

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

**PC-SAFT COM ASSOCIAÇÃO: IMPLEMENTAÇÃO E ANÁLISE DO SEU  
DESEMPENHO NO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS  
COMPLEXOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NEUMARA BENDER

PORTO ALEGRE  
2011

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

**PC-SAFT COM ASSOCIAÇÃO: IMPLEMENTAÇÃO E ANÁLISE DO SEU  
DESEMPENHO NO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS  
COMPLEXOS**

NEUMARA BENDER

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Modelagem,  
Simulação e Controle de Processos

**Orientadores:**

**Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo**

**Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares**

2011

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

À Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *PC-SAFT com Associação: Implementação e Análise do seu Desempenho no Estudo do Equilíbrio de Fases em Sistemas Complexos*, elaborada por Neumara Bender, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Eduardo Cassel

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Isabel Cristina Tessaro

---

Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

# Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao CNPq, pela estrutura física e pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores pela dedicação e apoio, me ajudando em todos os momentos.

À minha família pela confiança, incentivo e por estarem me apoiando sempre que for preciso. E um agradecimento muito especial ao Vitor por toda motivação, ajuda, dedicação e por estar ao meu lado em todos os dias que este trabalho foi desenvolvido.

## Resumo

A modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases e a determinação de propriedades termodinâmicas de sistemas em que as moléculas apresentam associação é um problema desafiador na indústria química. Embora o uso de equações de estado tenha sido durante muito tempo restrito aos sistemas de fluidos simples, há uma crescente demanda por modelos que também sejam adequados a compostos complexos e macromoleculares. O avanço teórico mais aparente para equações de estado com tais capacidades foi conseguido por aplicação dos princípios da mecânica estatística, o qual considera as forças de associação entre as moléculas em sua teoria molecular. Um exemplo desta categoria é a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory*), cuja formulação requer apenas um pequeno conjunto de parâmetros para cada componente e estas interações são computadas através de regras de mistura. Desta forma, os objetivos deste trabalho foram a implementação do termo de associação desta equação e o desenvolvimento de ferramentas para o cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas contendo fluidos associados e não-associados, bem como para o cálculo do equilíbrio de fases. Todas as funções foram desenvolvidas no *software* MATLAB e a verificação da implementação foi feita através de comparação entre os resultados obtidos com estas ferramentas e dados experimentais e/ou outras equações de estado presentes na literatura. Através da comparação com dados de equilíbrio de fases disponíveis na literatura, foi analisado o desempenho da equação PC-SAFT com associação para diferentes sistemas multicomponentes e múltiplas fases envolvendo substâncias polares e apolares. Os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados a dados experimentais e aqueles obtidos através de outras equações de estado.

**Palavras-chave:** PC-SAFT, termo de associação, equilíbrio de fases

## **Abstract**

Modeling the phase equilibrium and thermodynamic properties of systems in which molecules exhibit associating interactions remains a challenging problem in chemical industry. Although the use of equations of state has for a long time been restricted to systems of simple fluids, there is an increasing demand for models that are also suitable for complex and macromolecular compounds. Progress toward this goal has been achieved by applying principles of statistical mechanics, which takes molecular theories into account. One example of such approach is the PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory) equation of state, which requires only a small set of parameters for each component and whose interactions are obtained by mixing rules. The goals of this work have been the implementation of the PC-SAFT association term and the development of tools for thermodynamic properties calculation of associating and non-associating systems, as well as for phase equilibria calculation. All the functions have been developed using MATLAB software and their implementation analysis has been made by comparing obtained results to experimental data and those obtained by other equations of state available in literature. Through these comparisons, PC-SAFT performance has been analyzed for different multicomponent and multiphase systems involving polar and non-polar substances. The obtained results have shown good correlation to both experimental data and those obtained by other equations of state.

**Keywords:** PC-SAFT, association term, phase equilibria

## Sumário

<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivação e Objetivos.....	1
1.2 Estrutura da Dissertação .....	3
<b>2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
2.1 Equações de Estado e Modelos de Propriedades em Excesso.....	5
2.1.1 Equações de estado cúbicas .....	6
2.1.2 Modelos desenvolvidos sobre propriedades em excesso.....	8
2.1.3 Equações de estado baseadas na mecânica estatística .....	9
2.2 Equilíbrio de Fases .....	23
Equilíbrio termodinâmico.....	23
2.3 Aplicações do modelo PC-SAFT e metodologias de cálculo de equilíbrio de fases .....	26
<b>3. Metodologia</b> .....	<b>30</b>
3.1 Estratégia para implementação do termo de associação.....	30
3.2 Rotinas para cálculo de propriedades termodinâmicas.....	32
3.3 Determinação do equilíbrio de fases para misturas .....	35
3.4 Substâncias e parâmetros utilizados nos testes.....	38
<b>4. Resultados</b> .....	<b>41</b>
4.1 Implementação do modelo.....	41
4.1.1 Teste das equações do modelo.....	42
4.1.2 Determinação de propriedades críticas de substâncias puras .....	44

4.1.3	Determinação da pressão de vapor de substâncias puras .....	47
4.1.4	Análise de desempenho em relação ao tempo de cálculo .....	49
4.2	Cálculo de equilíbrio de fases envolvendo misturas .....	50
4.2.1	Cálculo de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido para misturas binárias .....	50
4.2.2	Cálculo de equilíbrio LLV para misturas multicomponentes .....	56
<b>5.</b>	<b>Conclusões e sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>60</b>
5.1	Conclusões .....	60
5.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	62
	<b>Nomenclatura .....</b>	<b>64</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>67</b>
	<b>Anexo I - Equações para cálculo de pressão, potencial químico e logaritmo do coeficiente de fugacidade a partir da energia livre de Helmholtz residual .....</b>	<b>72</b>
I.2	Cálculo da Pressão .....	72
I.2	Cálculo do Coeficiente de fugacidade .....	74
	<b>Anexo II - Derivadas em relação a <math>\eta</math> .....</b>	<b>77</b>
	<b>Anexo III - Parâmetros do modelo PC-SAFT .....</b>	<b>86</b>



## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Formação de cadeia pela imposição de ligação covalente entre segmentos esféricos (adaptado de Chapman et al.,1990). .....	12
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma com os passos para determinação do termo de associação.....	33
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma contendo os passos para a determinação de $\eta$ através do método de Newton. ....	34
<b>Figura 3.3:</b> Fluxograma esquemático de um vaso de <i>flash</i> . ....	36
<b>Figura 4.1:</b> Curva P- $\rho$ -T para o metano. Pressão versus o inverso do volume molar.....	43
<b>Figura 4.2:</b> Fração de monômero para o metanol puro. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Luck, 1980). .....	44
<b>Figura 4.3:</b> Cálculo de superfície de cargas aparentes utilizando-se COSMO para as moléculas de etanol, ácido acético e etilamina.....	46
<b>Figura 4.4:</b> Curva T $\times$ $\rho$ para o metano. ....	48
<b>Figura 4.5:</b> Curva T $\times$ $\rho$ para o metanol.....	48
<b>Figura 4.6:</b> Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de etano e n-decano para duas temperaturas. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Reamer e Sage, 1962). .....	51
<b>Figura 4.7:</b> Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de butanol e butano em duas temperaturas. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Deák et al.,1995). .....	52
<b>Figura 4.8:</b> Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de metanol e 1-octanol na pressão de 1,013 bar. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Arce et al., 1995). .....	53
<b>Figura 4.9:</b> Cálculo do equilíbrio líquido-vapor com formação de heteroazeótropo e equilíbrio líquido-líquido para água e 1-pentanol na pressão de 1,013 bar. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais para ELL (Zhuravleva e Zhuravlev, 1970) e ELV (Cho et al., 1984). ....	54

<b>Figura 4.10:</b> Cálculo do equilíbrio líquido-vapor para os sistema água e TEG na pressão de 0,85 kPa. Comparação entre PC-SAFT, PR+UMR, PR+UGMR e dados experimentais (Mostafazadeh et al., 2009).....	55
<b>Figura 4.11:</b> Cálculo de superfície de cargas aparentes utilizando-se COSMO para as moléculas de água e trietilenoglicol.....	56

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Constantes universais do modelo PC-SAFT .....	16
<b>Tabela 2.2:</b> Principais tipos de associação segundo a terminologia de Huang e Radosz. ....	20
<b>Tabela 4.1:</b> Valores calculados e de literatura para as coordenadas críticas do metano. ....	45
<b>Tabela 4.2:</b> Valores calculados e de literatura para as coordenadas críticas de substâncias associadas. ....	45
<b>Tabela 4.3:</b> Valores calculados e de literatura para a pressão de vapor. ....	49
<b>Tabela 4.4:</b> Tempo de cálculo para o termo de associação. ....	50
<b>Tabela 4.5:</b> Composição molar experimental e predita das correntes de saída do sistema quaternário (metanol, água, metano, propano) a 67 bar e 253,15 K. ....	57
<b>Tabela 4.6:</b> Composição molar experimental e predita das correntes de saída do sistema quaternário (metanol, água, metano, propano) a 67 bar e 265,15 K. ....	57
<b>Tabela 4.7:</b> Composição molar experimental para uma mistura envolvendo 1-butanol, 1-propanol e água.....	58
<b>Tabela 4.8:</b> Composição molar calculado através dos modelos PC-SAFT e PR+UMR para uma mistura envolvendo 1-butanol, 1-propanol e água. ....	59
<b>Tabela III.1:</b> Parâmetros do modelo PC-SAFT para substâncias sem associação.....	86
<b>Tabela III.2:</b> Parâmetros do modelo PC-SAFT para substâncias com associação. ....	87



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação e Objetivos

A modelagem do equilíbrio de fases e propriedades termodinâmicas de sistemas em que as moléculas apresentam associação entre si continua sendo um grande desafio no meio científico. Embora o uso de equações de estado tenha sido durante muito tempo restrito aos sistemas de fluidos simples, há uma crescente demanda por modelos que também sejam adequados a compostos complexos e macromoleculares. O avanço teórico mais aparente para equações de estado com tais capacidades foi conseguido por aplicação dos princípios da mecânica estatística, o qual considera as forças de associação entre as moléculas em sua teoria molecular, já que as mesmas contribuem significativamente nas forças de interação intermoleculares.

A modelagem termodinâmica de diferentes sistemas tem por objetivo correlacionar matematicamente as *propriedades de estado* deste sistema. Esta informação serve como referência quando se deseja determinar quanto um dado processo pode evoluir, já que os valores destas propriedades relacionam-se diretamente aos estados de equilíbrio de um determinado sistema. Quando o sistema atinge o equilíbrio, os valores das propriedades de estado não se modificam sem que haja alguma força externa aplicada sobre ele.

---

Em consequência disto, o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de prever satisfatoriamente a relação existente entre as propriedades de estado tornou-se um objetivo de grande importância na engenharia química. Estes modelos, conhecidos como equações de estado, relacionam as variáveis de estado através de equações, possibilitando a modelagem termodinâmica de processos químicos.

Durante os últimos anos, muitos estudos assumiram moléculas não-esféricas como sendo cadeias de segmentos esféricos unidos livremente. Apesar de sua simplicidade, este modelo molecular considera os efeitos de tamanho e forma das moléculas e tem sido utilizado com sucesso tanto para espécies simples quanto para fluidos poliméricos de cadeias longas e suas misturas (Gross e Sadowski, 2001). Dentre essas equações de estado, destacam-se os modelos SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) e PC-SAFT (*Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory*).

O modelo PC-SAFT, proposto por Gross e Sadowski (2001, 2002), baseia-se na modificação do termo de dispersão da SAFT, modelando as interações atrativas de dispersão considerando a estrutura espacial do corpo da molécula, ao contrário da SAFT, que conferia somente às esferas a responsabilidade destas interações, sem considerar a estrutura da molécula formada. O modelo PC-SAFT tem mostrado um grande potencial de aplicação, sendo capaz de vencer a maioria das limitações apresentadas por outros modelos e podendo ser aplicado para vários tipos de sistemas contendo fluidos puros e misturas, incluindo casos nos quais estão presentes polímeros e misturas polares complexas.

