolvimentos apresentados nos trabalhos de Sanchez e Cho, que originaram uma equação de estado para a predição do volume molar de polímeros



**Figura 3.4:** Massa específica reduzida  $\tilde{\rho}_0$  e volume reduzido  $\tilde{V}_0$ , na condição de  $P_0$ , em função da temperatura reduzida  $\tilde{T}$  para 8 polímeros distintos. Gráficos retirados de Sanchez e Cho (1995).

puros, buscou-se desenvolver uma alternativa para o cálculo do termo atrativo  $a$  de CEOS que tenha dependência com a temperatura. Ao mesmo tempo, para que a equação possa ser aplicada a polímeros e outras macromoléculas, é necessário que a metodologia não exija dados de temperatura e pressão críticas.

Para tal, partiu-se da Equação 3.6, que define a relação para a massa específica reduzida:

$$\tilde{\rho}_0 \equiv \frac{\rho_0}{\rho^*} = 1 - \tilde{T} = \frac{1}{\rho^* V_0}$$

e chegou-se a uma expressão para o volume molar  $v_0$  na pressão de referência  $P_0$ :

$$v_0 = \frac{M}{\rho^* (1 - \tilde{T})} \quad (3.7)$$

Da formulação genérica das equações cúbicas de estado (Equação 1.1), podemos isolar o termo atrativo  $a(T)$ :

$$a(T) = \left( \frac{RT}{v - b} - P \right) (v + \epsilon b) (v + \sigma b) \quad (3.8)$$

que na condição de baixa pressão, isto é, quando  $P = P_0 \approx 0$  e conseqüentemente  $v = v_0$ , pode ser simplificada gerando uma nova forma para  $a(T)$  a ser utilizada nas equações cúbicas:

$$a(T) = \left( \frac{RT}{v_0 - b} \right) (v_0 + \epsilon b) (v_0 + \sigma b) \quad (3.9)$$

onde  $v_0$  depende apenas da temperatura como mostrado na Equação 3.7.

Adicionalmente, sugere-se que o termo de co-volume  $b$  seja determinado como uma função da massa específica característica  $\rho^*$  e da massa molar  $M$  da substância:

$$b = b_0 \frac{M}{\rho^*} \quad (3.10)$$

onde  $b_0$  é uma constante universal.

Neste estudo, chegou-se ao valor de  $b_0 = 1,17$  utilizando a equação de PR. Vale ressaltar que outros valores para  $b_0$  são esperados para diferentes valores de  $\epsilon$  e  $\sigma$ .

### 3.3 Os parâmetros $T^*$ e $\rho^*$

Os parâmetros temperatura característica  $T^*$  e massa específica característica  $\rho^*$  são estimados a partir de dados PVT de polímeros puros. Uma tabela contendo valores de  $T^*$  e  $\rho^*$  para 61 polímeros diferentes está disponível em Sanchez e Cho (1995). Na Tabela 3.1, estão reproduzidos os valores dos parâmetros para os polímeros estudados neste trabalho.

Porém, para algumas substâncias, polímeros ou outras, não se encontra disponível na literatura dados que relacionem o seu comportamento PVT. Para estes casos, a estimativa de  $T^*$  e  $\rho^*$  fica inviabilizada através da metodologia desenvolvida por Sanchez e Cho (1995). Este é o caso de alguns ésteres, especialmente os provenientes de ácidos graxos relacionados ao processamento do biodiesel, de triglicerídeos e óleos vegetais. Partindo da necessidade de determinação dos parâmetros característicos para estes tipos de substâncias a fim de aplicar a equação proposta para estas famílias de compostos, sugeriu-se a metodologia descrita a seguir.

De acordo com Sanchez e Cho (1995), a massa específica característica  $\rho^*$  possui uma interpretação física. Ela pode ser obtida pela extrapolação da massa específica a pressão zero (ou próxima a atmosférica) na condição de zero absoluto de temperatura. O inverso desta variável,  $1/\rho^*$ , é o volume específico na temperatura zero,  $v^*$ , que conforme Bondi (1964) e Krevlan (1991), é determinado por:

$$v^* = C v_W \quad (3.11)$$

**Tabela 3.1:** Parâmetros característicos  $\rho^*$  e  $T^*$  para diferentes polímeros retirados de Sanchez e Cho (1995).

Polímero	Nome	$\rho^*$ ( $g/cm^3$ )	$T^*$ (K)
PS	Poliestireno	1,2247	2277,2
PIB	Poliisobutileno	1,0659	2130,2
PEO	Poli(óxido de etileno)	1,3439	1789,1
PVAc	Poli(acetato de vinila)	1,4455	1696,0
PDMS	Poli(dimetil siloxano)	1,2390	1375,1
PMMA	Poli(metil metacrilato)	1,4007	2184,2
LDPE	Poli(etileno de baixa densidade)	1,0150	1865,4
PoMS	Poli(o-metil estireno)	1,1950	2380,6
PnBMA	Poli(n-butyl methacrilato)	1,2558	1855,9
PCHMA	Poli(ciclohexil methacrilato)	1,2971	2195,1
LPE	Poli(etileno linear)	1,0536	1655,0
BPE	Poli(etileno ramificado)	1,0285	1751,9
i-PB	Poli(1-buteno)	1,0148	1924,1
PCL	Poli(caprolactona)	1,3036	1849,0
i-PP	Polipropileno isotático	0,9885	1991,5
a-PP	Polipropileno atático	1,0320	1776,2
PVME	Poli(vinil metil éter)	1,2215	1861,3
PTFE	Politetrafluoretileno	2,7490	1400,7
PMP	Poli(4-metil-1-penteno)	0,9912	1885,0
PA6	Poliamida-6	1,4025	3140,3
PA66	Poliamida-66	1,4521	2195,2
PECH	Poli(epicloridrina)	1,5952	2068,9
PVC	Poli(cloreto de vinila)	1,5996	2395,4

onde  $v_W$  é o volume de van der Waals de cada substância e  $C$ , uma constante em torno de 1,3. Sanchez e Cho (1995) observaram que, na verdade,  $C$  variou de 1,1 a 1,4 para o conjunto de 61 polímeros estudado por eles. Já no presente trabalho, observou-se que o valor de 1,4 gerou os melhores resultados nos testes envolvendo ésteres e alguns triglicerídeos. Finalmente, quando dados da relação PVT não estão disponíveis, sugere-se que  $\rho^*$  pode ser estimado por:

$$\frac{1}{\rho^*} = 1,4 v_W \quad (3.12)$$

Uma vez determinada  $\rho^*$ , pode-se fazer uso da Equação 3.7 para encontrar o valor de  $T^*$ :

$$v = \frac{M}{\rho^* \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)}$$

Assim, de posse de um único dado de massa específica ( $1/v$ ) a uma temperatura conhecida ( $T$ ) e da massa molar da substância de interesse, obtêm-se estimativas para

as constantes características necessárias,  $\rho^*$  e  $T^*$ .

### 3.4 Predição de VLE de misturas

Como já mencionado anteriormente, as equações cúbicas de estado precisam ser associadas a regras de mistura para que possam calcular o equilíbrio de fases ou propriedades termodinâmicas de sistemas com mais de um componente. Para a equação PR-S não é diferente. As regras de mistura de vdW, PSRK e UMR são as utilizadas neste trabalho.

A fim de ampliar o uso da UMR para qualquer modelo de  $G^E$ , incluindo os que não são escritos explicitamente na forma das contribuições combinatorial e residual, foi proposto nesse trabalho a utilização da UMR sem simplificações na expressão de  $G^E$ , mas mantendo o termo  $FH^{EOS}$  fora da formulação como em Voutsas et al. (2004), Li et al. (1998), Ahlers e Gmehling (2002a). Essa generalização da regra de mistura UMR será chamada daqui em diante de UGMR (*Universal and Generic Mixing Rule*) que é formada pelas expressões:

$$\frac{G^E}{RT} = A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (3.13)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \left( \frac{b_i^{\frac{1}{2}} + b_j^{\frac{1}{2}}}{2} \right)^2 \quad (3.14)$$

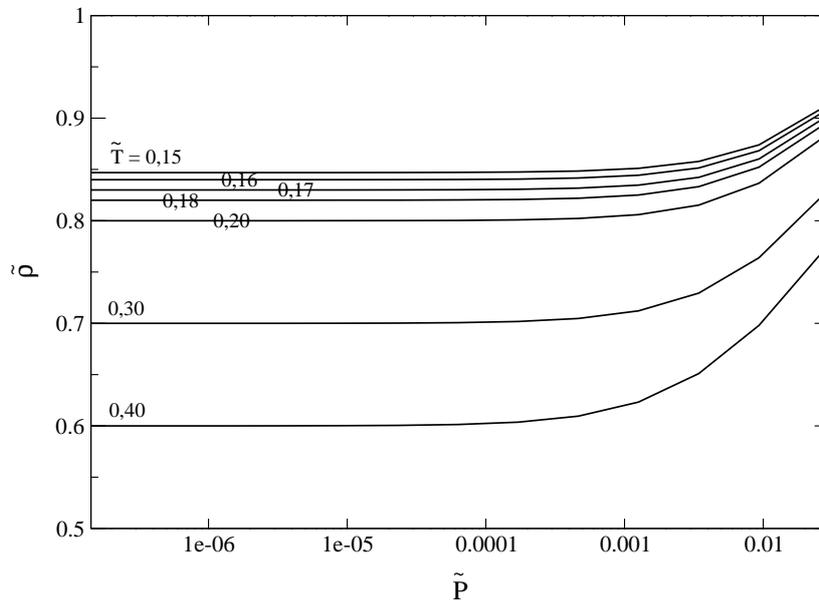
podendo ser utilizada para combinar qualquer CEOS escrita na forma genérica da Equação 1.1 com qualquer modelo de  $G^E$  apresentado na Seção 2.2 ou que venha a ser desenvolvido. Os resultados de testes com a UGMR comparativos com dados experimentais e com as regras de mistura acima citadas são apresentados no Capítulo 4.

### 3.5 Forma Generalizada

A equação *Universal Padé*, expressa na forma da Equação 2.70, é rerepresentada a seguir escrita em função das variáveis reduzidas  $\tilde{T}$ ,  $\tilde{P}$  e  $\tilde{\rho} = 1/\tilde{V}$ :

$$\tilde{V}(1 - \tilde{T}) = \exp \left\{ \frac{\omega}{(1 - \omega)B_1} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{B_1 \tilde{P} e^{9\tilde{T}}}{\omega} \right)^{1-\omega} \right] \right\}$$

De acordo com Sanchez e Cho as equações semi-empíricas para representação do comportamento PVT de polímeros geralmente obedecem a um princípio de estados correspondentes. No caso da *Universal Padé* este comportamento é observado, sendo  $T^*$ ,  $P^*$  e  $\rho^*$  os três parâmetros de escala. O princípio de estados correspondentes apresentado pela equação *Universal Padé* para polímeros líquidos é mostrado na Figura 3.5.

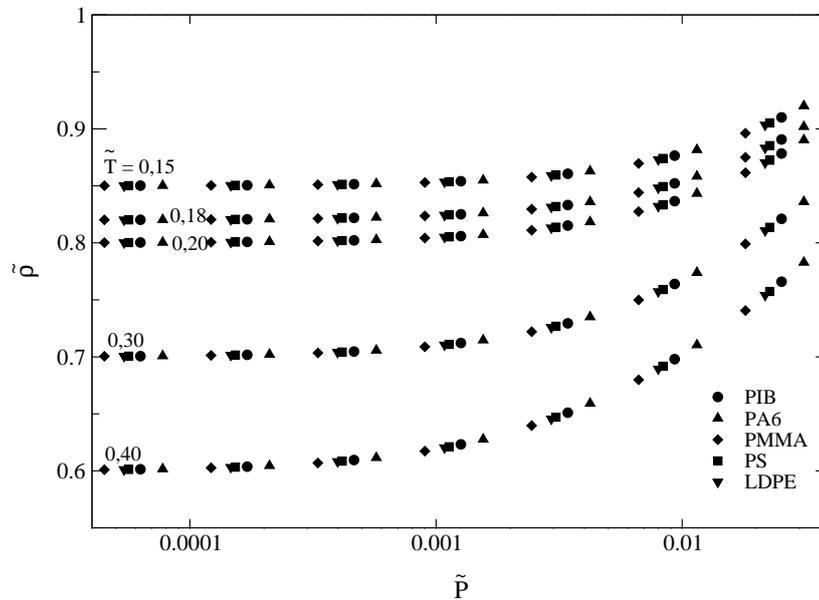


**Figura 3.5:** Relação entre massa específica ( $\tilde{\rho}$ ), pressão ( $\tilde{P}$ ) e temperatura ( $\tilde{T}$ ) reduzidas dada pela equação *Universal Padé* para a faixa de  $0,15 < \tilde{T} < 0,40$ .

Na Figura 3.5, pode-se observar a relação universal entre a massa específica ( $\tilde{\rho}$ ),

pressão ( $\tilde{P}$ ) e temperatura ( $\tilde{T}$ ) reduzidas para a faixa de  $0,15 < \tilde{T} < 0,40$ . Este intervalo de  $\tilde{T}$  compreende a faixa experimental na qual encontram-se a grande maioria dos polímeros líquidos. A faixa de pressão analisada corresponde a  $0 < P < 2000$  bar, o que resulta em baixas pressões reduzidas, já que  $P^*$  para a maioria dos polímeros é maior que 6000 MPa.

Uma vez que a *Universal Padé* correlaciona estados correspondentes, as mesmas curvas mostradas na Figura 3.5 são obtidas para qualquer polímero, como demonstrado na Figura 3.6 para cinco polímeros distintos. Vale ressaltar, que os pontos para

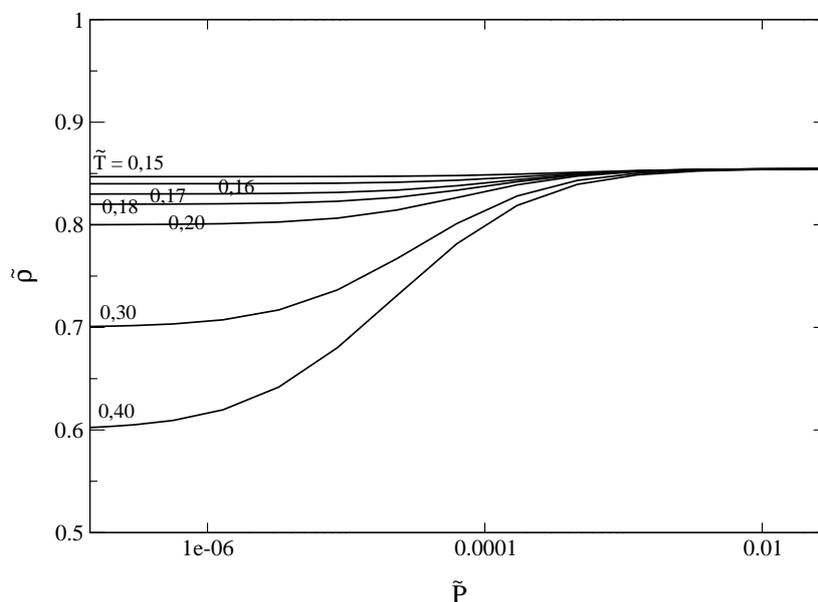


**Figura 3.6:** Sobreposição da relação entre  $\tilde{\rho}$ ,  $\tilde{P}$  e  $\tilde{T}$  dada pela equação *Universal Padé* para cinco diferentes polímeros.

os diferentes polímeros não se sobrepõem, como mostrado na Figura 3.6, pois uma única pressão absoluta corresponde a diferentes pressões reduzidas para cada material, uma vez que cada polímero possui uma  $P^*$  própria. Porém, como não poderia ser diferente, nenhum dos 5 polímeros mostrados apresenta uma tendência diferente dos demais, gerando as mesmas curvas mostradas na Figura 3.5.

A mesma análise pode ser realizada com a equação proposta PR-S. Na Figura 3.7

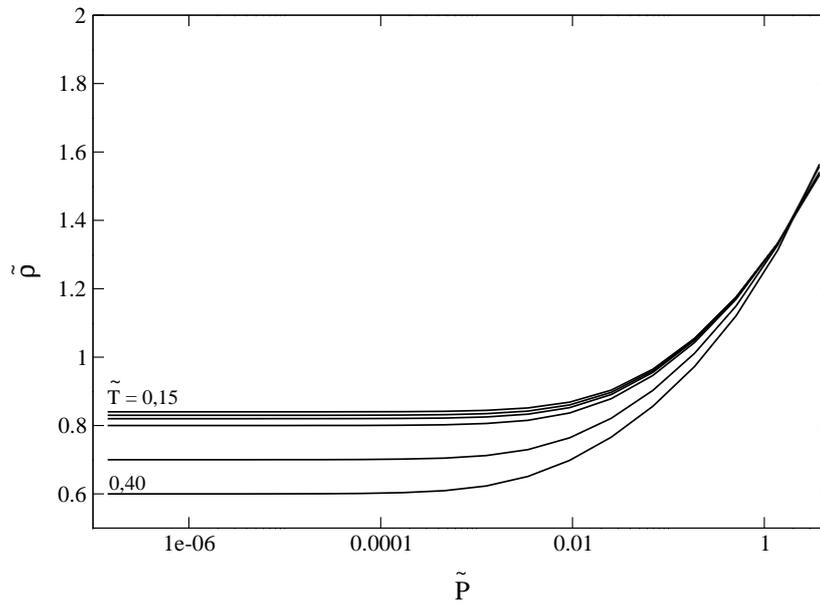
a relação generalizada entre  $\tilde{\rho}$ ,  $\tilde{P}$  e  $\tilde{T}$  pode ser verificada para o polímero PIB.



**Figura 3.7:** Relação entre massa específica ( $\tilde{\rho}$ ), pressão ( $\tilde{P}$ ) e temperatura ( $\tilde{T}$ ) reduzidas dada pela equação PR-S para o polímero PIB.

Nota-se que o formato da curva produzida pela PR-S difere da apresentada pela *Universal Padé*, principalmente em pressões maiores. Ambas as curvas apresentam um comportamento similar em baixas  $\tilde{P}$ , partindo do mesmo ponto inicial. Isto pode ser explicado pela escolha do ponto de pressão zero como referência e para simplificação, utilizado por ambas as equações. Como esperado, a medida em que a temperatura aumenta, a massa específica calculada diminui e todas as curvas tendem a um único valor de  $\tilde{\rho}$  em pressões elevadas.

Com relação ao comportamento da equação de Sanchez e Cho, um aspecto merece destaque. A *Universal Padé* prevê um aumento ilimitado da massa específica com o aumento da pressão. Isto implica que, na medida em que a pressão aumenta, o volume do polímero tende a zero. Esta resposta, ilustrada em detalhe na Figura 3.8 em ampla faixa de pressão, não é desejada para uma equação de estado, visto que o volume molar deve tender a um valor limite diferente de zero, que equivale ao volume mínimo



**Figura 3.8:** Relação entre  $\tilde{\rho}$ ,  $\tilde{P}$  e  $\tilde{T}$  dada pela equação *Universal Padé* para amplas faixas de pressão reduzida.

ocupado pelas moléculas. Já a equação PR-S apresenta o comportamento típico das equações cúbicas de estado, onde o volume molar em pressões elevadas tende ao valor de  $b$ . Esta tendência assintótica a  $b$  é bem ilustrada na Figura 3.7.

Era esperado que a equação proposta não apresentasse comportamento idêntico à *Universal Padé* para este tipo de comparação. Primeiramente pelo próprio formato específico de cada equação, mas principalmente, pelo fato da equação PR-S ser escalonada por apenas dois parâmetros ( $T^*$  e  $\rho^*$ ) contra três utilizados na *Universal Padé* ( $T^*$ ,  $P^*$  e  $\rho^*$ ).

A não utilização de um terceiro parâmetro para caracterização das substâncias na equação proposta, impede que a PR-S reproduza um comportamento generalizado para todos os polímeros como a equação *Universal Padé* ou mesmo como outras equações a três parâmetros para substâncias comuns. Mas mesmo com a utilização de apenas dois parâmetros, uma sobreposição nos limites de baixas e altas pressões é obtida, conforme mostrado na Figura 3.9.

Com a ajuda de mais um parâmetro, poderia-se ajustar com mais precisão a

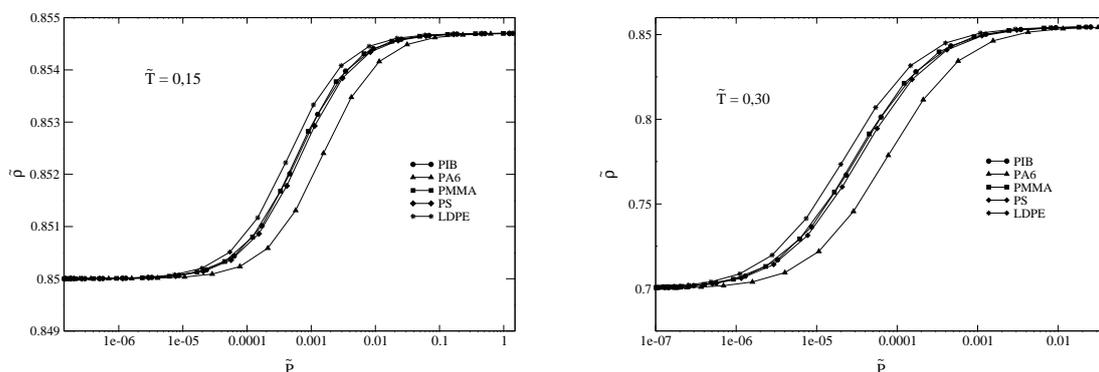


Figura 3.9: Observação da lei de escala para diferentes polímeros com a equação PR-S.

resposta da PR-S ao comportamento experimental dos polímeros puros, estendendo sua faixa linear a baixas  $P$  e levando o volume molar específico a  $b$  em pressões mais altas que as obtidas atualmente.

Na Figura 3.10, observa-se o desempenho das duas equações frente a dados experimentais para o LDPE e o PA6. Percebe-se claramente que a equação cúbica fornece

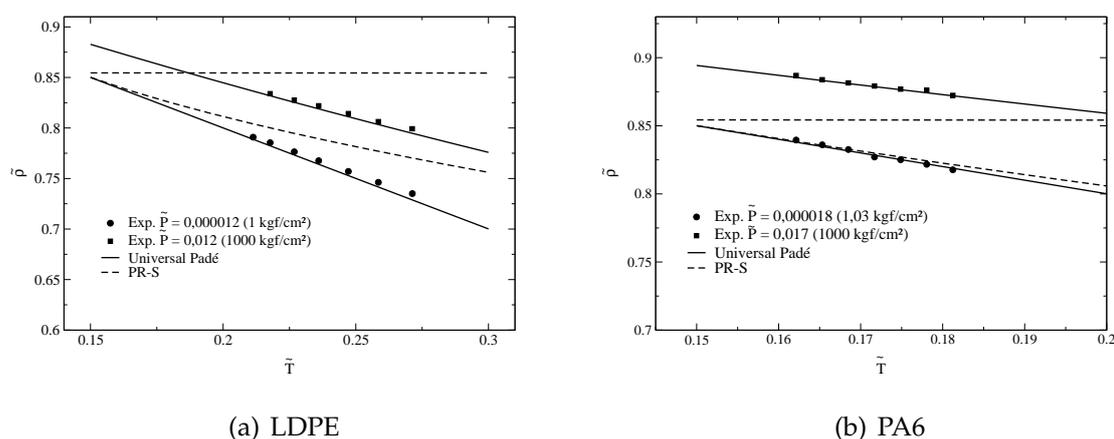


Figura 3.10: Relação entre  $\tilde{T}$  e  $\tilde{\rho}$  dada pelas equações Universal Padé e PR-S comparada com dados experimentais para LDPE e PA6.

um valor constante de massa específica em condições de pressão elevada. Esta resposta é inerente ao formado da equação. Poderia-se buscar uma formulação alternativa que fornecesse um valor maior de  $b$ , aumentando o volume mínimo molecular e ainda, que

o mesmo fosse atingido em pressões mais elevadas. Além disso, pode-se creditar estas discrepâncias mais pronunciadas em altas  $\tilde{P}$  ao fato do ponto de referência adotado para simplificação na equação PR-S ser em  $P = 0$ . Em condições próximas à referência, os resultados são muito bons, com desvios pequenos frente aos dados experimentais, sendo esta a região de interesse neste trabalho onde o equilíbrio líquido-vapor de sistemas polímero-solvente é observado. Mais detalhes na predição do volume molar de polímeros puros, são reportados na Seção 4.1. Finalmente, a perfeita concordância da equação *Universal Padé* com os dados experimentais é justificada pelo fato de seus parâmetros  $T^*$ ,  $P^*$  e  $\rho^*$  terem sido estimados com base nestes dados.

### 3.6 Análise da consistência termodinâmica

Segundo Michelsen e Mollerup (2007), exceto para hélio e hidrogênio, a função  $a(T)$  diminui a medida que  $T$  aumenta. Teoricamente, esta função deveria tender monotonicamente a um valor definido quando a temperatura tende a infinito, mas em alguns casos pode se tornar negativa em temperaturas maiores que a crítica ou apresentar um ponto de mínimo, como o caso da equação de Soave (Equação 2.10). Nas equações de PR e SRK,  $a(T)$  diminui com o aumento de  $T$  até chegar a zero em:

$$T_r = (1 + 1/m)^2 \quad (3.15)$$

e a medida que a temperatura aumenta mais,  $a(T)$  tende a infinito juntamente com  $T$ .

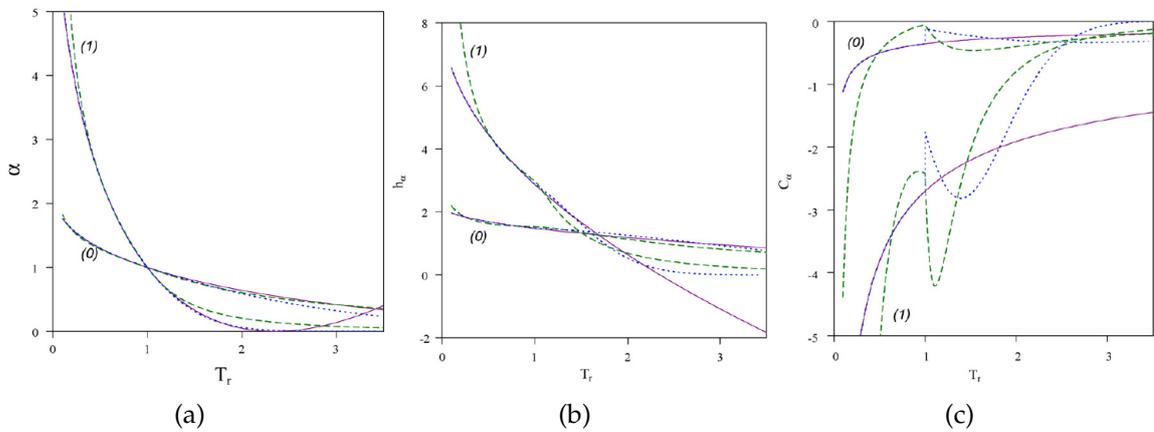
No trabalho de Neau et al. (2009), é realizada uma análise do comportamento da função  $\alpha(T_r)$  e de suas derivadas de primeira e segunda ordem. A análise em  $\alpha(T_r)$  equivale à  $a(T)$  uma vez que  $a(T) = a_c \alpha(T_r, \omega)$ , conforme a Equação 2.6. As derivadas de  $\alpha(T_r)$  com relação a temperatura, são utilizadas para calcular propriedades termodinâmicas como a entalpia e calor específico. Assim, além de garantir o desenvolvimento de uma função  $\alpha(T_r)$  termodinamicamente consistente, deve-se analisar também o comportamento de  $d\alpha/dT$  e  $d^2\alpha/dT^2$ .

Em Neau et al. (2009) foram analisadas as equações de Soave (Equação 2.10), Boston-Mathias (Equação 2.11) e Twu (Equação 2.15). Os autores verificaram o comportamento de  $\alpha(T_r)$  com a temperatura, assim como sua derivada primeira e segunda

na forma das variáveis  $h_\alpha$  e  $C_\alpha$ , definidas por:

$$h_\alpha \equiv \frac{d(\alpha/T_r)}{d(1/T_r)} = \alpha - T_r \frac{d\alpha}{dT_r}, \quad C_\alpha \equiv \frac{dh_\alpha}{dT_r} = -T_r \frac{d^2\alpha}{dT_r^2} \quad (3.16)$$

O comportamento destas variáveis em função da temperatura reduzida foi analisada para duas condições limite:  $\omega = 0$  e  $\omega = 1$ . Alguns resultados, retirados diretamente de Neau et al. (2009), podem ser vistos na Figura 3.11. As linhas contínuas correspondem à equação de Soave, as tracejadas à resposta de Twu, e a pontilhada à Boston–Mathias.



**Figura 3.11:** Variação das funções  $\alpha$ ,  $h_\alpha$  e  $C_\alpha$  com a temperatura reduzida  $T_r$  das equações de Soave (contínua), Twu (tracejada) e Boston–Mathias (pontilhada) onde (0) corresponde ao limite de  $\omega = 0$  e (1) ao limite de  $\omega = 1$ . Figuras retiradas de Neau et al. (2009).

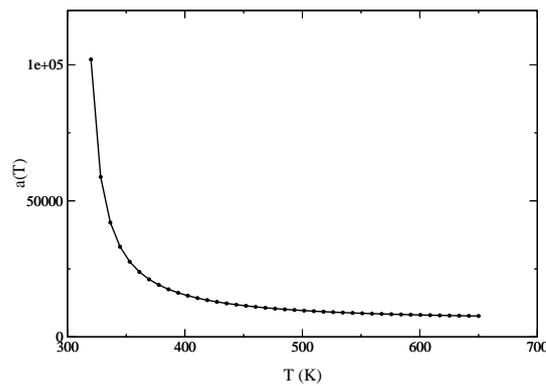
De acordo com os autores, a função  $\alpha$  de Soave apresenta um mínimo na sua função em  $T_r = 2,348$  para  $\omega = 1$  e em  $T_r = 9,507$  para  $\omega = 0$ . De acordo com Michelsen e Mollerup (2007) e Neau et al. (2009) este comportamento é considerado anormal visto que a função  $\alpha$  deveria decrescer monotonicamente com o aumento de  $T$ . Porém, como este comportamento é verificado somente em altas temperaturas, a utilização da equação de Soave em aplicações industriais comuns, geralmente abaixo do ponto crítico das substâncias, não compromete os resultados. Já a resposta das funções  $h_\alpha$  e  $C_\alpha$  para Soave não apresentam pontos de inflexão nem descontinuidades, como o esperado. Para as funções de Twu e Boston–Mathias, a função  $\alpha$  se comporta adequadamente enquanto suas derivadas mostram anormalidades como inflexões e descontinuidades em temperaturas reduzidas mais baixas, da ordem de  $T_r = 0,5$ .

O termo atrativo  $a(T)$  proposto neste trabalho também foi analisado, assim como suas derivadas de primeira e segunda ordem com relação a temperatura  $T$ . A função  $a(T)$  é expressa pela Equação 3.9 enquanto suas derivadas são dadas pelas funções  $h_a$  e  $C_a$ , análogas às utilizadas por Neau et al., descritas por:

$$h_a = \frac{d(a/T)}{d(1/T)} = a - T \frac{da}{dT} \quad (3.17)$$

$$C_a = \frac{dh_a}{dT} = -T \frac{d^2a}{dT^2} \quad (3.18)$$

Na Figura 3.12, é mostrado o comportamento da variável  $a(T)$  em função da temperatura para o polímero PIB. A faixa de temperatura analisada na Figura 3.12

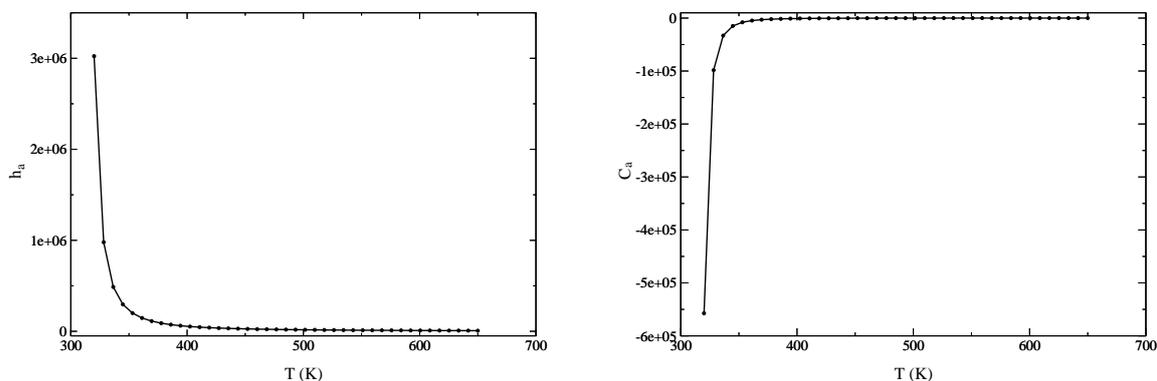


**Figura 3.12:** Variação da função  $a(T)$  com a temperatura  $T$ , calculada pela Equação 3.9 proposta para o intervalo de  $317\text{K} < T < 650\text{K}$  para o PIB.

comprende o intervalo de temperaturas experimentais utilizadas para a estimação dos parâmetros da equação de Sanchez, que é de  $53^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$ . Partiu-se do ponto de fusão do polímero,  $44^\circ\text{C}$  (317 K), até  $377^\circ\text{C}$  (650 K), temperatura próxima a degradação do PIB. Percebe-se que a função  $a(T)$  apresenta uma tendência decrescente com a temperatura, até chegar a um valor limite diferente de zero.

Na Figura 3.13 são apresentadas as curvas correspondentes às derivadas de primeira e segunda ordem da função  $a(T)$  expressas pelas funções  $h_a$  e  $C_a$  para a mesma faixa de temperatura da Figura 3.12.

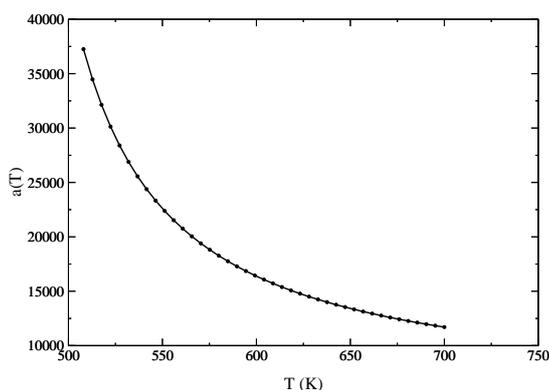
As funções  $h_a$  e  $C_a$  não apresentam pontos de inflexão ou descontinuidade den-



**Figura 3.13:** Variação das funções  $h_a$  e  $C_a$  com a temperatura  $T$ , calculadas com a equação PR-S para o intervalo de  $317\text{K} < T < 650\text{K}$  para o PIB.

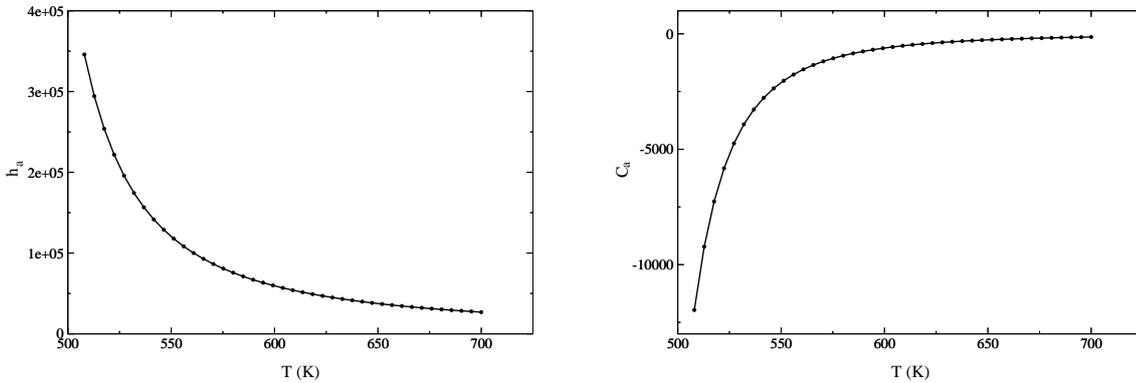
tro do intervalo de temperatura analisado, o que segundo Neau et al. (2009) é o desejado para estas funções. Este comportamento é um indício de que a predição de outras propriedades termodinâmicas, como entalpia e calor específico, a partir da equação proposta pode apresentar bons resultados.

A mesma análise foi realizada para diferentes polímeros. Na Figura 3.14, é ilustrada a variação de  $a(T)$  para o PA6. Na Figura 3.15 são mostradas as funções  $h_a$  e  $C_a$ . Neste caso, a faixa de temperatura utilizada foi de 509K a 700K, do ponto de fusão



**Figura 3.14:** Variação da função  $a(T)$  com a temperatura  $T$ , calculada pela Equação 3.9 proposta para o intervalo de  $317\text{K} < T < 650\text{K}$  para o PA6.