Neste trabalho, realizou-se a implementação do modelo PC-SAFT com o termo de associação, o qual leva em consideração as ligações de hidrogênio e interações doador-receptor podendo ser aplicado para diversos sistemas envolvendo desde substâncias apolares puras até misturas de substâncias polares. Após a implementação, verificou-se a precisão do modelo na predição de propriedades termodinâmicas de substâncias puras, como pressão de vapor e ponto crítico e na predição do equilíbrio de fases envolvendo misturas complexas multicomponentes e múltiplas fases. Esta análise foi feita através de comparação entre os resultados obtidos com a equação de estado PC-SAFT e dados experimentais, bem como outras equações de estado disponíveis na literatura, entre as quais, a equação Peng-Robinson combinada com as regras de mistura UMR e UGMR.

---

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho é a implementação do termo de associação da equação de estado PC-SAFT e a aplicação desta equação no cálculo das propriedades termodinâmicas de substâncias associativas e suas misturas. Em função deste objetivo geral, definiram-se os objetivos específicos descritos a seguir:

1. Implementar ferramentas para o cálculo de propriedades de substâncias puras e misturas, tais como: pressão em função da temperatura e volume, pressão de vapor e coordenadas críticas para substâncias puras, potencial químico e coeficiente de fugacidade para componentes da mistura;
2. Calcular o equilíbrio de fases para misturas binárias e multicomponentes envolvendo duas ou mais fases;
3. Verificar criticamente os resultados obtidos vislumbrando oportunidades de melhoria do modelo.

## 1.2 Estrutura da Dissertação

O Capítulo 2 apresenta um apanhado histórico sobre equações de estado, contemplando suas limitações e os avanços que foram ocorrendo com o desenvolvimento de novos modelos capazes de representar de forma mais adequada as interações atrativas e repulsivas entre moléculas. Em seguida é apresentada a equação de estado PC-SAFT e um levantamento de trabalhos presentes na literatura em que o termo de associação foi utilizado, incluindo diferentes equações de estado em que este termo é empregado. Discute-se posteriormente o conceito de equilíbrio termodinâmico, focando o equilíbrio de fases e mostrando como os potenciais termodinâmicos podem ser utilizados para determinar condições de equilíbrio de uma mistura quando esta se distribui em mais de uma fase e porque é preferível utilizar os potenciais de Gibbs e Helmholtz na determinação das propriedades de equilíbrio. No final do capítulo, apresentam-se diferentes trabalhos em que a equação de estado PC-SAFT foi empregada e os resultados obtidos.

No Capítulo 3 são apresentadas as metodologias utilizadas para determinação das propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases utilizando o modelo PC-SAFT e como foi

---

feita a implementação do termo de associação. Apresentam-se as modificações realizadas sobre as rotinas de cálculo, previamente desenvolvidas pelo grupo de pesquisa, com o objetivo de transcrever as linhas de código para uma notação matricial. Para verificar a qualidade da implementação, são abordados inicialmente casos mais simples, envolvendo substâncias puras, como a determinação da pressão de vapor e das coordenadas críticas de substâncias puras. A partir deste ponto, o conteúdo do capítulo é voltado para a determinação das condições de equilíbrio de fases envolvendo misturas. Nesta etapa, apresenta-se uma metodologia para resolução do problema de *flash* para sistemas multifásicos, sendo esta uma modificação da equação clássica de Rachford-Rice antes aplicada a sistemas de duas fases.

No Capítulo 4, a aplicação das rotinas implementadas é feita para substâncias puras, como no cálculo de pressão de vapor e coordenadas críticas. Para o caso específico do termo de associação, determinou-se a fração de monômero para o metanol puro na fase líquida, a fim de verificar a precisão dos parâmetros utilizados. Em seguida, ferramentas de cálculo foram utilizadas na determinação de equilíbrio de fases para misturas binárias envolvendo sistemas compostos por substâncias que apresentavam ou não associação. Para estes casos, analisaram-se equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido. Posteriormente, a aplicação das ferramentas para cálculo de equilíbrio foi estendida a misturas envolvendo múltiplas fases. Em todos os casos, os resultados obtidos com o modelo PC-SAFT foram comparados com dados experimentais e em alguns casos, com outras equações de estado presentes na literatura.

Finalmente, no Capítulo 5, estão apresentadas as conclusões obtidas até o momento e sugestões para estudos futuros, vislumbradas com base nas limitações observadas no desenvolvimento deste trabalho.



## Capítulo 2

### Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta um breve histórico sobre equações de estado e suas aplicações, com ênfase nos modelos baseados na mecânica estatística aplicada, em especial, a equação de estado PC-SAFT, sua origem e principais aplicações. Discute-se ainda o conceito de equilíbrio termodinâmico, especialmente o equilíbrio de fases, e nos métodos matemáticos utilizados na solução de problemas de equilíbrio de fases utilizando a equação de estado PC-SAFT.

#### 2.1 Equações de Estado e Modelos de Propriedades em Excesso

Os modelos matemáticos desenvolvidos na engenharia tem como objetivo a predição de propriedades ou comportamentos dos diferentes sistemas considerados. Os processos químicos muitas vezes envolvem operações nas quais se deseja modificar as propriedades de fluidos, como ocorre em trocadores de calor, torres de resfriamento, colunas de destilação, reatores químicos e outros. Para tanto, os valores de um conjunto de propriedades, antes e depois do processo, devem ser conhecidos. Essas propriedades são conhecidas como *propriedades de estado* ou *variáveis de estado* (tais como volume, temperatura, pressão, entre

outras), sendo de principal interesse neste trabalho as energias de Gibbs e de Helmholtz, o potencial químico, a fugacidade e o coeficiente de fugacidade, além das relações entre composições de misturas e equilíbrio de fases.

Uma das principais características associada às propriedades de estado é o fato de não dependerem do histórico da substância analisada. Ou seja, se a temperatura de uma quantidade fixa de gás for modificada ou se ele for comprimido e depois expandido, de forma que no final do processo a temperatura é a mesma do início, a pressão final será igual à inicial. Os modelos matemáticos que relacionam essas propriedades são conhecidos como equações de estado. As equações tipo virial surgiram para modelar relações entre pressão, volume e temperatura de uma determinada substância pura no estado gasoso. Os primeiros estudos sobre o comportamento de gases, que se conhece pela termodinâmica clássica, mostram que à baixas pressões, o produto  $Pv$  (pressão vezes volume) apresenta uma relação linear com a temperatura. Além disso, este produto apresenta um valor constante quando a pressão tende para zero, independente da natureza da substância analisada.