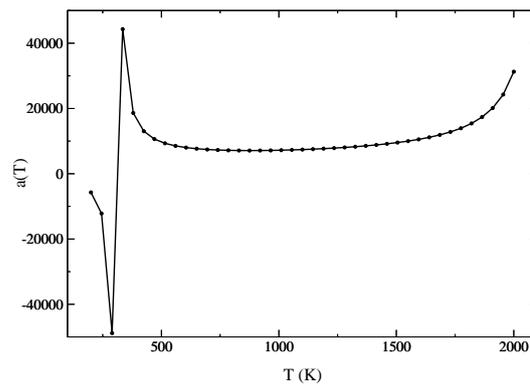
à temperatura de degradação do PA6. Apesar de as faixas de temperatura analisadas



**Figura 3.15:** Variação das funções  $h_a$  e  $C_a$  com a temperatura  $T$ , calculadas com a equação PR-S para o intervalo de  $317\text{K} < T < 650\text{K}$  para o PA6.

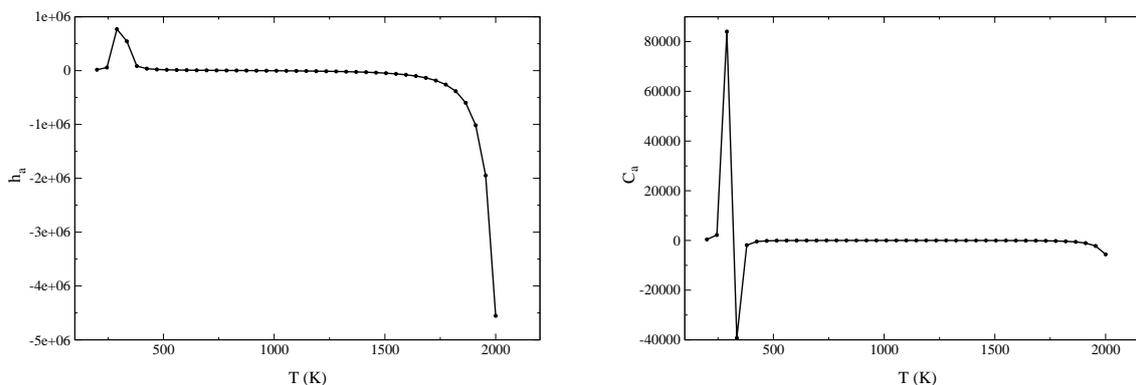
serem específicas para cada espécie, fica claro que a mesma tendência é apresentada pelas três funções para o PIB e PA6.

A fim de extrapolar a observação do comportamento de  $a(T)$ ,  $h_a$  e  $C_a$  para um intervalo mais amplo de temperatura, a mesma verificação foi realizada em uma faixa de 200 K a 2000 K. Os resultados para o PIB podem ser visualizados na Figura 3.16 para  $a(T)$  e na Figura 3.17 para as suas derivadas.



**Figura 3.16:** Variação da função  $a(T)$  com a temperatura  $T$ , calculada pela Equação 3.9 proposta para o intervalo de  $200\text{K} < T < 2000\text{K}$  para o polímero PIB.

Entre 200 K e 2000 K, intervalo bem maior que a faixa do PIB líquido, ficam evi-



**Figura 3.17:** Variação das funções  $h_a$  e  $C_a$  com a temperatura  $T$ , calculadas com a equação PR-S para o intervalo de  $200\text{K} < T < 2000\text{K}$  para o polímero PIB.

dentos algumas anormalidades. Logo no início, em baixa temperatura, a variável  $a(T)$  apresenta uma variação brusca com inversão de valor da sua derivada, que é consequentemente refletida nas funções  $h_a$  e  $C_a$ . Tanto no caso do PIB como para os demais polímeros, esta variação foi observada sempre em temperaturas abaixo do ponto de fusão. Na medida em que a  $T$  aumenta, passando dos 1000 K,  $a(T)$  passa a aumentar e tende a infinito, como reportado por Michelsen e Mollerup (2007) para as equações PR e SRK. Já para o PA6, a divergência de  $a(T)$  com a temperatura acontece bem acima de 2000 K, o que pode acontecer devido ao fato de suas temperaturas de fusão e degradação serem maiores do que as do PIB.

Apesar destas anormalidades, a equação proposta sempre apresentou tendências consideradas ideais entre as temperaturas de fusão e degradação dos materiais investigados. A tendência a infinito do termo atrativo sempre acontece em temperaturas muito mais altas do que as de síntese ou processamento dos materiais analisados e a troca de sinal da derivada sempre em temperaturas inferiores a condição de polímero fundido.

Já para o termo de co-volume  $b$ , de acordo com Michelsen e Mollerup (2007), a sua não dependência com a temperatura não é somente uma questão de conveniência. Para garantir a condição de estabilidade térmica, isto é  $T/C_V > 0$ ,  $b$  não pode ser função de  $T$ . Em altas densidades onde o volume molar  $v$  se aproxima de  $b$ , a contribuição repulsiva se sobrepõe à atrativa. Neste caso o  $C_V$  residual predomina e a condição de

estabilidade térmica exige que:

$$\left(\frac{C_V}{T}\right)_{repulsivo} = \frac{R}{v-b} \left(-2b_T - Tb_{TT} - \frac{Tb_T^2}{v-b}\right) + \frac{C_V^{id}}{T} > 0 \quad (3.19)$$

que não é atingível a menos que  $b$  seja independente de  $T$ , pois segundo Salim e Trebble (1991) o último termo do parêntesis é sempre negativo. A expressão de  $b$  proposta pela Equação 3.10 é independente de  $T$ , sendo apenas função da massa molar do polímero e de  $\rho^*$ .

# Capítulo 4

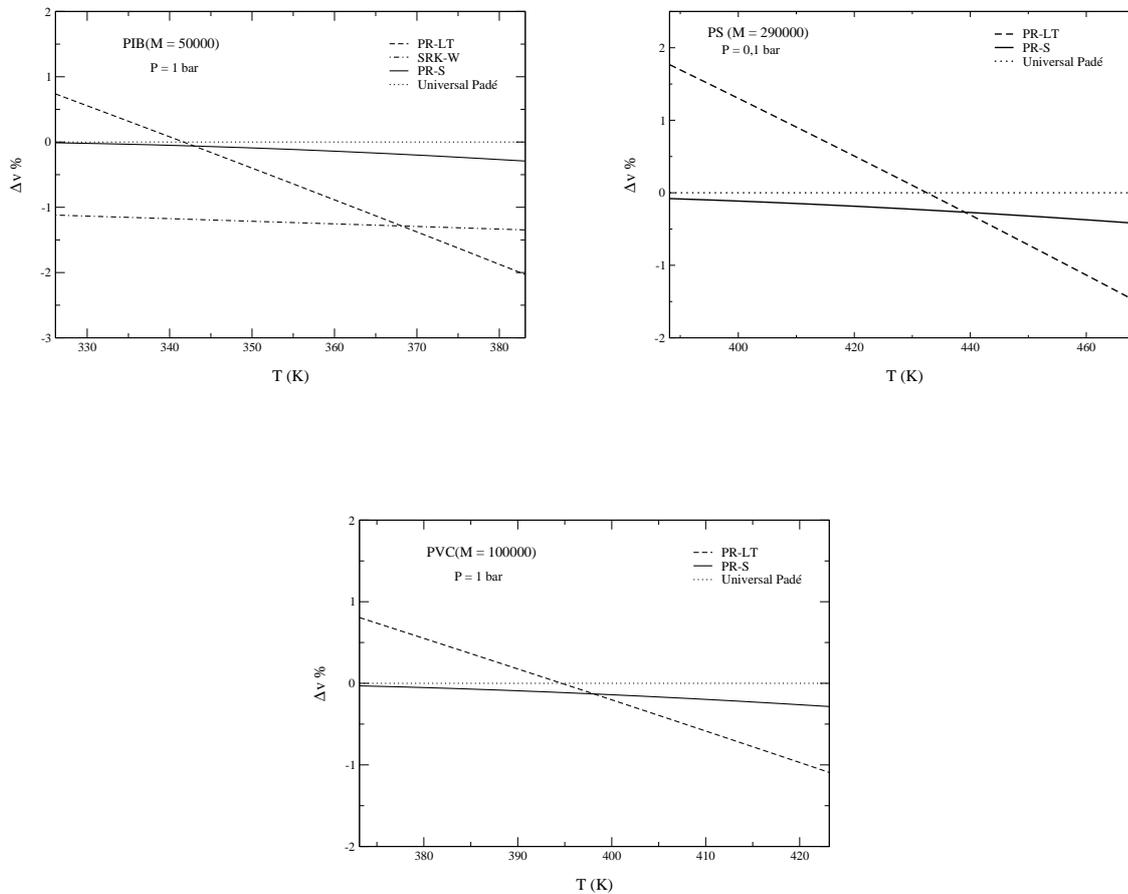
## Aplicações

*Neste Capítulo são apresentados os resultados dos testes com a equação de estado PR-S proposta neste trabalho e a regra de mistura UGMR. Os cálculos realizados foram comparados com predições de outros modelos e também com dados experimentais encontrados na literatura. Primeiramente, são mostrados os testes com polímeros puros e em seguida os resultados de equilíbrio líquido-vapor para misturas de solventes, polímero-solvente e sistemas contendo biodiesel. Por fim, é apresentado um estudo preliminar da aplicação da equação proposta para o cálculo do VLE de misturas de óleos vegetais e solventes.*

### 4.1 Comportamento PVT de Polímeros Puros

Os resultados da predição de volume molar de polímeros puros obtidos com a equação PR-S foram comparados com as respostas das equações de Louli e Tassios (2000) e Wang (2007), referenciadas por PR-LT e SRK-W, respectivamente. Além disso, tomou-se como padrão as respostas da equação *Universal Padé*, proposta em Sanchez e Cho (1995), por a mesma apresentar desvios da mesma ordem de determinações experimentais, conforme verificado pelos autores.

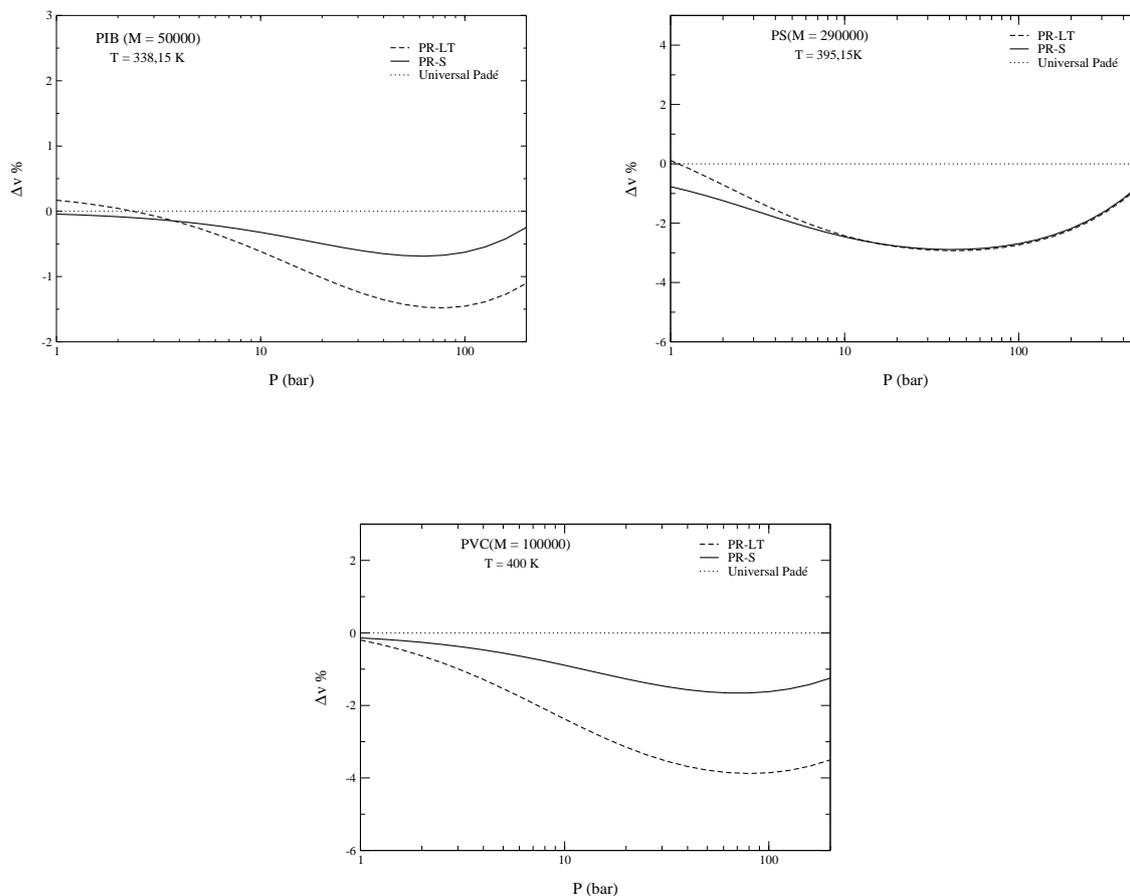
A Figura 4.1 mostra o erro percentual nas predições do volume molar em experimentos isobáricos para os polímeros PIB, PS e PVC. Os resultados com a equação SRK-W não foram incluídos nas figuras quando a diferença percentual entre o valor referência e o calculado foi maior que 15% ( $|\Delta v\%| > 15\%$ ).



**Figura 4.1:** Erro percentual ( $\Delta v\%$ ) na predição do volume molar *versus* temperatura  $T$  para o PIB ( $\bar{M}_w = 50000$ ), PS ( $\bar{M}_w = 290000$ ) e PVC ( $\bar{M}_w = 100000$ ), em pressão constante.

Em baixas pressões, os resultados da equação proposta se mostram bastante adequados para uma ampla faixa de temperatura. A utilização de uma função  $a(T)$  dependente da temperatura leva a melhores predições, reduzindo os erros sistemáticos apresentados pela equação PR-LT. Já os desvios encontrados nos testes com altas pressões ( $> 300$  bar) são ligeiramente maiores, como serão vistos a seguir. Entretanto, como estamos mais interessados na representação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas polímero-solvente, que acontece em pressões mais baixas, estes desvios não causam perda significativa do potencial de aplicação da equação.

Na Figura 4.2 são apresentados testes isotérmicos, onde novamente se percebe uma maior proximidade à resposta desejada com a utilização da equação proposta PR-S.



**Figura 4.2:** Erro percentual ( $\Delta v\%$ ) na predição do volume molar *versus* pressão  $P$  para o PIB ( $\overline{M}_w = 50000$ ), PS ( $\overline{M}_w = 290000$ ) e PVC ( $\overline{M}_w = 100000$ ), em temperatura constante.

Para uma avaliação mais rigorosa da equação PR-S quando utilizada para a representação da relação PVT de polímeros puros, comparações quantitativas foram realizadas. Na Tabela 4.1 pode ser visto o desvio médio absoluto no cálculo do volume molar específico com relação a dados experimentais, em pressões próximas à atmosférica. Este desvio é calculado por

$$AAD(Absolute\ Average\ Deviation) = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |V_{exp} - V_{calc}| \quad (4.1)$$

A Tabela 4.2 mostra a mesma comparação, porém em uma faixa mais ampla de pressão (até 2000 bar). Nestas tabelas, os desvios da equação *Universal Padé* não são retirados diretamente do artigo de Sanchez e Cho (1995). Neste trabalho, os erros são calculados com base em dados brutos, sem suavização, ao contrário do realizado no texto original. O mesmo procedimento foi adotado com as equações PR-LT and SRK-W.

**Tabela 4.1:** AAD na predição do volume molar específico de polímeros puros, em pressões próximas a pressão atmosférica (0,96 - 1 bar).

Polímero	Fonte dos dados experimentais	faixa de T (°C)	AAD x 10 <sup>4</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )			
			U. Padé	PR-S	PR-LT	SRK-W
PS	(QUACH; SIMHA, 1971)	115 - 196	6,4	61,0	101	1920
PVC	(RODGERS, 1993)	100 - 150	7,4	11,7	49,2	712
a-PP	(ZOLLER, 1979b)	80 - 120	11,7	91,1	96,5	1005
i-PP	(RODGERS, 1993)	180 - 297	54,6	1855	1580	4631
PMMA	(OLABISI; SIMHA, 1975)	114 - 159	1,1	49,4	318	
LDPE	(ZOLLER, 1979a)	120 - 235	66,4	57,6	207	10210
BPE	(OLABISI; SIMHA, 1975)	125 - 198	137	609		
LPE	(OLABISI; SIMHA, 1975)	142 - 200	8,8	678		
i-PB	(ZOLLER, 1979b)	133 - 246	11,7	1055		
PA6	(WANG et al., 1992)	236 - 296	10,0	17,7		
PA66	(WANG et al., 1992)	246 - 298	8,5	244		
PCHMA	(OLABISI; SIMHA, 1975)	123 - 198	12,5	94,3	116	
PCL	(RODGERS, 1993)	100 - 148	26,0	92,7		
PECH	(RODGERS, 1993)	60 - 140	1,7	139		
PMP	(ZOLLER, 1977)	241 - 319	22,0	814	227	
PnBMA	(OLABISI; SIMHA, 1975)	34 - 200	12,8	167		
PoMS	(QUACH; SIMHA, 1971)	139 - 198	51,8	88,0	227	
PTFE	(ZOLLER, 1978)	330 - 373	15,5	959		
PVME	(OUGIZAWA et al., 1991)	29 - 197	57,5	122	236	

Como observado em todos os casos, a equação *Universal Padé* apresentou os menores valores de desvio na predição do volume molar. Este resultado já era esperado, uma vez que esta equação foi desenvolvida especialmente para a predição de volume de polímeros líquidos puros em amplas faixas de pressão e temperatura.

Em baixas pressões, a equação de estado proposta mostra os melhores resultados para quase todos os casos quando comparada com as demais CEOS. O desvio máximo foi de aproximadamente 18% e a média dos desvios não ultrapassou 10%, o que é um resultado excelente para uma equação cúbica. Quando uma ampla faixa de pressão é considerada, todas as equações apresentam erros maiores, especialmente as cúbicas (como pode ser verificado na Figura 4.2). A equação *Universal Padé* continua apresentando os melhores resultados enquanto as demais se aproximam em precisão, principalmente a equação proposta e a PR-LT.

Fica evidente que em altas pressões as CEOS não apresentam a mesma confiabilidade que em pressões baixas e moderadas. Entretanto, neste trabalho estamos interessados no equilíbrio líquido-vapor de sistemas que acontece em pressões mais

**Tabela 4.2:** AAD na predição do volume molar específico de polímeros puros em ampla faixa de pressão (0-2000 bar).

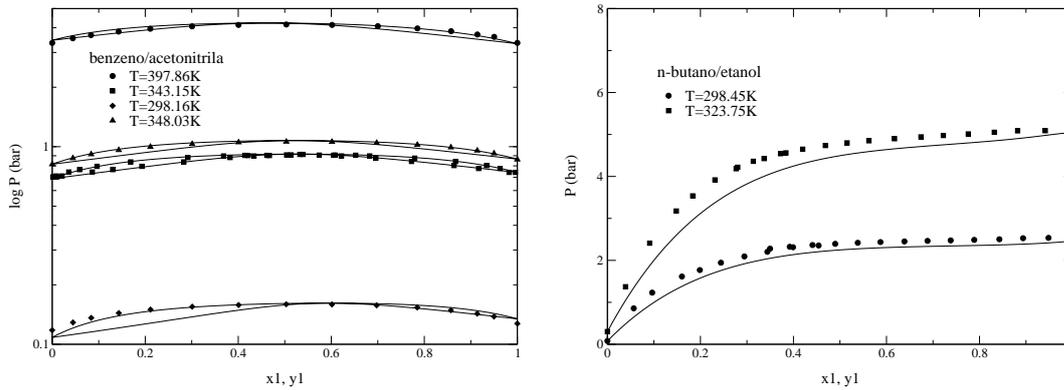
Polímero	Fonte dos dados experimentais	faixa de T (°C)	AAD x 10 <sup>4</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )			
			U. Padé	PR-S	PR-LT	SRK-W
PS	(QUACH; SIMHA, 1971)	115 - 196	40,4	172	175	738
PVC	(RODGERS, 1993)	100 - 150	36	138	141	1613
a-PP	(ZOLLER, 1979b)	80 - 120	12,8	349	181	3014
i-PP	(RODGERS, 1993)	180 - 297	206	1104	760	3934
PMMA	(OLABISI; SIMHA, 1975)	114 - 159	26,6	156	224	
LDPE	(ZOLLER, 1979a)	120 - 235	48,5	234	221	9994
BPE	(OLABISI; SIMHA, 1975)	125 - 198	102	707		
LPE	(OLABISI; SIMHA, 1975)	142 - 200	268	1027		
i-PB	(ZOLLER, 1979b)	133 - 246	15,3	511		
PA6	(WANG et al., 1992)	236 - 296	9,2	29,3		
PA66	(WANG et al., 1992)	246 - 298	17,5	270		
PCHMA	(OLABISI; SIMHA, 1975)	123 - 198	20,6	219	206	
PCL	(RODGERS, 1993)	100 - 148	13,9	283		
PECH	(RODGERS, 1993)	60 - 140	11,8	142		
PMP	(ZOLLER, 1977)	241 - 319	29,4	984	877	
PnBMA	(OLABISI; SIMHA, 1975)	34 - 200	15,8	338		
PoMS	(QUACH; SIMHA, 1971)	139 - 198	37,9	177	212	
PTFE	(ZOLLER, 1978)	330 - 373	9,8	1556		
PVME	(OUGIZAWA et al., 1991)	29 - 197	33,7	238	258	

baixas, e nesta condição os resultados indicam que a equação proposta é capaz de descrever adequadamente os sistemas estudados.

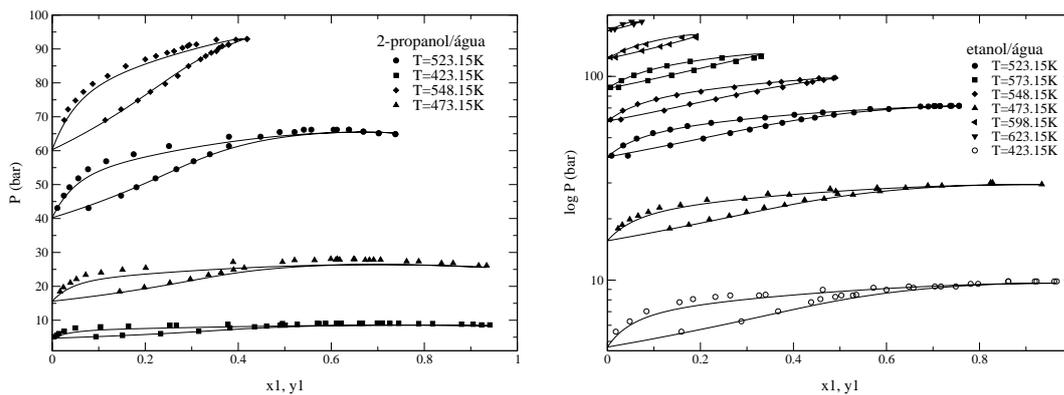
## 4.2 Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas

### 4.2.1 Testes preliminares com regras de mistura para sistemas não-poliméricos

Primeiramente, foram realizados testes com a implementação da regra de mistura UGMR (Seção 3.4). Para isso, foram realizados cálculos de ponto de bolha que foram comparados com dados experimentais, como visto nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. Para a geração dos resultados, foi utilizada a equação de estado PR original. Os termos atrativo e de co-volume foram calculados através das relações clássicas, Equações 1.2 e 1.3, dependentes das constantes críticas. Isto porque para as substâncias que possuem dados críticos disponíveis, o uso da equação PR-S não se justifica uma vez que teriam que ser estimados seus parâmetros  $\rho^*$  e  $T^*$  em detrimento de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  já determinados



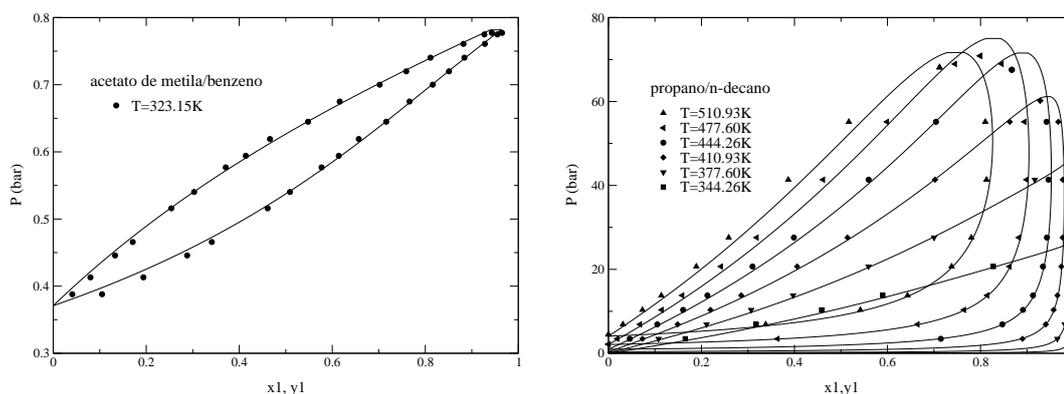
**Figura 4.3:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor ( $P$  versus  $x_1, y_1$ ) com a regra de mistura UGMR para as misturas benzeno/acetoneitrila e n-butano/etanol em ampla faixa de temperatura.



**Figura 4.4:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor ( $P$  versus  $x_1, y_1$ ) com a regra de mistura UGMR para as misturas 2-propanol/água e etanol/água em ampla faixa de temperatura.

experimentalmente e facilmente encontrados na literatura. Assim, nesta seção todos os cálculos foram realizados com a equação PR acoplada ao modelo UNIFAC modificado com os parâmetros de interação estimados para a regra de mistura PSRK. Os dados experimentais foram extraídos de Holderbaum et al. (1991), Nagata e Hayashida (1970), Barr-David e Dodge (1959), Reamer e Sage (1966), Srivastava e Smith (1986).

Para uma comparação quantitativa com relação a outras regras de mistura, foi calculado o desvio com relação aos dados experimentais obtidos pelas previsões através



**Figura 4.5:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor ( $P$  versus  $x_1, y_1$ ) com a regra de mistura UGMR para as misturas acetato de metila/benzeno e propanol/n-decano em ampla faixa de temperatura.

da equação:

$$\Delta P(\%) = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left| \frac{(P_i^{calc} - P_i^{exp})}{P_i^{exp}} \right| \times 100, \quad (4.2)$$

onde  $NP$  representa o número de pontos experimentais.

Os resultados da regra de mistura UMR, apresentados nas tabelas que seguem, foram retirados diretamente do artigo no qual ela foi proposta (VOUTSAS et al., 2004). Além desta, foram utilizadas as regras de mistura PSRK (HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991), sem a extensão de Mathias-Copeman para o termo  $\alpha$ , e a VTPR (AHLERS; GMEHLING, 2002a), ambas associadas ao modelo de  $G^E$  UNIFAC modificado. A comparação para alguns sistemas pode ser visualizada na Tabela 4.3, com os dados experimentais retirados de Holderbaum et al. (1991), Nagata e Hayashida (1970), Barr-David e Dodge (1959). Em alguns casos, não foi possível obter a convergência do algoritmo de ponto de bolha com a regra PSRK. Nestes casos, não foi reportado valor de desvio. Este problema deve ser investigado e solucionado. Acredita-se que um possível problema esteja na falta da implementação da função de Mathias-Copeman.

Como pode ser visto na Tabela 4.3, exceto para o sistema etanol/n-butano, os resultados obtidos pela generalização utilizada são similares aos resultados das demais regras de mistura e em alguns casos, até melhor.

O exemplo da mistura etanol/n-butano foi melhor explorado, através de mais

**Tabela 4.3:** Comparação na predição do VLE, através do desvio na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ), para misturas simples.

Sistema	T (K)	P (bar)	NP	UGMR	$\Delta P(\%)$		
					UMR	VTPR	PSRK
benzeno/acetato de metila	323	0,39-0,78	17	0,8	1,3	3,6	1,5
etanol/água	423,15	5,6-9,9	17	3,8	3,6	10,6	5,2
	473,15	17,9-29,5	17	2,5	4,2	10,1	7,4
	523,15	40,8-71,7	15	1,2	5,0	7,1	
	548,15	61,4-98,6	11	0,5	4,1	7,4	
	573,15	88,5-125,5	7	1,5	2,5	6,0	9,0
	598,15	124-157	6	2,5	0,9	4,7	6,0
	623,15	170,6-185,5	3	0,2	0,5	3,1	2,2
2-propanol/água	423,15	5,6-9,9	19	3,3	8,0	15,3	5,4
	473,15	17,9-29,5	18	4,0	6,0	14	8,8
	523,15	40,8-71,7	13	4,0	3,0	9,0	
	548,15	61,4-98,6	17	3,3	2,3	11,8	
	573,15	88,5-125,5	5	1,3	3,2	8,0	
etanol/n-butano	298,5	0,08-2,54	24	8,2	3,5	6,5	7,7
	323,5	0,30-5,04	24	8,7	4,3	7,1	7,6
	343,7	0,8-8,8	24	8,5	4,6	7,2	7,1

testes de ponto de bolha com as as equações PR e SRK combinadas aos modelos de  $G^E$  NRTL e UNIFAC. Os parâmetros do modelo NRTL para a mistura foram tirados de Moilanen et al. (2008). Os resultados, expressos em termos de  $\Delta P(\%)$ , são mostrados na Tabela 4.4. Os dados experimentais foram retirados de (HOLDERBAUM et al., 1991).

**Tabela 4.4:** Resultados de predição de pressão do ponto de bolha para a mistura etanol/n-butano com diferentes combinações de CEOS e modelos de  $G^E$  utilizando a regra de mistura UGMR.

Sistema	T(K)	PR-UNIFAC	SRK-UNIFAC	PR-NRTL	SRK-NRTL
etanol/n-butano	298,5	8,2	8,4	4,9	5,0
	323,5	8,7	8,3	3,9	3,6
	343,7	8,5	7,8	4,8	4,2

Os resultados da Tabela 4.4 mostram que o modelo NRTL é mais adequado para esta mistura, levando a resultados de  $\Delta P(\%)$  com a UGMR similares aos obtidos com as outras regras de mistura.

Por outro lado, para a mistura benzeno/acetonitrila, a combinação com UNIFAC apresenta resultados melhores que NRTL para temperaturas elevadas (Figura 4.6), provavelmente pela dependência com a temperatura que os parâmetros de interação apresentam.

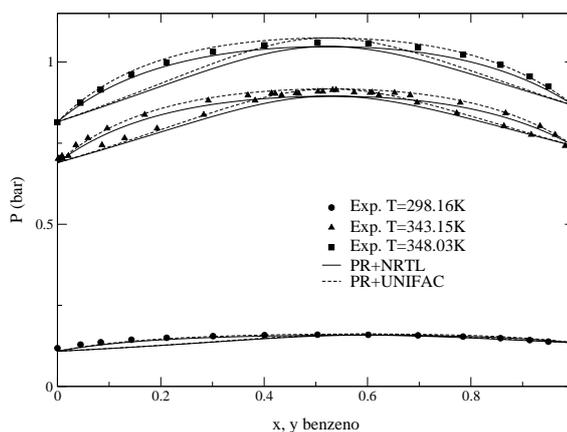


Figura 4.6: Resultados para o sistema benzeno/acetonitrila.

### 4.2.2 VLE de soluções poliméricas

Para a avaliação do desempenho da equação PR-S e da regra de mistura UGMR na predição do equilíbrio de soluções polímero-solvente, cálculos de ponto de bolha foram realizados com diversos sistemas em diferentes condições de temperatura e pressão. Os resultados foram comparados com dados experimentais e outras equações de estado.

Os parâmetros da equação PR-LT e SRK-W ( $a_i$  e  $b_i$ ) dos polímeros puros foram retirados respectivamente de Louli e Tassios (2000) e Wang (2007) e podem ser visualizados nas Tabelas 4.5 e 4.6, em suas unidades de medida originais.

Vale ressaltar que para os solventes, os termos atrativo e de co-volume dos componentes puros foram obtidos pelas Equações 1.2 e 1.3, enquanto que para os polímeros puros os parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  foram obtidos com as equações PR-LT ou SRK-W ou a proposta PR-S. Os termos  $a$  e  $b$  da mistura como um todo são calculados com o auxílio das

**Tabela 4.5:** Parâmetros  $a/M$  e  $b/M$  para a equação PR-LT extraídos de Louli e Tassios (2000).

Polímero	$a/M$ ( $cm^6 bar/mol g$ )	$b/M$ ( $cm^3/g$ )
LDPE	1373984	1,1991
PS	1315409	0,9549
PVAc	1847343	0,8428
PMMA	1277496	0,8407
PIB	2307400	1,0882
PEO	2278342	0,9497
PDMS	1021986	0,9968
PVME	1219650	0,9801
PVC	998549	0,7154
PoMS	1414377	0,9746
PCHMA	1234992	0,9085
PMP	2645412	0,9968
i-PP	1292409	1,2444
a-PP	1627639	1,1716

**Tabela 4.6:** Parâmetros  $a/M$  e  $b/M$  para a equação de SRK-W extraídos de Wang (2007).

Polímero	$a/M$ ( $m^6 Pa/mol g$ )	$b/M$ ( $dm^3/g$ )
PS	0,02998	1,0224E-03
PVC	0,01766	0,5576E-03
PIB	0,02760	0,9400E-03
PEO	0,02267	0,7367E-03
PVAc	0,02449	0,7150E-03
LDPE	0,00735	0,2047E-03

regras de mistura.

Alguns resultados são mostrados na Tabela 4.7 para soluções de polietileno de baixa densidade (LDPE), com os dados experimentais retirados de Surana et al. (1997). Na Tabela 4.8 foram agrupados os resultados para o PDMS, PBD, PEO, PS, PVAc, PIB e PMMA. Os dados experimentais foram extraídos de Hwang et al. (1998), Gupta e Prausnitz (1995), Wen et al. (1991), Wohlfarth (1994).

Novamente, para os casos onde não foi obtida convergência para o ponto de bolha ou ainda quando não foi possível encontrar os parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  (caso do PMMA com SRK-W), os valores de  $\Delta P(\%)$  não foram reportados.

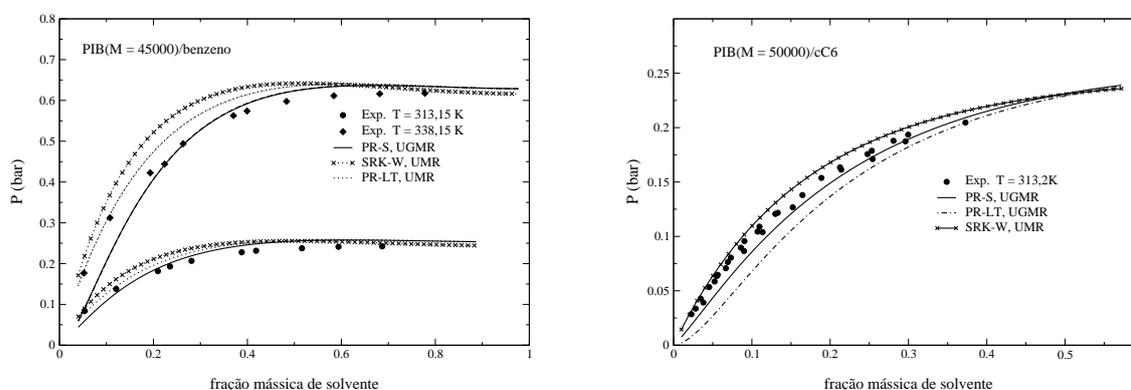
Como pode ser visto, a generalização UGMR não diminui a precisão nos resultados. Os desvios calculados frente a dados experimentais são baixos e as regras de

**Tabela 4.7:** Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) de soluções contendo LDPE.

Sistema	T (C)	Pexp. (bar)	$\Delta P(\%)$						
			PR-S	UGMR		UMR			VT-PR
				PR-LT	SRK-W	PR-S	PR-LT	SRK-W	
LDPE(76000)-1-penteno	150,5	1,5-16,5	11	13	76	8,1	6,6	154	5,6
	201	4,2-32,8	9,4	11		13	5,7		14
LDPE(76000)-3-pentanona	152	0,7-3,4	14	13	85	29	27		27
	204	1,5-9,8	15	15	107	32	30		29
LDPE(76000)-Ciclopentano	152,5	1,7-10,1	10	10	74	13	11	120	11
	201	2,6-22,5	10	9,8	91	13	11	148	11
LDPE(76000)-Isopropilamina	154	4,3-20,0	12	14	77	1,6	2,5	128	3,5
	202	4,5-38,4	6,4	5,2		8,4	8,9		8,4
LDPE(76000)-n-pentano	150,5	2,4-15,0	11	13	60	7,8	8,5	102	9,5
	201	2,6-30,6	9,3	11		8,9	9,0		8,9
LDPE(76000)-acetato de propila	153	0,8-3,8	13	13	88	28	26		24
	201	1,5-10,4	11	11	99	21	20		18

mistura se alternam com os menores erros.