As equações de estado mais conhecidas são as cúbicas, que apresentam grande capacidade de modelagem para diferentes sistemas. Entretanto, com o desenvolvimento da mecânica estatística aplicada surgiram novos modelos, como as equações da família SAFT. Especificamente no caso de soluções líquidas, também são utilizados modelos desenvolvidos sobre propriedades em excesso, com o objetivo de melhorar as predições de equilíbrio de fases para misturas que apresentam um grande desvio com relação à solução ideal.

### **2.1.1 Equações de estado cúbicas**

Para uma descrição precisa do comportamento  $PvT$  de fluidos ao longo de grandes intervalos de temperatura e pressão, necessita-se de uma equação de estado mais abrangente. Tal equação deve ser suficientemente geral para ser usada para líquidos, bem como para gases e vapores. Além disso, ela não deve ser complexa a modo de levar a dificuldades numéricas ou analíticas quando de sua utilização.

As equações polinomiais cúbicas no volume molar apresentam um compromisso entre generalidade e simplicidade que é adequado a muitas aplicações. São as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores com um único conjunto de parâmetros. A primeira equação cúbica capaz de prever a existência

simultânea de uma fase líquida e uma fase vapor foi proposta por J. D. van der Waals, em 1873. Esta equação tem a seguinte forma:

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

onde  $a$  e  $b$  são constantes positivas características de cada substância. O primeiro termo da direita da Equação 2.1 representa a contribuição repulsiva entre moléculas enquanto que o segundo termo representa as interações atrativas.

O modelo de van der Waals foi o precursor de uma família de equações de estado conhecidas como equações cúbicas, sendo o primeiro modelo a predizer a coexistências das fases líquido e vapor. O termo cúbico no volume pode ser notado mais claramente quando se manipula a equação de estado visando determinar o volume, estando temperatura e pressão especificadas. A equação toma a seguinte forma:

$$Pv^3 - Pbv^2 + (a - RT)v - ab = 0 \quad (2.2)$$

Apesar da equação de van der Waals ser capaz de predizer qualitativamente a existência simultânea de fases, ela apresenta limitações importantes do ponto de vista quantitativo. A obtenção de predições precisas limita-se à fase vapor e, ainda assim, somente a uma pequena quantidade de substâncias, como é o caso de hidrocarbonetos leves. Devido a isso, muitos trabalhos foram desenvolvidos visando melhorar a predição desta equação para as relações  $PvT$ . Entre esses, os mais conhecidos e utilizados são os modelos de Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robinson (1976). Estes trabalhos tiveram como resultado prático a modificação do termo atrativo da equação de van der Waals e melhoraram substancialmente a predição de propriedades de gases e vapores e, em alguns casos, para fase líquida. A Equação 2.3 apresenta o modelo proposto por Soave-Redlich-Kwong (SRK) e a Equação 2.4, o modelo de Peng-Robinson (PR).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v-b)} \quad (2.3)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.4)$$

---

O parâmetro  $b$  das equações cúbicas pode ser determinado diretamente a partir das propriedades críticas da substância. O parâmetro  $a$  das Equações 2.3 e 2.4 também é uma função das propriedades críticas da substância, mas ao contrário do mesmo na equação de van der Waals, nos modelos SRK e PR este parâmetro também é uma função da temperatura e do fator acêntrico da substância. No decorrer dos anos, muitas modificações foram propostas para as equações cúbicas, tanto no termo atrativo quanto no termo repulsivo (Wei e Sadus, 2000), mas com pouca melhora no que diz respeito à predição de propriedades de misturas líquidas. Estas modificações podem fazer com que estes parâmetros sejam constantes ou funções da temperatura e alguma propriedade do fluido (como fator acêntrico, fator de compressibilidade crítico, ponto de ebulição, entre outros). No entanto, estes parâmetros não podem ser escolhidos arbitrariamente, sendo que algumas restrições empíricas ou teóricas devem ser impostas (Valderrama, 2003).

As principais vantagens das equações cúbicas estão relacionadas com a simplicidade de cálculo. Melhorias podem ser obtidas através da aplicação de regras de mistura que incluem modelos de energia livre de Gibbs em excesso ou parâmetros dependentes da concentração. Uma revisão relativamente recente sobre as equações cúbicas e suas aplicações pode ser encontrada em Valderrama (2003).

### **2.1.2 Modelos desenvolvidos sobre propriedades em excesso**

Devido às limitações dos modelos desenvolvidos até então para a determinação das propriedades de misturas líquidas, surgiu a necessidade do desenvolvimento de modelos capazes de determinar com precisão propriedades das mesmas. A partir dos estudos realizados nessa área surgiu um conjunto de modelos baseados na diferença entre o comportamento de uma mistura real em relação a uma mistura ideal, ambas nas mesmas condições de temperatura e pressão, sendo esta diferença denominada propriedade em excesso. Propriedade em excesso é a diferença entre a propriedade da mistura real e a mesma propriedade para uma solução ideal para os mesmos componentes nas mesmas condições.

Contudo, propriedades em excesso são nulas para espécies puras, enquanto que propriedades residuais existem para espécies puras bem como para misturas. São geralmente utilizados para representar a fase líquida, na qual não se leva em consideração os efeitos da pressão. Tomando como exemplo a energia livre de Gibbs, tem-se:

$$G^E = G - G^{id} \quad (2.5)$$

onde  $G$  representa a energia livre de Gibbs da mistura, os sobre índices  $E$  e  $id$  indicam propriedade em excesso e ideal, respectivamente.

Os principais desenvolvimentos teóricos na termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares. Este conceito foi introduzido por G. M. Wilson, em 1964, com a publicação de um modelo para o comportamento de soluções desde então conhecido como equação de Wilson. O sucesso dessa equação na correlação de dados de fase líquida promoveu o desenvolvimento de outros modelos de composição local alternativos, como a equação NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*), UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) e UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*). Apesar de possuírem flexibilidade limitada, os modelos de composição local são adequados para a maioria dos objetivos da engenharia (Smith *et al.*, 2000).

O modelo de Wilson representado em termos da energia livre de Gibbs em excesso aplicado a misturas binárias é dado por:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21}) \quad (2.6)$$

onde  $x_i$  representa a fração molar de cada componente  $i$  na mistura e  $A_{ij}$  é um parâmetro que deve apresentar um valor positivo. Os sub índices 1 e 2 representam cada componente.

### **2.1.3 Equações de estado baseadas na mecânica estatística**

Com o desenvolvimento dos conceitos da mecânica estatística, muitos modelos moleculares tem sido propostos, nos quais se procura que cada um dos termos tenha uma interpretação física mais direta, independente de sua complexidade matemática final.

### *Equação de Estado SAFT (Statistical Associating Fluid Theory)*

Chapman *et al.* (1990) propuseram um modelo capaz de determinar as propriedades de substâncias em ambas as fases (líquido e vapor). Este modelo, que recebeu o nome de SAFT, foi desenvolvido por Chapman *et al.* (1990) a partir da teoria de perturbação termodinâmica de Wertheim (1984 a, b e 1986 a, b) e escrito em termos da energia livre de Helmholtz residual. A propriedade residual é a diferença entre a propriedade real de uma substância e a propriedade de um gás ideal nas mesmas condições. Assim, para a energia livre de Helmholtz, tem-se:

$$A^{res} = A - A^{GI} \quad (2.7)$$

onde  $A$  representa a energia livre de Helmholtz do sistema,  $A^{GI}$  representa a energia livre de Helmholtz de um gás ideal e  $A^{res}$  é a energia livre de Helmholtz residual.

A forma geral da equação de estado SAFT proposta por Chapman *et al.* (1990) pode ser representada conforme segue:

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp} + A^{assoc} \quad (2.8)$$

ou, como é mais usual, em sua forma adimensional:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (2.9)$$

onde os super-índices *res*, *hc*, *disp* e *assoc* representam, respectivamente, a propriedade residual, a contribuição da cadeia molecular rígida para a propriedade, a contribuição dispersiva e a contribuição de associação entre as moléculas, enquanto  $\tilde{a}$  é a energia livre de Helmholtz adimensional, definida como:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{res}}{RT} \quad (2.10)$$

No modelo SAFT, as interações repulsivas encontram-se totalmente representadas na contribuição da cadeia e esta não apresenta contribuição para as interações atrativas. Os demais termos contam somente para interações atrativas, sendo o termo dispersivo responsável por representar as forças geradas por indução, como forças de London. O termo

de associação representa interações altamente direcionadas e de pequeno alcance como pontes de hidrogênio.

O termo de contribuição da cadeia rígida é representado por:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (2.11)$$

onde  $\tilde{a}^{hs}$  representa a contribuição da esfera rígida à energia livre de Helmholtz residual adimensional,  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$ ,  $m_i$  é o parâmetro que representa o número de segmentos formadores da cadeia,  $g_{ii}^{hs}$  representa a função média de distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente  $i$ , (Chapman *et al.*, 1990),  $\bar{m}$  representa a média ponderada dos segmentos de cada tipo de molécula:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i m_i \quad (2.12)$$

O termo referente à esfera rígida é dado por:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (2.13)$$

onde

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (2.14)$$

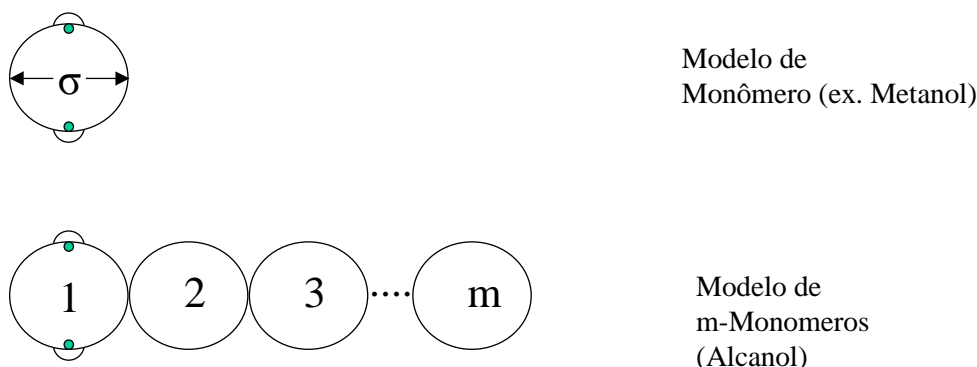
onde  $\rho$  representa a densidade molar do sistema e  $d$  é o diâmetro de colisão efetiva entre segmentos esféricos, que é uma função da temperatura.

O termo  $g_{ij}^{hs}$  que aparece na equação da cadeia rígida apresenta a seguinte forma:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} \right) \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left( \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \right) \quad (2.15)$$

O grande diferencial da equação SAFT em relação aos modelos baseados em mecânica estatística propostos até a época é que o termo da cadeia impõe a formação de uma cadeia molecular pela união de segmentos esféricos enquanto que os demais modelos

consideravam as moléculas como esferas. A formação destas cadeias está ilustrada na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Formação de cadeia pela imposição de ligação covalente entre segmentos esféricos (adaptado de Chapman *et al.*, 1990).

A Figura 2.1 mostra um exemplo de formação de um álcool primário que apresenta um segmento (1) com dois sítios de interação com alto grau de orientação e pequeno alcance. A interação entre estes sítios em diferentes moléculas é representada pelo termo de associação  $A^{assoc}$ . Os demais segmentos apresentam apenas ligações fixas com os demais segmentos e sua interação atrativa é representada totalmente pelo termo de dispersão  $A^{disp}$ .

A descrição de todos os termos da equação SAFT estão apresentadas em Chapman *et al.* (1990), sendo apenas os citados anteriormente utilizados neste trabalho. O termo de associação será descrito na próxima seção.

### ***Equação de Estado PC-SAFT (Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory)***

A partir da publicação da teoria SAFT, muitos modelos foram desenvolvidos a partir da modificação dos termos da equação de estado. Embora a Equação de Chapman impusesse a existência de uma cadeia formada pela ligação covalente entre esferas, a teoria de perturbação utilizada para representar as forças atrativas conferia somente às esferas, sem considerar a estrutura da molécula formada, a responsabilidade destas interações.