Adicionalmente, os resultados para sistemas contendo PIB e PS podem ser vistos nas Figuras 4.7 e 4.8. A fim de facilitar a visualização, alguns modelos foram excluídos

**Figura 4.7:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão *versus* fração mássica de solvente) para sistemas contendo PIB.

das figuras, mantendo sempre os de melhor resultado. A regra de mistura UGMR apresentou resultados levemente superiores para a maioria dos casos, especialmente quando associada à equação PR-S. É importante também observar que a qualidade da predição não depende isoladamente da equação de estado ou da regra de mistura, mas sim do par CEOS-(regra de mistura) utilizado, como fica evidente, por exemplo, nos

**Tabela 4.8:** Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para diversas soluções poliméricas.

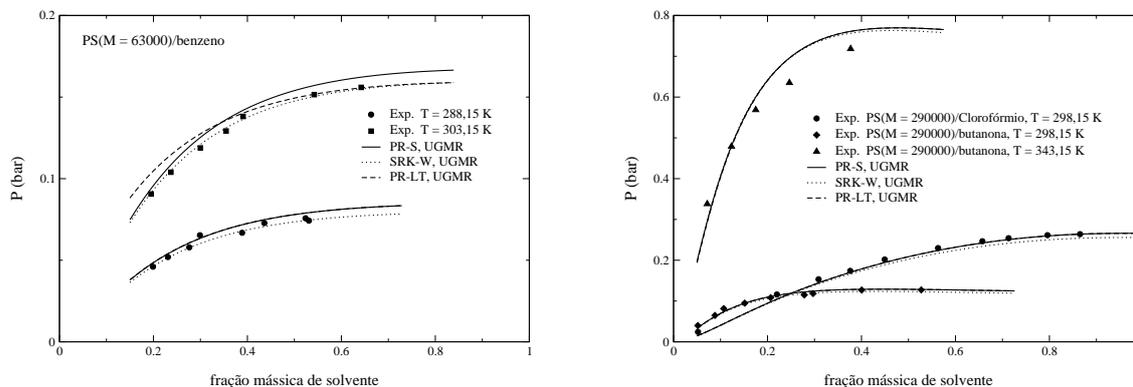
Sistema	T (C)	Pexp. (bar)	$\Delta P(\%)$						
			UGMR			UMR			
			PR-S	PR-LT	SRK-W	PR-S	PR-LT	SRK-W	VTPR
PEO(6000)-Clorofórmio	298,15	0,12-0,25	4,6	4,0	5,5	6,9	6,2	7,8	4,6
PEO(4000000)-Benzeno	348,25	0,17-0,41	13	7,2	34	26	19	49	14
	361,25	0,14-0,42	12	9,1	27	29	20	58	15
	375,15	0,16-0,68	14	15	24	30	22	62	16
	423,55	0,17-0,47	34	39	20	38	28	81	22
PVAc(158000)-Benzeno	313,15	0,03-0,2	12	13	12	19	17	31	14
	333,15	0,08-0,4	12	12	13	18	15	30	12
PS(63000)-Benzeno	288,15	0,04-0,08	4,6	4,7	2,1	9,4	9,3	4,8	7,9
	303,15	0,09-0,16	4,2	4,3	1,1	9,6	9,5	5,5	8,1
	333,15	0,32-0,50	4,5	2,4	2,2	8,2	3,2	1,6	2,0
PS(290000)-MEK	298,15	0,03-0,13	4,8	4,7	5,1	11	11	8,6	8,7
	343,15	0,33-0,72	6,7	6,8	6,7	12	12	13	8,3
PS(290000)-Clorofórmio	298,15	0,02-0,27	6,4	6,3	8,9	4,2	4,2	6,2	7,3
PIB(50000)-cC6	313,15	0,02-0,2	13	30	25	35	3,4	9,6	3,7
PIB(45000)-Benzeno	313,15	0,08-0,25	8,5	12	10	18	8,6	11	
	338,15	0,17-0,62	9,5	9,7	9,4	6,4	6,7	13	
PMMA(19770)-MEK	322	0,07-0,4	5,2	19		48	4,3		4,5

resultados obtidos para os sistemas PIB(50000)-cC6 e PMMA(19770)-MEK. Este seria um aspecto a considerar mais detalhadamente em trabalhos futuros.

Os resultados com sistemas envolvendo LDPE e diversos solventes são ilustrados na Figura 4.9.

Para as soluções de LDPE, a equação SRK-W apresentou as maiores discrepâncias quando comparada aos dados experimentais. Novamente, a equação de proposta PR-S e a PR-LT apresentaram resultados similares, mesmo em pressões altas entre 30 e 40 bar. Com relação aos maiores erros apresentados pela equação SRK-W, pode-se atribuir ao fato de que os parâmetros usados por Wang (2007) foram retirados de Bertucco e Mio (1996) e Zhong e Masuoka (1996) que os estimaram com base em dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas poliméricos em condições de temperatura específicas e não de dados PVT dos polímeros puros como Louli e Tassios (2000) e Sanchez e Cho (1995). Assim, a extrapolação no uso destes parâmetros para uma ampla faixa de temperatura e pressão constitui uma possível explicação para estes resultados.

Na Figura 4.10, são apresentadas as curvas de equilíbrio de outros sistemas poliméricos da Tabela 4.8. Para os sistemas PEO(4000000)-benzeno e PVAc(158000)-benzeno mais uma vez a equação PR-S e a PR-LT mostraram o melhores resultados, ambas associadas à regra de mistura UGMR. Para os sistemas contendo PMMA e



**Figura 4.8:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão *versus* fração mássica de solvente) para sistemas contendo PS.

PDMS, para os quais não se dispunha os parâmetros para a equação SRK-W, as predições com as equações PR-S e PR-LT foram muito similares. Estes resultados indicam que embora a PR-S seja baseada na relação PVT de polímeros puros, ela é capaz de gerar resultados muito bons para o equilíbrio de fase de misturas polímero-solvente com regras de mistura da literatura.

A metodologia proposta tem a grande vantagem de já dispor de seus parâmetros característicos para 61 polímeros diferentes, contrastando com 19 e 9 conjuntos de parâmetros das equações PR-LT e SRK-W, respectivamente. Além disso, outras vantagens desse método podem ser levantadas:

- fácil implementação em *softwares*, ou pacotes termodinâmicos uma vez que a nova equação é baseada na forma genérica das CEOS, como PR e SRK;
- pode ser utilizada tanto para polímeros puros como para soluções poliméricas;
- apresenta uma dependência com a temperatura no seu termo atrativo  $a(T)$ , possivelmente levando a um cálculo mais preciso de propriedades termodinâmicas derivadas;
- não requer o uso de parâmetros de interação binária.

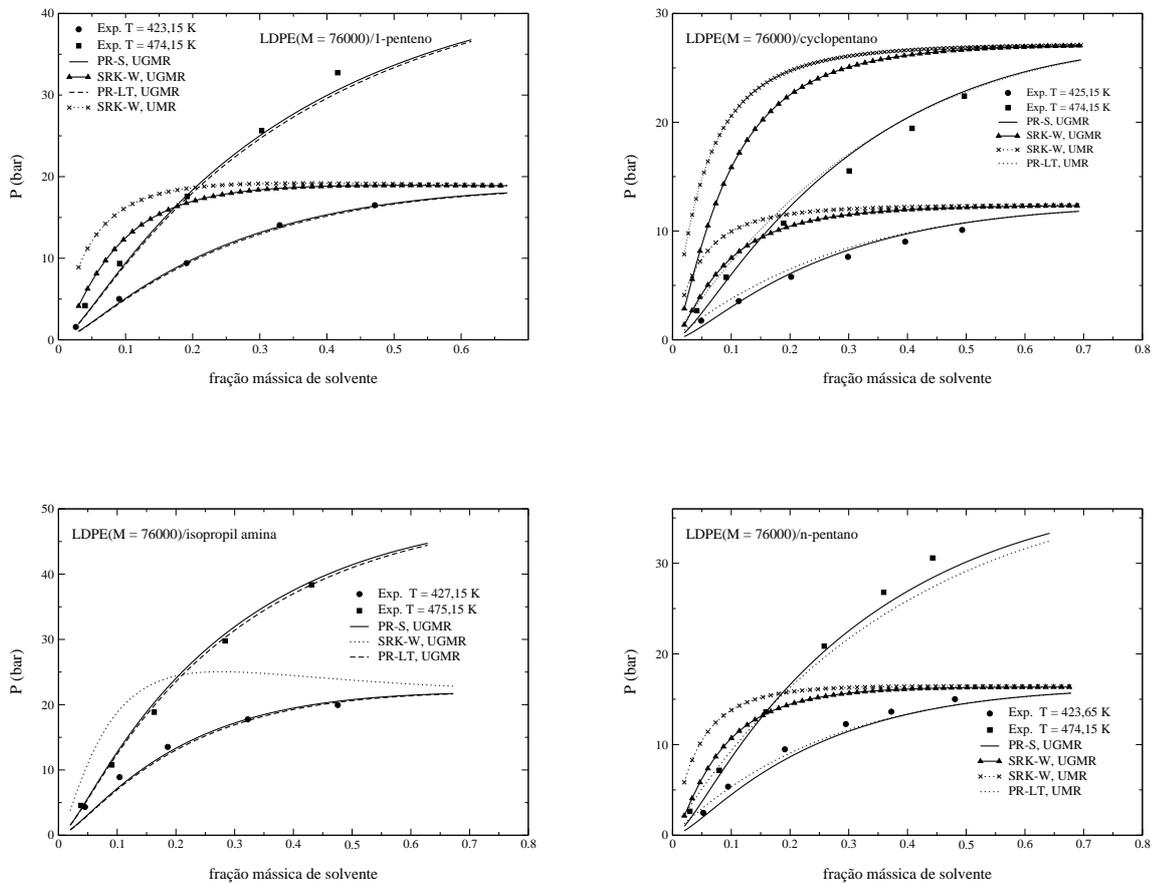
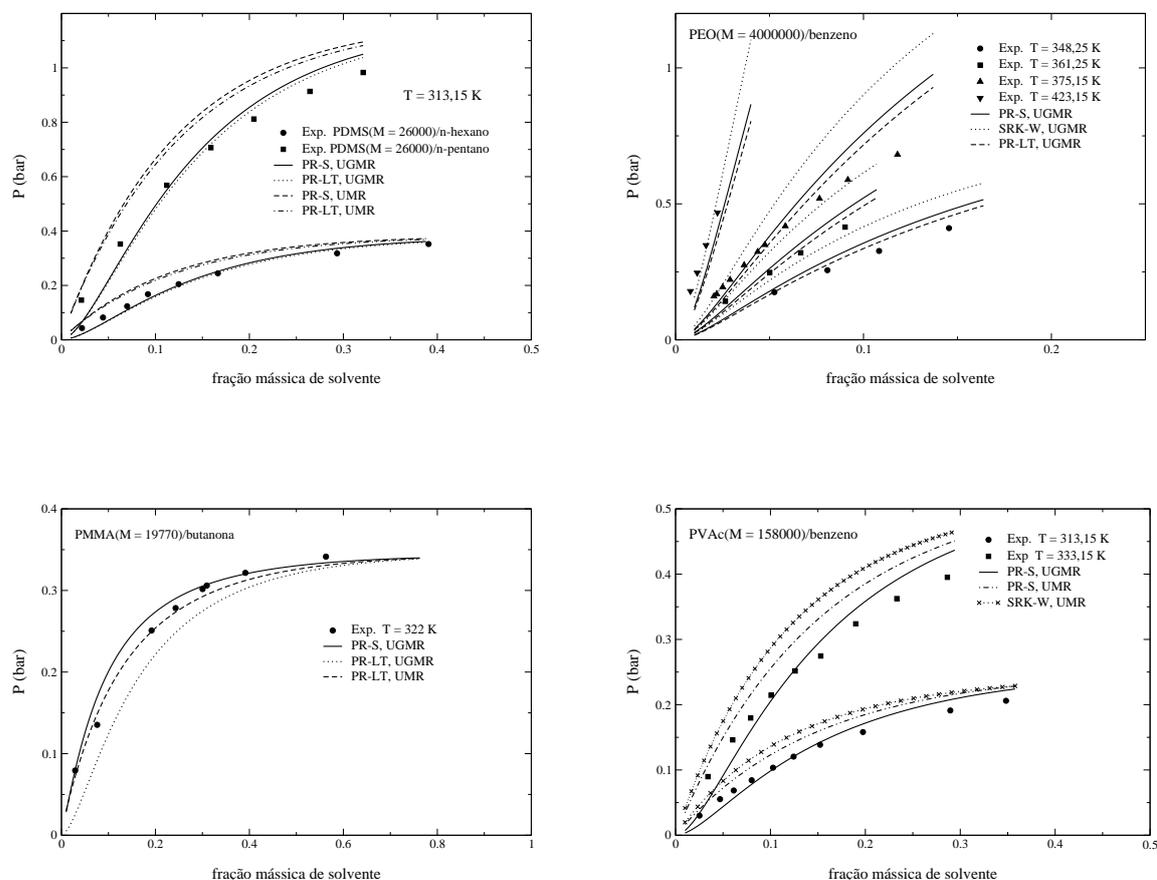


Figura 4.9: Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão *versus* fração mássica de solvente) para sistemas envolvendo LDPE.

### 4.2.3 VLE de misturas envolvendo *biodiesel*

Como ponto inicial da análise de desempenho da equação proposta neste trabalho aos sistemas relacionados com o biodiesel, misturas de glicerol-álcool e glicerol-água foram estudadas. Este estudo inicial visou avaliar o desempenho apenas das regras de mistura utilizadas neste trabalho. Para estes casos, foi utilizada a equação PR, uma vez que dados críticos destas substâncias podem ser determinados experimentalmente e estão disponíveis na literatura. As regras de mistura de vdW, UMR e UGMR foram testadas e para o cálculo de  $G^E$  foram utilizados os modelos UNIFAC modificado (com seus parâmetros de interação) e COSMO-SAC.

Os dados experimentais foram obtidos de Soujanya et al. (2010) para glicerol-



**Figura 4.10:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor (pressão *versus* fração mássica de solvente) para sistemas contendo PDMS, PEO, PMMA e PVAc.

metanol e glicerol-água e de Shimoyama et al. (2009) para misturas de glicerol-etanol. Na Figura 4.11 são apresentados os resultados das previsões do equilíbrio líquido-vapor das misturas acima citadas.

Para uma comparação mais precisa, testes de cálculo de ponto de bolha são apresentados na Tabela 4.9 com os desvios na predição da pressão determinados pela Equação 4.2.

Pode-se perceber que para a mistura água-glicerol, os modelos apresentaram os maiores desvios, sendo o conjunto PR+UGMR(COSMO-SAC) o que apresentou os melhores resultados. Para etanol-glicerol, todos os modelos apresentaram resultados similares com uma pequena vantagem para a regra de mistura UMR com UNIFAC.

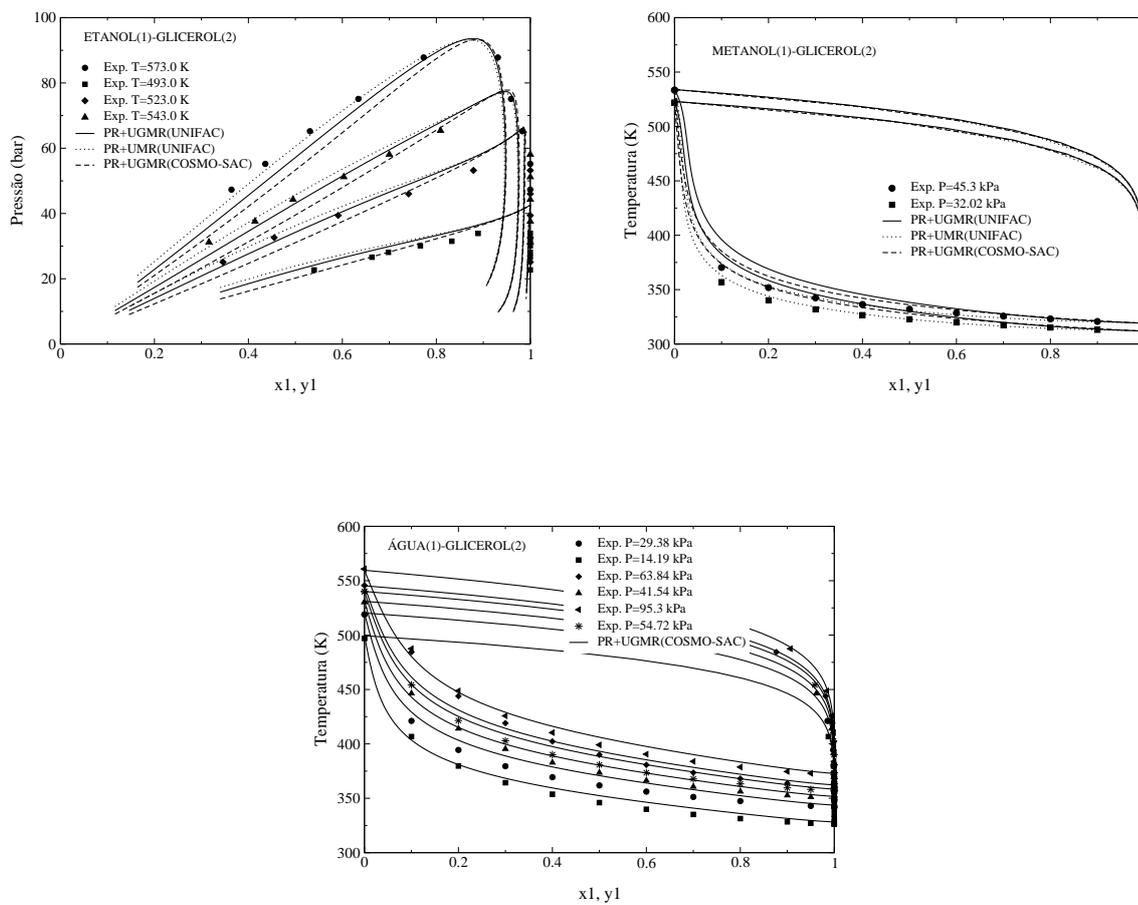


Figura 4.11: Diagramas de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas etanol-glicerol, metanol-glicerol e água-glicerol.

**Tabela 4.9:** Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para misturas de glicerol+álcool e glicerol+água utilizando a equação PR com diferentes regras de mistura e modelos de  $G^E$ .

Glicerol +	vdW	UNIFAC		COSMO-SAC
		UMR	UGMR	UGMR
água	173,2	59,6	41,4	15,0
etanol	12,9	5,4	5,9	8,1
metanol	11,7	5,4	21,6	16,4

Esta mesma regra de mistura também apresentou as melhores predições para o sistema metanol–glicerol.