Visto que as forças dispersivas aparecem pela indução de potenciais nas moléculas, a idéia de que o comportamento destas moléculas pode ser melhor representado se as interações atrativas de dispersão forem modeladas considerando a estrutura do corpo da molécula



estudada. Utilizando a teoria de perturbação desenvolvida por Barker e Henderson (1967a), Gross e Sadowski (2001) desenvolveram uma equação de estado para modelar as interações dispersivas geradas por uma cadeia molecular longa. Em 2001, os autores introduziram o termo previamente desenvolvido como uma modificação da Equação de estado SAFT visando a modelagem de substâncias que não apresentavam sítios de associação, mas, que apresentavam um corpo molecular de estrutura relevante no que diz respeito as interações atrativas, como no caso de polímeros.

Mantendo inalterados os termos da esfera e da cadeia rígidas, omitindo o termo de associação e utilizando o novo termo para representar as interações dispersivas, Gross e Sadowski propuseram em 2001 a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory*). Esta equação de estado chegou a ser referida como equação de estado da arte para polímeros em Michelsen (2004).

O diâmetro de colisão efetiva  $d$ , apresentado anteriormente na equação SAFT, pode ser determinado para o modelo PC-SAFT pela seguinte relação:

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (2.16)$$

onde  $u(r)$  representa o potencial de interação entre segmentos,  $\sigma$  é o diâmetro do segmento e  $r$  é a distância entre segmentos. Para determinar o diâmetro efetivo de colisão para uma substância em particular efetua-se a integração da Equação 2.16. O modelo PC-SAFT apresenta para o potencial  $u(r)$  as seguintes relações:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon, & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0, & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.17)$$

onde  $s_1$  e  $\lambda$  são valores fixos. Esta equação, proposta por Chen e Kreglewski (1977), é um “potencial de poço quadrado” modificado, que é uma representação mais grosseira do potencial de Lennard Jones, porém, muito mais simples de trabalhar matematicamente (Prausnitz, 1969). Por convenção, a intensidade do potencial, responsável pelas forças atrativas, apresenta sinal negativo.

As relações apresentadas pela Equação 2.17 significam que quando dois segmentos encontram-se a uma distância menor que  $\sigma - s_1$ , a força de repulsão entre eles é infinita, de forma a não ocorrer sobreposição de esferas no sistema. Porém, quando a distância fica entre um intervalo  $(\sigma - s_1) \leq r < \sigma$ , a interação repulsiva ainda é mantida, mas sua intensidade é limitada. Esta repulsão mais suave é introduzida, porque as moléculas têm um diâmetro de colisão  $\sigma$  somente quando eles colidem com velocidade infinitamente lenta (temperatura igual a zero). O aumento da temperatura irá resultar em um menor diâmetro de colisão. Ultrapassando este limite, ocorre uma força atrativa entre os segmentos que se extingue quando a distância  $r$  atinge o limite  $\lambda\sigma$ .

É interessante notar que o potencial de interação dos segmentos mantém valor constante dentro de cada intervalo e este valor muda drasticamente, como uma função degrau. Isto sugere a dificuldade de desenvolver modelos que consigam representar o comportamento de substâncias reais, pois as moléculas de um determinado sistema apresentam-se oscilando ao redor de uma configuração de energia livre mínima. Esta oscilação se dá, como no caso de líquidos, variando entre forças atrativas e repulsivas, enquanto que em gases o potencial é zero quando o gás está percorrendo seu caminho livre. Os outros potenciais ocorrem no momento das colisões moleculares (Gross e Sadowski, 2001).

A teoria de perturbação de Barker e Henderson (1967) diz basicamente que um potencial termodinâmico pode ser representado por uma expansão em série de potência em torno de um valor de referência.

Para determinar o diâmetro efetivo de colisão para uma substância em particular, efetua-se a integração da Equação 2.16, resultando em:

$$d(T) = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.18)$$

O termo de dispersão desenvolvido por Gross e Sadowski (2001) está apresentado a seguir:

$$\frac{A^{disp}}{NkT} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (2.19)$$

onde  $A_1$  e  $A_2$  são o primeiro e o segundo termo da série que representa a função de perturbação. Como a série converge rapidamente, o uso de dois termos são suficientes para representá-la (Gross e Sadowski, 2001).

Na equação de estado PC-SAFT esta teoria é utilizada apenas no termo de dispersão, visto que os demais termos são idênticos ao do modelo SAFT. Os termos de perturbação estão apresentados como segue:

$$\frac{A_1}{NkT} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^{-\infty} \left[\tilde{u}(r)^2 g^{hc}\left(m; r \frac{\sigma}{d}\right) r^2\right] dr \quad (2.20)$$

$$\frac{A_2}{NkT} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \int_1^{-\infty} \left[\tilde{u}(r)^2 g^{hc}\left(m; r \frac{\sigma}{d}\right) r^2\right] dr \right\} \quad (2.21)$$

onde  $Z$  representa o fator de compressibilidade  $Pv/RT$ ,  $v$  é o volume molar da substância e  $g^{hc}$  representa a função de distribuição radial do potencial de ligação de um determinado segmento de uma outra cadeia qualquer. As integrais que aparecem nas Equações 2.20 e 2.21 apresentam solução analítica, mas por praticidade estas foram resolvidas na forma de séries e estão representadas pelas variáveis  $I_1$  e  $I_2$  respectivamente (Gross e Sadowski, 2001).

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.22)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.23)$$

onde  $\eta = \zeta_3$  e  $a_i(m)$  e  $b_i(m)$  são os coeficientes da série que apresentam a forma:

$$a_i(\bar{m}) = l_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} l_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} l_{2i} \quad (2.24)$$

$$b_i(\bar{m}) = q_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} q_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} q_{2i} \quad (2.25)$$

onde  $l$  e  $q$  são constantes universais e estão apresentadas na Tabela 2.1.

O termo completo de dispersão apresenta a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \tilde{a}^{disp} &= 2\pi\rho I_1(\eta, m) \sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 - \\ &\pi\rho\bar{m} \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} I_2(\eta, m) \sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \end{aligned} \quad (2.26)$$

**Tabela 2.1:** Constantes universais do modelo PC-SAFT

i	$l_{0i}$	$l_{1i}$	$l_{2i}$	$q_{0i}$	$q_{1i}$	$q_{2i}$
0	0,9105631445	-0,3084016918	-0,0906148351	0,7240946941	-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	-21,003576815	-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

A relação envolvendo  $Z$  que aparece na Equação 2.26 apresenta solução em  $\eta$  e será tratada por  $C_1$ , apresentando a seguinte forma:

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right) \quad (2.27)$$

A energia de Helmholtz devido à contribuição do termo de associação é dada por:

$$\tilde{\alpha}^{assoc} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2.28)$$

onde  $M_i$  representa o número de sítios do componente  $i$  e  $X^{A_i}$ , a fração molar de moléculas  $i$  não ligadas ao sítio  $A$ , na mistura com outros componentes, é dada por:

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{Av} \sum_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (2.29)$$

onde  $\sum_{B_j}$  representa o somatório sobre todos os sítios na molécula  $j$  e  $\sum_i$  representa o somatório sobre todos os componentes presentes na mistura. Dessa forma, pode-se verificar que  $X^{A_i}$  é uma matriz da dimensão de  $\Delta^{A_i B_j}$ , que é a força de associação entre dois sítios, dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{seg} (d_{ij})^3 \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \kappa^{A_i B_j} \quad (2.30)$$

onde  $\epsilon^{A_i B_j}$  e  $\kappa^{A_i B_j}$  são parâmetros do modelo que representam a energia de associação e o volume efetivo de associação entre os sítios  $A_i$  e  $B_j$  por molécula, respectivamente. Estes parâmetros podem ser obtidos através de ajustes para dados de equilíbrio de fases.

Com os termos apresentados até o momento, pode-se então apresentar a equação de estado PC-SAFT, composta pelos termos da esfera, da cadeia e de associação idênticos ao da Equação SAFT e com um novo termo de dispersão, conforme:

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{hc}}{NkT} + \frac{A^{disp}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (2.31)$$

Assim como nas demais equações de estado, quando se utiliza o modelo PC-SAFT na determinação de propriedades de misturas, necessita-se o uso de regras de mistura. Embora a teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967) permita uma aplicação rigorosa da equação de estado para misturas, uma vez que os segmentos de moléculas são considerados indistinguíveis, estas expressões não estão disponíveis de forma analítica. Para a equação de estado PC-SAFT, os autores utilizaram a regra de mistura de van der Waals juntamente com a regra de combinação de Berthelot-Lorentz para os parâmetros do modelo (Gross e Sadowski, 2001). A regra de van der Waals aplicada está apresentada nos seguintes termos da Equação 2.26:

$$\sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.32)$$

$$\sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.33)$$

Os parâmetros  $m_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\epsilon_i$  de cada componente  $i$  são estimados usando-se correlações para a pressão de vapor e volume do líquido para o composto  $i$  puro. Para compostos não-associativos, ou seja, aqueles que são modelados sem sítios de associação, supondo-se que interajam com os demais componentes da mistura apenas através de forças de dispersão, estes três parâmetros são suficientes para sua modelagem na equação PC-SAFT.

Com relação à combinação dos parâmetros:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{ncomp} x_i m_i \quad (2.34)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.35)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.36)$$

onde  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária e seu valor é obtido por ajuste com base em dados experimentais. É importante mencionar que este é o principal responsável pelo caráter empírico das equações de estado.

Para compostos com associação, dois parâmetros adicionais são utilizados para determinar as interações existentes entre os sítios de associação  $A_i$  e  $B_i$  de um componente puro  $i$ : a energia de associação  $\varepsilon^{A_i B_i}$  e o volume efetivo de associação  $\kappa^{A_i B_i}$ . Como a obtenção dos parâmetros de associação cruzada entre duas substâncias ainda é bastante complexa, para muitos sistemas, valores aproximados para esses parâmetros podem ser determinados a partir de parâmetros de associação dos componentes puros. Wolbach e Sandler (1998) propuseram regras de mistura para a determinação desses dois parâmetros a partir de uma análise de associação em fase gasosa no limite de baixa pressão:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (2.37)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left( \frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (2.38)$$

Estas regras serão utilizadas neste trabalho sem a introdução de nenhum parâmetro de correção binária adicional. Assim, apenas o parâmetro de interação binária,  $k_{ij}$ , será utilizado, o qual corrige as interações dispersivas.

### **Caracterização das substâncias quanto ao número de sítios de associação**

Conforme pode ser observado na Equação 2.28, a caracterização de um sistema com a equação PC-SAFT é totalmente dependente da forma como são modelados os sítios de ligação presentes na molécula de cada componente. A descrição de substâncias com a equação PC-SAFT, portanto, requer a escolha apropriada de modelos ou tipos de associação de modo a se retratar a quantidade e os tipos de sítios de associação presentes nas moléculas. Usa-se normalmente uma classificação simplificada das moléculas de acordo com o número e tipos

de sítios presentes, seguindo a terminologia de Huang e Radosz (1990). Neste sistema, considera-se que uma molécula pode ser não-associada (interagindo com as demais somente por forças de dispersão) ou pode apresentar um ou mais sítios de associação. Os sítios de associação podem ser de dois tipos: doador ou receptor de elétrons (Kontogeorgis, 1996). Por questão de simplicidade, considera-se que todos os sítios doadores de uma mesma molécula são iguais entre si, bem como os receptores.

Os principais esquemas de associação utilizados com a equação PC-SAFT estão resumidos na Tabela 2.2, juntamente com a indicação das principais classes de compostos modelados por cada esquema. Nesta tabela, as letras A, B e C que aparecem junto às estruturas moleculares indicam diferentes sítios de associação numa mesma molécula. Os sítios doadores de elétrons são representados por pares de elétrons não ligados, enquanto que os sítios receptores são representados por átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio. A observação desta figura mostra que uma mesma classe de composto pode ser modelada de uma ou mais maneiras diferentes, dependendo da conveniência. Por exemplo, os álcoois podem ser modelados pelo modelo 2B (em que dois pares de elétrons são considerados como um único sítio doador) ou pelo esquema 3B (considerando os dois pares de elétrons como dois sítios doadores independentes). Esta diferença na representação caracteriza os tipos *rigoroso* e *simplificado*. A Tabela 2.2 também apresenta uma aproximação para o cálculo da força de associação,  $\Delta$ , que está diretamente ligada aos tipos de sítios envolvidos. Exceto no modelo 1A, em que apenas um sítio está presente, assume-se que sítios de mesma espécie (A, B ou C) não se associam com sítios iguais a eles, ou seja, um oxigênio de uma molécula não se associa com outro oxigênio, assim, a força de associação para este caso seria nula. Utilizando como exemplo a terceira linha da Tabela 2.2 (que representa um álcool), pode-se verificar que  $\Delta^{AB}$  é nulo, já que para este caso os sítios A e B representam átomos de oxigênio e, portanto, não ocorre associação entre os mesmos.