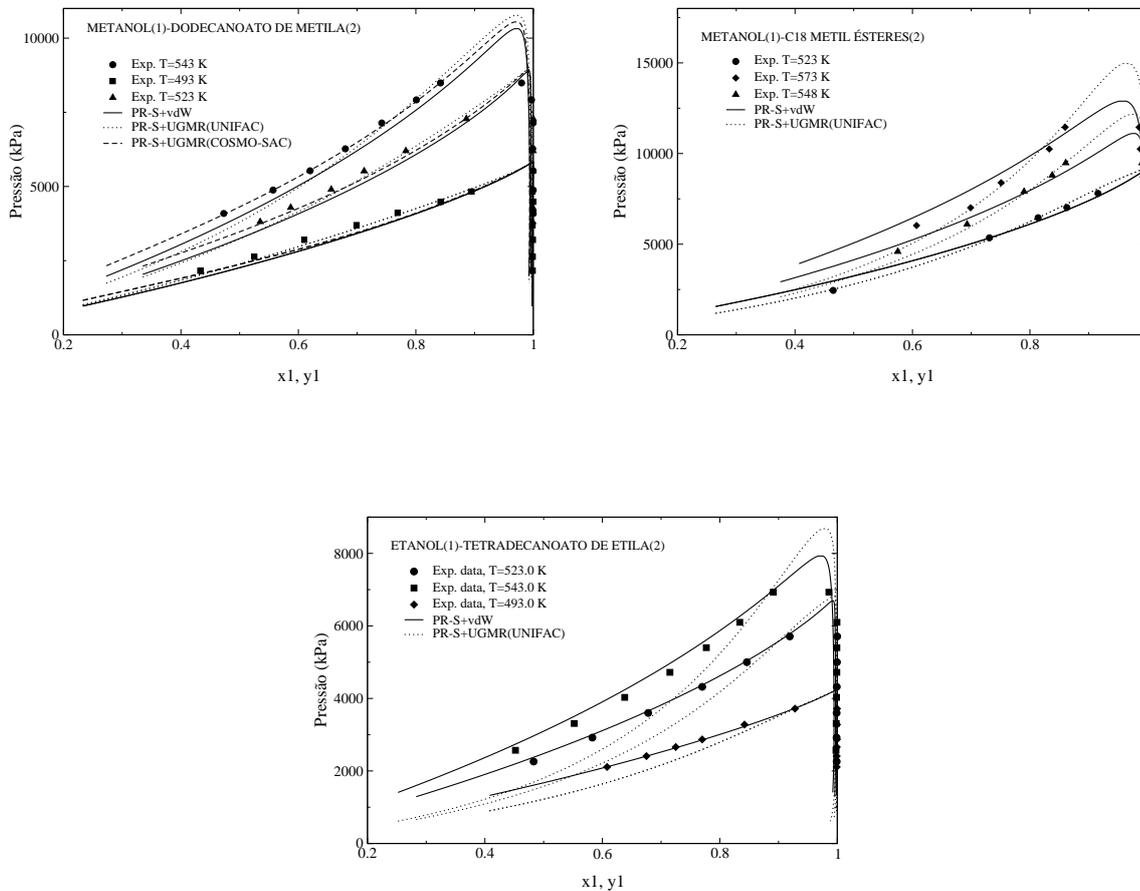
Misturas contendo ésteres de ácido graxo (biodiesel) também foram estudadas. Para os ésteres, os parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  foram calculados com a equação PR-S enquanto que para os álcoois foram utilizadas as correlações clássicas da equação PR. Na Tabela 4.10, são apresentados os parâmetros característicos  $\rho^*$  e  $T^*$  para os ésteres, estimados neste trabalho através da metodologia proposta, na Seção 3.3.

**Tabela 4.10:** Parâmetros  $\rho^*$  e  $T^*$ , determinados com a metodologia da Seção 3.3, para os ésteres estudados.

Éster	$\rho^*$ ( $g/cm^3$ )	$T^*$ (K)
Dodecanoato de etila (DE)	1,0197	1845,23
Dodecanoato de metila (DM)	1,0237	1952,37
Tetradecanoato de etila (TE)	1,0130	1966,44
Tetradecanoato de metila (TM)	1,0161	1978,31
Ésteres-C18	1,0062	2165,22

Na Figura 4.12 são mostrados os resultados obtidos para o equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo álcool e ésteres (biodiesel). Os dados experimentais foram retirados de Shimoyama et al. (2007), Shimoyama et al. (2008) e Fang et al. (2008).

Na Tabela 4.11 são apresentados os desvios no cálculo da pressão do ponto de bolha  $\Delta P(\%)$  para os sistemas envolvendo biodiesel com a equação de estado PR-S. Adicionalmente, foram realizados testes com equação de estado PR. Neste caso, foram utilizados dados de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  para os ésteres estimados por métodos de contribuição



**Figura 4.12:** Diagramas de equilíbrio líquido-vapor do sistema metanol–dodecanoato de metila (DM), etanol–ésteres C18 e etanol–tetradecanoato de etila (TE).

de grupo, retirados das mesmas fontes dos dados experimentais. Estes resultados de equilíbrio aparecem na Tabela 4.12.

Nos cálculos com as duas equações de estado, o modelo COSMO-SAC foi utilizado apenas com a mistura metanol-DM. Isto porque na implementação utilizada, JCOSMO de Gerber e Soares (2010), não estão disponíveis os perfis de carga para os demais ésteres, apenas para o dodecanoato de metila (DM).

Pode-se verificar que os resultados com a equação PR-S, para qualquer regra de mistura, são superiores aos obtidos com a equação PR. Outro aspecto importante é que o modelo COSMO-SAC se mostrou muito promissor para este tipo de mistura quando utilizado com PR-S, apresentando excelente resultado. Seria necessário o levantamento

**Tabela 4.11:** Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para as misturas contendo biodiesel utilizando a equação PR-S e diferentes regras de mistura e modelos de  $G^E$ .

Mistura	vdW	UNIFAC		COSMO-SAC
		UMR	UGMR	UGMR
Methanol+ DM	6,22	33,27	4,23	2,58
Methanol+ TM	8,63	33,97	9,49	-
Ethanol+ DE	1,62	8,60	12,22	-
Ethanol+ TE	2,44	10,24	15,88	-
Metanol+C18	5,64	48,49	3,40	-

**Tabela 4.12:** Desvios na predição da pressão do ponto de bolha ( $\Delta P(\%)$ ) para as misturas contendo biodiesel utilizando a equação PR e diferentes regras de mistura.

Mistura	vdW	UNIFAC		COSMO-SAC
		UMR	UGMR	UGMR
Methanol+ DM	11,51	4,79	20,09	19,62
Methanol+ TM	13,61	6,28	23,95	-
Ethanol+ DE	2,89	14,60	17,68	-
Ethanol+ TE	3,28	19,43	23,94	-
Metanol+C18	12,01	8,91	20,81	-

dos perfis de carga requeridos pelo modelo para os demais ésteres estudados a fim de uma avaliação mais ampla da sua capacidade de predição. Surpreendentemente, para as misturas contendo etanol e éster, a regra de mistura de vdW apresentou melhores resultados do que utilizando UMR ou UGMR com UNIFAC. Isto não é observado com as misturas contendo metanol, onde as regras de mistura alternaram melhores resultados frente à regra de mistura clássica. Uma possível explicação para a melhor resposta nas misturas contendo metanol é o fato de este álcool ser representado no modelo UNIFAC por um único grupo funcional ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), enquanto o etanol é composto por grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{OH}$ . Assim, os parâmetros de interação estimados para o metanol provêm de misturas contendo o próprio componente, o que não acontece com os demais alcoóis, inclusive o etanol. Uma alternativa para melhorar o desempenho do UNIFAC com o etanol seria a reavaliação dos parâmetros de interação e uma possível re-estimação destes com base em dados experimentais de misturas álcool+ésteres de cadeia longa.

#### 4.2.4 VLE de misturas envolvendo óleos vegetais

Os óleos vegetais são constituídos por uma mistura de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres e outros compostos em menor concentração como tocoferol, carotenóides e esteróis. Por possuírem uma estrutura complexa, a caracterização dos óleos para uso de modelos termodinâmicos tradicionais nos cálculos de equilíbrio é dificultada. Para este tipo de substância, o uso da equação PR-S se mostra uma alternativa interessante. Neste trabalho foi realizado um estudo preliminar da aplicação da metodologia proposta a este tipo de sistema, juntamente com uma análise da aplicabilidade das regras de mistura UMR e UGMR e do modelo UNIFAC.

A metodologia apresentada na Seção 3.3 foi utilizada para a determinação dos parâmetros característicos  $T^*$  e  $\rho^*$  dos óleos e seus constituintes estudados. Porém, com o procedimento proposto alguns problemas foram encontrados. Para a determinação do volume de van der Waals, e conseqüentemente de  $\rho^*$ , é necessário o conhecimento da fórmula química da molécula a ser modelada, o que não é possível no caso dos óleos, visto que são uma mistura de várias substâncias. Assim, optou-se por utilizar a fórmula do componente em maior quantidade no óleo estudado, conforme reportado na literatura. Este mesmo componente foi utilizado para a representação do óleo quando utilizado o modelo UNIFAC. Como consequência, a necessidade de um terceiro parâmetro para caracterização das substâncias puras na equação PR-S ficou mais evidente no caso dos óleos, sobretudo considerando que não foi possível uma correta representação dos mesmos via  $T^*$  e  $\rho^*$ . Desta maneira, os melhores resultados foram obtidos com diferentes valores da constante  $C$  da Equação 3.12 para os diferentes óleos testados, ocasionando a perda do caráter preditivo do modelo termodinâmico utilizado.

Os valores dos parâmetros da equação PR-S assim como as constantes críticas e fator acêntrico para o uso da PR clássica para as substâncias estudadas são apresentados na Tabela 4.13.

Para o  $\text{CO}_2$ , tratado como um grupo específico, foram utilizados os parâmetros UNIFAC fornecidos por Voutsas et al. (1996) estimados para a regra de mistura LCVM, uma vez que a versão original do modelo UNIFAC não inclui dióxido de carbono. Este

**Tabela 4.13:** Temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico das substâncias estudadas e parâmetros característicos da equação PR-S obtidos conforme metodologia proposta na Seção 3.3.

Substância	$M_w$	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	C	$T^*$ (K)	$\rho^*$ (g/cm <sup>3</sup> )
Tripalmitina <sup>a</sup>	807,32	889,14	0,509253	1,819471	1,40	2014,12	1,0236
Ácido oleico <sup>b</sup>	282,46	781	1,39	1,187	1,33	1844,23	1,0616
Óleo de castanha-do-pará <sup>c</sup>	277,71	793,7	1,286	0,902	1,31	1935,86	1,0778
Óleo de soja <sup>d</sup>	871,9	969,8	0,33	2,281	1,30	1803,24	1,0975
Óleo de girassol <sup>e</sup>	873,58	977,38	3,4	2,80	1,31	1878,54	1,0892

<sup>a</sup> Dados críticos de Weber et al. (1999) e massa específica de Phillips e Mattamal (1978)

<sup>b</sup> Dados críticos de Penedo et al. (2009) e massa específica de <http://www.chemexper.com/>

<sup>c</sup> Dados críticos de Rodrigues et al. (2005) e massa específica de Ceriani et al. (2008)

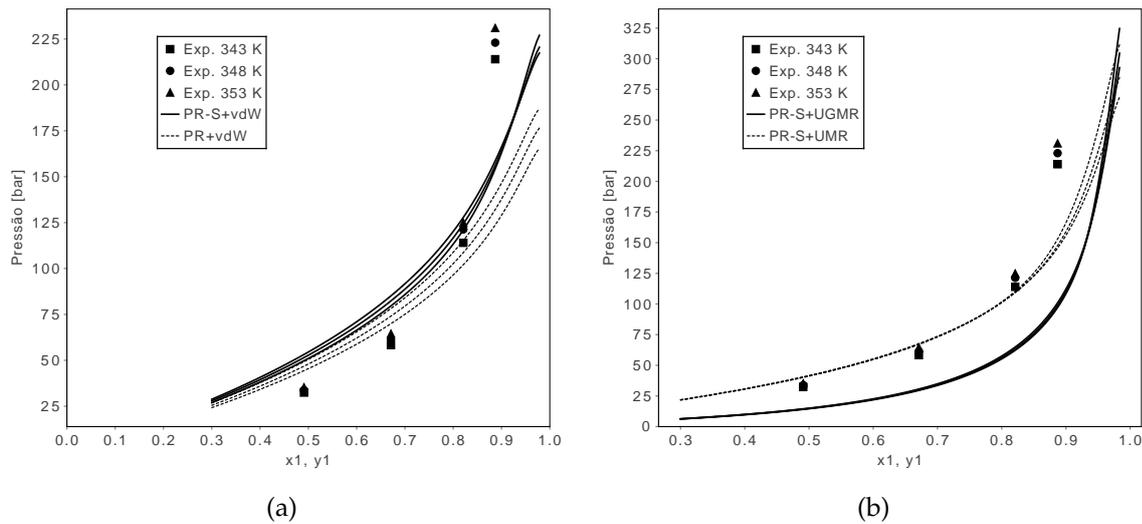
<sup>d</sup> Dados críticos de Ndiaye et al. (2006a) e massa específica de Acosta et al. (1996)

<sup>e</sup> Dados críticos de Fernández-Ronco et al. (2010) e massa específica de González et al. (1996)

fato pode prejudicar as predições, visto que os parâmetros possuem valores ótimos para o uso com outro modelo termodinâmico que não o utilizado neste trabalho. O ideal seria uma reestimação destes com as equações e regras de misturas estudadas aqui.

Na Figura 4.13 são apresentados os resultados da predição de VLE para o sistema tripalmitina e CO<sub>2</sub>. Uma comparação entre as equações PR e PR-S pode ser visualizada assim como entre as regras de mistura UMR e UGMR. Os dados experimentais foram retirados de Münüklü et al. (2006).

De acordo com a Figura 4.13 podemos observar que as equações PR e PR-S apresentam respostas similares. Vale destacar aqui, que a equação PR faz uso de três parâmetros para caracterizar as substâncias puras ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ ), enquanto que a PR-S utiliza apenas dois ( $T^*$  e  $\rho^*$ ). Além da comparação entre as equações de estado, pode-se perceber também a grande diferença entre as respostas com a PR-S e van der Waals e a PR-S com UMR e UGMR. Embora nenhuma delas tenha sido capaz de corrigir totalmente os desvios frente aos dados experimentais apresentados pela equação PR-S com a regra de mistura clássica os resultados foram bons em composições de CO<sub>2</sub> mais baixas. Porém, além de analisar as regras de mistura, deve-se ponderar a aplicabilidade do modelo UNIFAC para este tipo de sistema, o que pode ser a real causa da ineficiência das regras de mistura utilizadas. Algumas fontes da literatura afirmam que o UNIFAC perde qualidade quando trata de misturas que contém moléculas com vários grupos

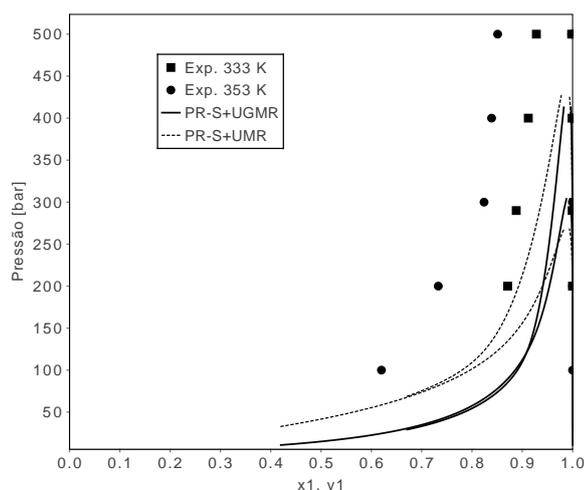


**Figura 4.13:** Resultados de VLE para o sistema CO<sub>2</sub> (1) e tripalmitina (2): a) comparação entre as equações PR original e PR-S; b) comparação entre as regras de mistura UMR e UGMR com a equação PR-S. Dados experimentais de Münüklü et al. (2006).

funcionais idênticos que não sejam grupos alquila, como é o caso dos triglicerídeos (LIN; SANDLER, 2002). No trabalho de Münüklü et al. (2006) os dados experimentais foram ajustados à equação PR com a regra de mistura de vdW através de dois parâmetros de interação.

A seguir na Figura 4.14, pode-se visualizar resultados de VLE para a mesma mistura de tripalmitina com CO<sub>2</sub> agora comparados com os dados experimentais fornecidos por Weber et al. (1999). Pode-se perceber que ambos os conjuntos de modelos superestimam a solubilidade do CO<sub>2</sub> no triglicerídeo, resultando em pressões menores que as encontradas experimentalmente.

Uma comparação entre os dados experimentais na temperatura de 353 K foi realizada e é mostrada na Figura 4.15. Fica evidente a dificuldade no levantamento dos dados de equilíbrio para este tipo de mistura, uma vez que para a mesma temperatura os dois conjuntos de dados, vindos de trabalhos distintos, apresentam comportamentos completamente diferentes. Assim, a equação PR com os parâmetros estimados nos artigos de Münüklü et al. (2006) e Weber et al. (1999) não apresentará resultados razoáveis frente a outros dados experimentais que não os utilizados na própria estimação dos  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ .

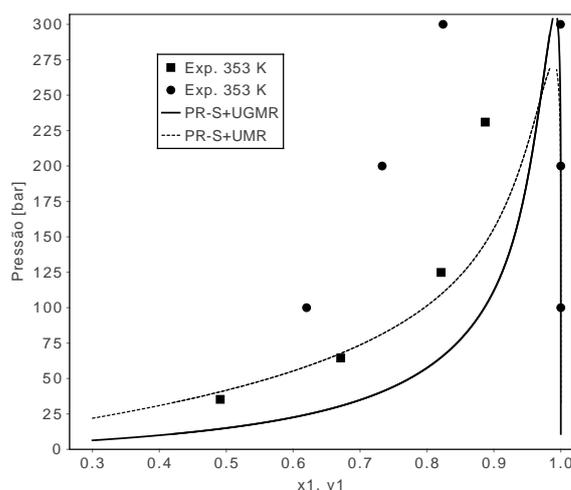


**Figura 4.14:** Resultados de VLE para o sistema  $\text{CO}_2$  (1) e tripalmitina (2) com a equação PR-S e as regras de mistura UMR e UGMR. Dados experimentais de Weber et al. (1999).

Na Figura 4.16 é apresentada a predição do equilíbrio líquido-vapor da mistura  $\text{CO}_2$  e ácido oleico na temperatura de 315,6 K com dados experimentais retirados de Fernández-Ronco et al. (2010). Pode-se perceber que a equação PR-S apresenta desempenho muito superior à equação PR clássica, tanto com a regra de mistura de vdW como com a UGMR. Na Figura 4.17 são apresentados os resultados de equilíbrio para o mesmo sistema em diversas temperaturas em comparação com os dados experimentais de Hong et al. (2010). Novamente as respostas dos modelos PR-S+vdW e PR-S+UGMR foram muito semelhantes. Qualitativamente, a equação PR-S com UGMR parece reproduzir melhor a tendência dos dados experimentais.

O óleo de castanha-do-pará é composto por mais de 70% de triglicerídeos, sendo o restante de outros compostos diversos. Conforme mostrado em Rodrigues et al. (2005), os maiores constituintes do óleo de castanha-do-pará são o ácido oleico (38,4%), ácido linoleico (35,5%) e o ácido palmítico (16,2%).

Na Figura 4.18 é apresentada a comparação entre a predição do VLE do óleo de castanha do pará com  $\text{CO}_2$  através das equações PR e PR-S com a regra de mistura de vdW. Na mesma Figura é mostrado o desempenho das regras de mistura UGMR e UMR para o mesmo sistema. Os dados experimentais foram retirados de Rodrigues et al. (2005). Pode-se perceber que a equação PR-S representa melhor o equilíbrio do sistema que a equação PR clássica, apesar de o óleo ser representado apenas pelo ácido oleico para o cálculo do volume de van der Waals. Ainda, os resultados mostram



**Figura 4.15:** Resultados de VLE para o sistema  $\text{CO}_2$  (1) e tripalmitina (2) com a equação PR-S e as regras de mistura UMR e UGMR. O símbolo  $\bullet$  corresponde aos dados de Weber et al. (1999) enquanto o símbolo  $\blacksquare$  aos dados de Münüklü et al. (2006).

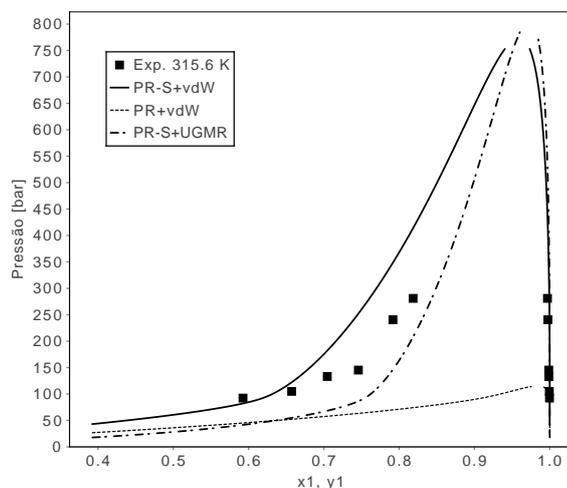
o potencial da equação PR-S quando associada a estas regras de mistura, com uma pequena vantagem ao modelo que utiliza a regra UMR.

O óleo de soja é composto principalmente por trilinoleína (55%), trioleína (24%) e tripalmitina (11%) (NDIAYE et al., 2006a), mas foi representado neste trabalho por apenas um componente, a trilinoleína. Na Figura 4.19 são mostrados os cálculos de equilíbrio líquido-vapor da mistura de óleo de soja e propano com as equações PR e PR-S com a regra de mistura de vdW e com a equação PR-S associada às regras UMR e UGMR.

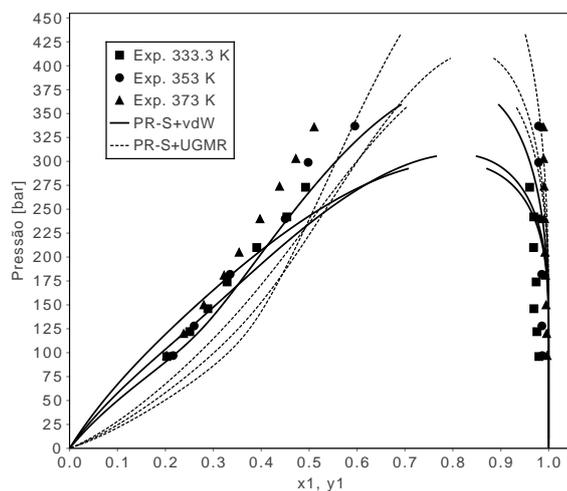
Para este sistema pode-se perceber um certo ruído nos dados experimentais, que deveriam tender para a pressão de vapor do solvente puro a medida que sua composição tende a 1. Novamente, a equação PR-S associada a regra UMR apresentou resultados mais próximos aos dados experimentais.

Segundo Espinosa et al. (2002), o óleo de girassol é composto principalmente por ácido linoleico (64%) e ácido oleico (26%). Aqui neste trabalho, é considerado apenas como trilinoleína. Na Figura 4.20 é apresentado o equilíbrio do sistema  $\text{CO}_2$  e óleo de semente de girassol na temperatura de 308,15 K. Os dados experimentais foram retirados de Hegel et al. (2006).

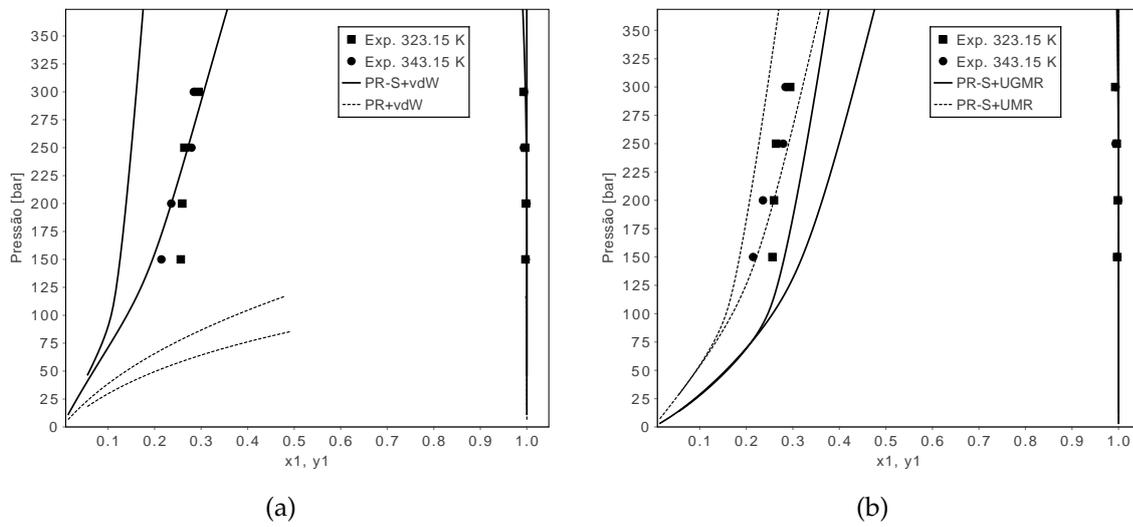
Os resultados fornecidos pelas duas equações de estado com a regra de mis-



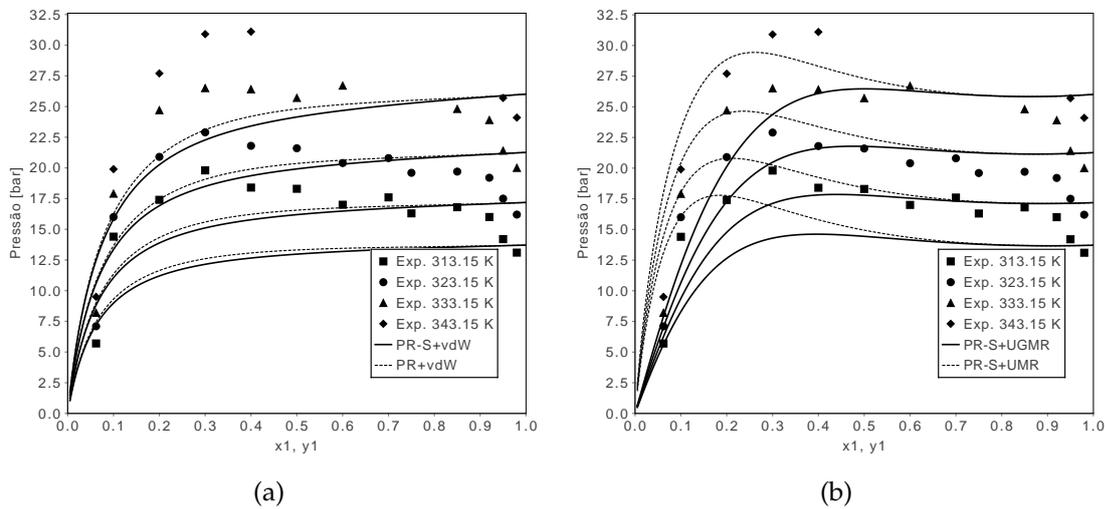
**Figura 4.16:** Equilíbrio líquido vapor do sistema CO<sub>2</sub> (1) e ácido oleico (2) calculado com a equação PR e PR-S com a regra de mistura de vdW e com PR-S com UGMR. Dados experimentais de Fernández-Ronco et al. (2010).



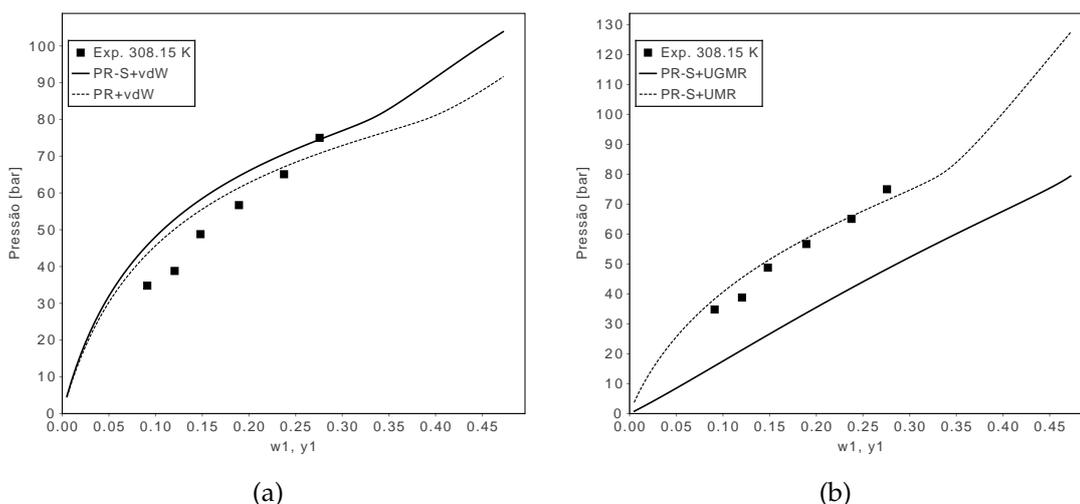
**Figura 4.17:** Equilíbrio líquido vapor do sistema CO<sub>2</sub> (1) e ácido oleico (2) calculado com a equação PR-S com a regra de mistura de vdW e com a regra UGMR. Dados experimentais de Hong et al. (2010).



**Figura 4.18:** Equilíbrio líquido-vapor de CO<sub>2</sub> (1) com óleo de castanha-do-pará (2) predito pelas equações PR e PR-S com a regra de mistura de van der Waals e com a equação PR-S com as regras de mistura UMR e UGMR. Dados experimentais de Rodrigues et al. (2005).



**Figura 4.19:** Equilíbrio líquido-vapor da mistura propano (1) e óleo de soja (2). a) Comparação entre as equações PR e PR-S com a regra de mistura de van der Waals e b) comparação entre as regras de mistura UMR e UGMR com a equação PR-S. Dados experimentais de Ndiaye et al. (2006b)



**Figura 4.20:** Equilíbrio líquido-vapor da mistura CO<sub>2</sub> (1) e óleo de girassol (2). a) Comparação entre as equações PR e PR-S com a regra de mistura de van der Waals e b) comparação entre as regras de mistura UMR e UGMR com a equação PR-S. Dados experimentais de Hegel et al. (2006)

tura de van der Waals são similares, apresentando a mesma tendência ao longo de toda a faixa de composição. O conjunto PR-S+UMR+UNIFAC merece destaque, reproduzindo muito bem os dados experimentais.

Levando em consideração todos os resultados discutidos nesta seção, fica evidente que a aplicação da equação PR-S para óleos deve ainda ser estudada. A grande variabilidade dos dados experimentais encontrados na literatura prejudica a validação das predições. Esta variação nos dados é justificada pela grande variabilidade na composição dos óleos vegetais, que muda conforme sua origem. Além disso a falta de dados que relacionam o comportamento PVT dos óleos dificulta sua caracterização através da estimativa de  $T^*$  e  $\rho^*$ . Diferentemente dos polímeros, os óleos são compostos por diversas substâncias diferentes, tanto em forma quanto natureza, e a sua representação através de um único pseudocomponente fragiliza o desempenho dos modelos termodinâmicos avaliados. A inclusão de mais um parâmetro por substância seria uma importante alternativa para melhorar o desempenho da equação PR-S, visto que a predição do equilíbrio de fases se mostrou muito sensível ao valor da constante  $C$ . Esta sensibilidade é mais pronunciada quando  $T^*$  e  $\rho^*$  não ilustram adequadamente a matéria estudada tanto que para o caso dos polímeros esta necessidade não é percebida.



# Capítulo 5

## Conclusões

### 5.1 Conclusões

A fim de encontrar uma expressão para  $a(T)$ , aplicável à CEOS, uma nova equação de estado foi proposta, chamada PR-S, baseada no princípio de superposição temperatura – pressão que representa a relação PVT de polímeros puros no estado líquido. Porém, sua aplicabilidade vai além de sistemas de polímeros puros, e excelentes resultados foram encontrados para o VLE de soluções polímero-solvente. Os parâmetros da equação  $a$  e  $b$  são calculados com a temperatura e massa específica características, disponíveis para 61 polímeros diferentes em Sanchez e Cho (1995) ou obtidos com um dado de massa específica em dada temperatura e volumes de van de Waals das moléculas.

Uma generalização à regra de mistura UMR foi proposta a fim de possibilitar seu uso combinando uma EOS com qualquer modelo de  $G^E$ , inclusive os que não são escritos explicitamente em contribuições residual e combinatorial, como NRTL e COSMO-SAC. Os testes preliminares mostram que a generalização, chamada de regra de mistura UGMR, leva a bons resultados quando comparados a dados experimentais e em alguns casos apresenta resultados ainda melhores do que outras regras propostas na literatura.

Uma análise de consistência termodinâmica foi realizada dentro dos limites de temperatura e pressão de interesse, englobando condições de síntese e de processa-

mento dos polímeros. Os resultados mostraram tendências apropriadas da equação proposta frente a variações de temperatura e pressão indicando o seu potencial de aplicação para o cálculo de outras propriedades termodinâmicas relevantes.

A predição do volume molar de polímeros líquidos e o ponto de bolha de sistemas polímero-solvente foram comparados com as equações de estado PR-LT e SRK-W, que usam parâmetros  $a/M$  e  $b/M$  constantes para cada polímero. Foram utilizadas também as regras de mistura UMR e UGMR e o modelo UNIFAC. Os resultados obtidos são muito bons e promissores, mostrando que a equação proposta possui uma forma adequada.

Além de polímeros, as regras de mistura e a nova equação PR-S foram aplicadas a misturas relacionadas ao biodiesel. Para misturas contendo glicerol, os resultados com todos os modelos testados foram satisfatórios com destaque à regra de mistura UMR associada ao UNIFAC para sistemas glicerol+álcool e UGMR com COSMO-SAC para água+glicerol. A equação de estado PR-S mostrou resultados muito satisfatórios e superiores à equação PR para as misturas contendo biodiesel. Para misturas de etanol+biodiesel, quando associadas ao modelo UNIFAC modificado, as regras de mistura UMR e UGMR apresentaram resultados inferiores a vdW indicando alguma possível deficiência nos parâmetros de interação do UNIFAC. Para as misturas contendo metanol, as regras de mistura UMR e UGMR alternaram melhores resultados. O modelo COSMO-SAC se mostrou uma alternativa promissora para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor destas misturas. É necessário um estudo mais detalhado, e o levantamento dos perfis de densidade de carga para os ésteres de interesse, para uma avaliação mais completa da qualidade deste modelo.

Por fim, foram realizados testes preliminares para a predição do VLE de óleos vegetais em solventes supercríticos. Algumas dificuldades foram encontradas na aplicação da PR-S a estes sistemas, principalmente para a correta caracterização dos óleos vegetais. Os parâmetros  $T^*$  e  $\rho^*$  foram determinados com informações estruturais do componente mais abundante em cada óleo vegetal estudado. Para alguns casos, esta aproximação não causou grandes prejuízos nos cálculos, mas em outros percebeu-se uma grande sensibilidade dos resultados calculados aos parâmetros característicos. Provavelmente este problema seria minimizado se a equação PR-S contasse com um

terceiro parâmetro de caracterização para cada substância. Além deste fato, deve-se considerar a ineficiência do modelo UNIFAC e das regras de mistura, que em alguns casos prejudicaram a resposta quando comparada com a equação PR-S associada a regra de mistura de van der Waals. A grande variabilidade dos dados experimentais disponíveis também merece destaque, o que dificultou a validação das respostas dos modelos. Apesar de todos os fatos mencionados, o desempenho da equação PR-S para sistemas envolvendo óleos vegetais pode ser considerado muito promissor, visto que, com exceção de um trabalho com as equações PR e SAFT, não existem na literatura artigos que utilizam modelos preditivos para prever o equilíbrio de fase deste tipo de sistema.

## 5.2 Trabalhos Futuros

Dando continuidade ao trabalho desenvolvido até o momento, pretende-se realizar uma análise de sensibilidade dos parâmetros da equação PR-S na predição do equilíbrio de fases, principalmente para os sistemas envolvendo óleos vegetais. Isto porque nestes casos percebeu-se uma maior sensibilidade nas predições, evidenciada através do parâmetro C. Ainda referente à aplicação para os óleos, mais testes deverão ser realizados com uma caracterização mais rigorosa dos mesmos, incluindo pequenas quantidades de mono e diglicérides, representando o óleo por uma mistura e não mais por uma única espécie. No momento, esta caracterização não foi possível uma vez que em nenhum dos dados experimentais consultados esta informação é fornecida. Espera-se que a correta caracterização dos óleos melhore a qualidade das predições.

Além disso, pretende-se ampliar a utilização da tecnologia COSMO para os sistemas envolvendo biodiesel e estendê-la para misturas poliméricas através da criação de um banco de dados de perfis de carga para este tipo de substância.



## Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, v. 21, n. 1, p. 116 – 128, 1975.
- ACOSTA, G. M.; SMITH, R. L.; ARAI, K. High-Pressure PVT behavior of natural fats and oils, trilaurin, triolein, and n-tridecane from 303 K to 353 K from atmospheric pressure to 150 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, n. 5, p. 961–969, 1996.
- ADACHI, Y.; SUGIE, H. A new mixing rule–modified conventional mixing rule. *Fluid Phase Equilib.*, v. 28, n. 2, p. 103 – 118, 1986.
- AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of a universal group contribution equation of state. 2. Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 14, p. 3489–3498, 2002.
- AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of a universal group contribution equation of state III. Prediction of vapor-liquid equilibria, excess enthalpies, and activity coefficients at infinite dilution with the vtpr model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 23, p. 5890–5899, 2002.
- BANASZAK, M.; CHIEW, Y. C.; O'LENICK, R.; RADOSZ, M. Thermodynamic perturbation theory: Lennard-Jones chains. *J. Chem. Phys.*, AIP, v. 100, n. 5, p. 3803–3807, 1994.
- BANASZAK, M.; CHIEW, Y. C.; RADOSZ, M. Thermodynamic perturbation theory: Sticky chains and square-well chains. *Phys. Rev. E*, v. 48, n. 5, p. 3760–3765, Nov 1993.
- BARR-DAVID, F.; DODGE, B. F. Vapor-liquid equilibrium at high pressures. The systems ethanol-water and 2-propanol-water. *J. Chem. Eng. Data*, American Chemical Society, v. 4, n. 2, p. 107–121, April 1959.
- BERTUCCO, A.; MIO, C. Prediction of vapor-liquid equilibrium for polymer solutions by a group-contribution Redlich-Kwong-Soave equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 117, n. 1-2, p. 18–25, March 1996.
- BONDI, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.*, v. 68, n. 3, p. 441–451, 1964.
- Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries.* 823–849 p.

- BOUKOUVALAS, C.; SPILIOTIS, N.; COUTSIKOS, P.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC. *Fluid Phase Equilib.*, v. 92, p. 75 – 106, 1994.
- CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, v. 51, n. 2, p. 635–636, 1969.
- CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids. *AIChE J.*, v. 18 6, p. 1184–1189, 1972.
- CERIANI, R.; PAIVA, F. R.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Densities and viscosities of vegetable oils of nutritional value. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, n. 8, p. 1846–1853, 2008.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, August 1990.
- CONSTANTINO, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE J.*, v. 40, n. 10, p. 1697–1709, 1994.
- DAHL, S.; MICHELSEN, M. L. High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state. *AIChE J.*, v. 36, n. 12, p. 1829–1836, 1990.
- ESPINOSA, S.; FORNARI, T.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. *J. Supercrit. Fluids*, v. 23, n. 2, p. 91–102, 2002.
- FANG, T.; SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol C18 methyl esters and supercritical methanol  $\alpha$ -tocopherol. *J. Supercrit. Fluids*, v. 47, n. 2, p. 140–146, 2008. ISSN 0896-8446.
- FERNÁNDEZ-RONCO, M. P.; CISMONDI, M.; GRACIA, I.; LUCAS, A. D.; RODRÍGUEZ, J. F. High-pressure phase equilibria of binary and ternary mixtures of carbon dioxide, triglycerides and free fatty acids: Measurement and modeling with the GC-EOS. *Fluid Phase Equilib.*, v. 295, p. 1 – 8, 2010.
- FISCHER, K.; GMEHLING, J. Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. *Fluid Phase Equilib.*, v. 121, n. 1-2, p. 185–206, July 1996.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, v. 10, n. 1, p. 51 – 61, 1942.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group–contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, v. 21, p. 1086 – 1099, 1975.
- FU, Y.-H.; SANDLER, S. I. A simplified SAFT equation of state for associating compounds and mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, n. 5, p. 1897–1909, May 1995.
- GAO, W.; ROBINSON, R. L.; GASEM, K. A. M. Alternate equation of state combining rules and interaction parameter generalizations for asymmetric mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 213, n. 1-2, p. 19–37, October 2003.

- GERBER, R. P.; SOARES, R. d. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 1, p. 178–193, January 1993. ISSN 0888-5885.
- GONZÁLEZ, C.; RESA, J. M.; RUIZ, A.; GUTIÉRREZ, J. I. Densities of mixtures containing n-alkanes with sunflower seed oil at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, n. 4, p. 796–798, January 1996.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, n. 4, p. 1244–1260, 2001.
- GUPTA, R. B.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-liquid equilibria of copolymer solvent and homopolymer solvent binaries: New experimental data and their correlation. *J. Chem. Eng. Data*, v. 40, n. 4, p. 784–791, July 1995.
- HEGEL, P. E.; MABE, G. D. B.; PEREDA, S.; ZABALOY, M. S.; BRIGNOLE, E. A. Phase equilibria of near critical CO<sub>2</sub>+propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region. *J. Supercrit. Fluids*, v. 37, n. 3, p. 316–322, 2006.
- HEIDEMANN, R. A. Excess free energy mixing rules for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 116, n. 1-2, p. 454–464, March 1996.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilib.*, v. 70, n. 2-3, p. 251 – 265, 1991.
- HOLDERBAUM, T.; UTZIG, A.; GMEHLING, J. Vapour-liquid equilibria for the system butane/ethanol at 25.3, 50.6 and 72.5°C. *Fluid Phase Equilib.*, v. 63, n. 1-2, p. 219 – 226, 1991.
- HONG, S. A.; KIM, J. D.; KIM, J.; KANG, J. W.; KANG, I. J. Phase equilibria of palm oil, palm kernel oil, and oleic acid supercritical carbon dioxide and modeling using Peng-Robinson EOS. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 16, n. 5, p. 859–865, 2010.
- HORSTMANN, S.; JABLONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and  $\alpha$ -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilib.*, v. 227, n. 2, p. 157–164, January 2005.
- HUGGINS, M. L. Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, v. 43, p. 1 – 32, 1942.
- HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 3, n. 4, p. 255–271, 1979.
- HWANG, S.; KIM, J.; YOO, K.-P. Vapor liquid equilibrium data of binary polymer solutions by vacuum electromicrobalance. *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, n. 4, p. 614–616, 1998.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *J. Phys. Chem.*, American Chemical Society, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, February 1995.

- KONTOGEORGIS, G. M.; VLAMOS, P. M. An interpretation of the behavior of  $EoS/G^E$  models for asymmetric systems. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, n. 13, p. 2351–2358, 2000.
- KREVLAN, D. W. van. *Properties of Polymers*. [S.l.]: Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991.
- LI, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model. *Fluid Phase Equilib.*, v. 143, n. 1-2, p. 71–82, January 1998.
- LIN, S.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 899–913, March 2002.
- LOULI, V.; BOUKOUVALAS, C.; VOITSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Application of the UMR-PRU model to multicomponent systems: Prediction of the phase behavior of synthetic natural gas and oil systems. *Fluid Phase Equilib.*, v. 261, n. 1-2, p. 351–358, December 2007.
- LOULI, V.; TASSIOS, D. Vapor-liquid equilibrium in polymer-solvent systems with a cubic equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 168, n. 2, p. 165–182, 2000.
- MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermophysical properties of n-Alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones. *Fluid Phase Equilib.*, v. 56, p. 119 – 140, 1990.
- MARTIN, J. J. Cubic equations of state—Which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 18, n. 2, p. 81–97, 1979.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the peng-robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilib.*, v. 13, p. 91 – 108, 1983.
- MICHELSEN, M. L. A method for incorporating excess gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 60, n. 1-2, p. 47–58, October 1990.
- MICHELSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 60, n. 1-2, p. 213–219, October 1990.
- MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. [S.l.]: Tie-Line Publications: Denmark, 2007. ISBN 87-989961-3-4.
- MOILANEN, P.; UUSI-KYYNY, P.; POKKI, J.-P.; PAKKANEN, M.; AITTAMAA, J. Vapor liquid equilibrium for butane methanol, ethanol, 2-propanol, 2-butanol, and 2-methyl-2-propanol (TBA) at 323 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, n. 1, p. 83–88, January 2008.
- MOLLERUP, J. A note on the derivation of mixing rules from excess gibbs energy models. *Fluid Phase Equilib.*, v. 25, n. 3, p. 323 – 327, 1986.
- MÜNÜKLÜ, P.; WUBBOLTS, F.; LOOS, T. W. D.; JANSSENS, P. J. The phase behavior of systems of supercritical  $CO_2$  or propane with edible fats and a wax. *J. Supercrit. Fluids*, v. 39, n. 1, p. 1–5, 2006.
- NAGATA, I.; HAYASHIDA, H. Vapor-liquid equilibrium data for the ternary systems: Methyl acetate-2-propanol-benzene and methyl acetate-chloroform-benzene. *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 3, p. 161, 1970.

- NDIAYE, P. M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. *J. Supercrit. Fluids*, v. 37, n. 1, p. 29–37, February 2006.
- NDIAYE, P. M.; LANZA, M.; TAVARES, F. W.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 23, n. 3, p. 405–415, 2006.
- NEAU, E.; HERNÁNDEZ-GARDUZA, O.; ESCANDELL, J.; NICOLAS, C.; RASPO, I. The Soave, Twu and Boston-Mathias alpha functions in cubic equations of state: Part I. Theoretical analysis of their variations according to temperature. *Fluid Phase Equilib.*, v. 276, n. 2, p. 87–93, 2009. ISSN 0378-3812.
- OLABISI, O.; SIMHA, R. Pressure-volume-temperature studies of amorphous and crystallizable polymers. I. Experimental. *Macromolecules*, v. 8, n. 2, p. 206–210, 1975.
- ORACLE. What is java? 2010. Disponível em: <<http://www.java.com>>.
- OUGIZAWA, T.; DEE, G. T.; WALSH, D. J. Pressure-volume-temperature properties and equations of state in polymer blends: Characteristic parameters in polystyrene/poly(vinyl methyl ether) mixtures. *Macromolecules*, v. 24, n. 13, p. 3834–3837, 1991.
- PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v. 37, n. 3, p. 463 – 473, 1982.
- PENEDO, P. L.; COELHO, G. L. V.; MENDES, M. F. Phase equilibria of oleic, palmitic, stearic, linoleic and linolenic acids in supercritical co<sub>2</sub>. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 26, n. 1, p. 137–147, 2009.
- PHILLIPS, J. C.; MATTAMAL, G. J. Effect of number of carboxyl groups on liquid density of esters of alkylcarboxylic acids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 23, n. 1, p. 1–6, 1978.
- PRAUSNITZ, J. M. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. [S.l.]: Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- QUACH, A.; SIMHA, R. Pressure-volume-temperature properties and transitions of amorphous polymers; polystyrene and poly(orthomethylstyrene). *J. Appl. Phys.*, v. 42, n. 12, p. 4592–4606, 1971.
- REAMER, H. H.; SAGE, B. H. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane-n-decane system. *J. Chem. Eng. Data*, American Chemical Society, v. 11, n. 1, p. 17–24, January 1966.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, n. 1, p. 135 – 144, 1968.
- RODGERS, P. A. Pressure-volume-temperature relationships for polymeric liquids: A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 48, n. 6, p. 1061–1080, 1993.
- RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO, F. F. M.; MACHADO, N. T. Phase equilibrium measurements of brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, v. 34, n. 2, p. 223–229, June 2005.

- SALIM, P. H.; TREBBLE, M. A. A modified Trebble-Bishnoi equation of state: thermodynamic consistency revisited. *Fluid Phase Equilib.*, v. 65, p. 59 – 71, 1991.
- SANCHEZ, I. C.; CHO, J. A universal equation of state for polymer liquids. *Polymer*, v. 36, n. 15, p. 2929–2939, 1995.
- SANCHEZ, I. C.; CHO, J.; CHEN, W. Compression of liquids and solids: Universal Aspects. *J. Phys. Chem.*, v. 97, n. 23, p. 6120–6123, 1993.
- SANCHEZ, I. C.; CHO, J.; CHEN, W. Universal response of polymers, solvents, and solutions to pressure. *Macromolecules*, v. 26, n. 16, p. 4234–4241, 1993.
- SANDOVAL, R.; WILCZEK-VERA, G.; VERA, J. Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 52, p. 119 – 126, 1989.
- 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 Equilib.*, v. 38, n. 3, p. 217 – 226, 1987.
- SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; ZHAO, L.; IWAI, Y. Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol glycerol and ethanol glycerol systems at 493–573 K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 284, n. 1, p. 64–69, 2009. ISSN 0378-3812.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; ABETA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol ethyl laurate and ethanol ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. *Fluid Phase Equilib.*, v. 264, n. 1-2, p. 228–234, March 2008. ISSN 0378-3812.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; JIN, B. S.; HIRAYAMA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol methyl laurate and methanol methyl myristate systems near critical temperature of methanol. *Fluid Phase Equilib.*, v. 257, n. 2, p. 217–222, 2007. ISSN 0378-3812.
- SMITH, J. M.; NESS, C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*. [S.l.]: LTC, 2007.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, n. 6, p. 1197 – 1203, 1972.
- SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; PRASAD, T. E. V. Experimental (vapour+liquid) equilibrium data of (methanol+water), (water+glycerol) and (methanol+glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 42, n. 5, p. 621–624, May 2010. ISSN 0021-9614.
- SRIVASTAVA, R.; SMITH, B. D. Total pressure vapor-liquid equilibrium data for benzene acetonitrile, diethylamine ethylacetate, and propylamine diethylamine binary systems. *J. Chem. Eng. Data*, American Chemical Society, v. 31, n. 1, p. 94–99, January 1986.
- STAUDT, P.; SOARES, R. de P.; SECCHI, A.; CARDOZO, N. A new cubic equation of state for prediction of VLE of polymer solutions. *Fluid Phase Equilib.*, v. 295, n. 1, p. 38 – 45, 2010.
- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV - An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, n. 2, p. 334–340, 1986.

- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved Peng–Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, n. 2, p. 323–333, 1986.
- SURANA, R. K.; DANNER, R. P.; HAAN, A. de; BECKERS, N. New technique to measure high-pressure and high-temperature polymer-solvent vapor-liquid equilibrium. *Fluid Phase Equilib.*, v. 139, n. 1-2, p. 361–370, December 1997.
- TIHIC, A.; KONTOGEORGIS, G. M.; SOLMS, N. von; MICHELSEN, M. L.; CONSTANTINOU, L. A predictive group-contribution simplified PC-SAFT equation of state: Application to polymer systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, n. 15, p. 5092–5101, 2008.
- TSAI, J.-C.; CHEN, Y.-P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilib.*, v. 145, n. 2, p. 193 – 215, 1998.
- TWU, C. H.; BLUCK, D.; CUNNINGHAM, J. R.; COON, J. E. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilib.*, v. 69, p. 33 – 50, 1991.
- TWU, C. H.; COON, J. E.; CUNNINGHAM, J. R. A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilib.*, v. 105, n. 1, p. 49–59, March 1995. ISSN 0378-3812.
- TWU, C. H.; COON, J. E.; CUNNINGHAM, J. R. A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation. *Fluid Phase Equilib.*, v. 105, n. 1, p. 61–69, March 1995. ISSN 0378-3812.
- VALDERRAMA, J. O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures. *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 23, n. 1, p. 87–91, 1990.
- VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, March 2003.
- VIDAL, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 33, n. 6, p. 787 – 791, 1978.
- VOUTSAS, E.; BOUKOUVALAS, C.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. The performance of EoS/GE models in the prediction of Vapor-Liquid Equilibria in asymmetric systems. *Fluid Phase Equilib.*, v. 116, n. 1-2, p. 480–487, March 1996.
- VOUTSAS, E.; LOULI, V.; BOUKOUVALAS, C.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model. *Fluid Phase Equilib.*, v. 241, n. 1-2, p. 216–228, March 2006.
- 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. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, n. 19, p. 6238–6246, 2004.
- VRTECH. VRTherm, software para predição de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas. 2010. Disponível em: <<http://www.vrtech.com.br>>.
- WANG, L. S. Calculation of vapor-liquid equilibria of polymer solutions and gas solubilities in molten polymers based on PSRK equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 260, n. 1, p. 105–112, October 2007.

- WANG, L. S.; AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of a universal group contribution equation of state. 4. Prediction of vapor-liquid equilibria of polymer solutions with the volume translated group contribution equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, n. 24, p. 6205–6211, 2003.
- WANG, Y. Z.; CHIA, W. J.; HSIEH, K. H.; TSENG, H. C. Specific volume of molten thermoplastic polymer composite at high pressure. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 44, n. 10, p. 1731–1736, 1992.
- WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. Vapour-liquid-equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in  $CO_2$  and propane. *Fluid Phase Equilib.*, v. 158-160, p. 695–706, 1999.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, n. 1, p. 169–196, January 2000.
- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, n. 7, p. 1372–1381, July 1987. ISSN 0888-5885.
- WEN, H.; EBRO, H. S.; ALESSI, P. *Polymer Solution Data Collection Part 1, Vapour-Liquid Equilibrium*. [S.l.]: DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 1991.
- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. a new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 127 – 130, 1964.
- WOHLFARTH, C. *Vapor-Liquid Equilibrium Data of Binary Polymer Solutions*. [S.l.]: Elsevier: Amsterda, 1994.
- WONG, D. S. H.; ORBEY, H.; SANDLER, S. I. Equation of state mixing rule for non-ideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, n. 8, p. 2033–2039, 1992.
- WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE J.*, v. 38, n. 5, p. 671 – 680, 1992.
- ZHONG, C.; MASUOKA, H. A new mixing rule for cubic equations of state and its application to vapor-liquid equilibria of polymer solutions. *Fluid Phase Equilib.*, v. 123, n. 1-2, p. 59–69, 1996.
- ZHONG, C.; MASUOKA, H. An EOS/ $G^E$  type mixing rule for perturbed hard-sphere equation of state and its application to the calculation of solid solubility in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.*, v. 141, n. 1-2, p. 13–23, 1997.
- ZOLLER, P. The specific volume of poly(4-methylpentene-1) as a function of temperature (30°C-320°C) and pressure (0-2000 kg/cm<sup>2</sup>). *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 21, n. 11, p. 3129–3137, 1977.
- ZOLLER, P. The specific volume of poly(tetrafluoroethylene) as a function of temperature (30°C-372°C) and pressure (0-2000 kg/cm<sup>2</sup>). *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 22, n. 3, p. 633–641, 1978.
- ZOLLER, P. The pressure-volume-temperature properties of three well-characterized low-density polyethylenes. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 23, n. 4, p. 1051–1056, 1979.
- ZOLLER, P. Pressure-volume-temperature relationships of solid and molten polypropylene and poly(butene-1). *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 23, n. 4, p. 1057–1061, 1979.