Além dessas considerações, Chapman *et al.* (1990) propuseram algumas aproximações para o modelo que representam tipos de incompatibilidade estérica como: (i) os núcleos repulsivos das moléculas evitam que duas moléculas se liguem a um único sítio, (ii) nenhum sítio de uma determinada molécula pode ligar-se simultaneamente em dois sítios de outra molécula, (iii) ligação dupla entre as moléculas não é permitida.

Após essa proposta inicial de Huang e Radosz (1990) para o tratamento dos tipos de associação, vários estudos foram realizados com o objetivo de verificar a influência dessas

características sobre a precisão dos resultados obtidos com o modelo. Em 2002, Gross e Sadowski publicaram um estudo sobre a aplicação da equação PC-SAFT para sistemas com associação, apresentando os cinco parâmetros do modelo para 18 substâncias. Nesse trabalho, a maioria das substâncias foram tratadas como apresentando dois sítios de associação (modelo 2B). Embora esta seja uma hipótese razoável para algumas espécies (como o álcool), é uma simplificação considerável para outros compostos, em particular para a água.

**Tabela 2.2:** Principais tipos de associação segundo a terminologia de Huang e Radosz.

Espécies	Fórmula	Tipo rigoroso	Aproximação para $\Delta$	Tipo simplificado
Ácido		1A	$\Delta^{AA} \neq 0$	1A
Álcool		3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	2B
Água		4C	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} \dots$ $= \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	3B
Aminas terciárias		1A	$\Delta^{AA} \neq 0$	Sem auto- associação
secundárias		2B	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ $\Delta^{AB} \neq 0$	2B
primárias		3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	3B
Amônia		4B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} \dots$ $= \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} \neq 0$	3B

Fonte: Adaptado de Huang e Radosz (1990).

Além das equações de estado apresentadas anteriormente, existem outros modelos que utilizam o mesmo termo de associação presente na equação PC-SAFT. Entre elas, a equação CPA (*Cubic Plus Association*), que foi apresentada pela primeira vez por Kontogeorgis *et al.* (1996). Os autores descrevem a equação de estado, apresentando sua forma analítica e discutindo a origem do termo de associação, proveniente da equação SAFT, o qual, como discutido anteriormente, é o mesmo utilizado neste trabalho.



Yakoumis *et al.* (1998) apresentaram um estudo do desempenho da equação CPA aplicada a misturas binárias aquosas contendo alcanos, cicloalcanos e alcenos, calculando solubilidades mútuas e equilíbrios trifásicos. São comparados os resultados obtidos com diferentes modelos de associação da água, admitindo números diferentes de sítios capazes de se associar na molécula desta substância. Dentre as alternativas testadas, a que forneceu melhores resultados foi a de quatro sítios (esquema de associação 4C), o que é consistente com a presença de dois sítios doadores e dois sítios receptores de elétrons na molécula da água, capazes de formar quatro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas. O modelo apresentou desempenho comparável ao da equação de estado SAFT para a solubilidade da água em hidrocarbonetos.

Voutsas *et al.* (1999) estenderam a utilização da equação de estado CPA a sistemas que apresentam associação cruzada, incluindo misturas binárias e ternárias de água ou alcoóis com alcanos. Foram testadas quatro regras de combinação para os parâmetros de energia e volume de associação cruzada, tendo sido verificado que o parâmetro de volume para associação cruzada desempenha um papel importante. Observou-se que a regra que utiliza a média geométrica apresenta melhor desempenho do que aquela que usa a média aritmética para o cálculo do parâmetro de volume de associação. No caso da energia de associação cruzada, a média aritmética apresentou melhores resultados. Estas duas regras são semelhantes às utilizadas neste trabalho (Equações 2.37 e 2.38).

Um estudo do ELV de sistemas binários água-metanol e água-glicol foi apresentado por Derawi *et al.* (2003a). Neste artigo são apresentados parâmetros e resultados para o mono, di e trietilenoglicol (MEG, DEG e TEG). Os autores ressaltam que o desempenho da equação de estado depende das regras de combinação usadas para os parâmetros de energia e volume de associação cruzada. Dentre as regras testadas, as de melhor resultado foram novamente a média aritmética para o parâmetro de energia e a média geométrica para o parâmetro de volume, concordando com o resultado apresentado por Voutsas *et al.* (1999).

Derawi *et al.* (2003b) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas que contêm hidrocarbonetos e glicóis. Neste artigo, foram estudados os glicóis MEG, DEG, TEG, 1,2-propilenoglicol e tetraetilenoglicol (tetra-EG), em mistura com n-hexano, n-heptano e outros alcanos de tamanho similar. A principal discussão do artigo está relacionada ao tipo de esquema de associação que deve ser adotado para os glicóis e ao tipo de dados que deve ser

---

utilizado para estimar os parâmetros do modelo. O esquema de associação 4C foi considerado apropriado para a descrição dos glicóis.

Num trabalho mais recente, Derawi e colaboradores (2004) aplicaram a equação CPA na descrição de ELV e ELL de ácidos orgânicos e suas misturas com hidrocarbonetos alifáticos. Foram testados diferentes esquemas de associação, sendo que os melhores resultados foram obtidos considerando-se que a associação ocorre através somente de um único sítio nas moléculas de ácidos orgânicos. Este tratamento de um único sítio para os ácidos carboxílicos é o mesmo proposto por Huang e Radosz (1990) em sua metodologia para a quantificação de sítios presentes em uma substância.

No trabalho apresentado por Ruffine *et al.* (2006) foram estimados parâmetros para o ácido sulfídrico usando os esquemas de associação 3B e 4C (segundo a terminologia empregada por Huang e Radosz, 1990). Foram calculadas curvas de pressão de vapor e de volume de líquido saturado para o ácido sulfídrico. Os resultados mostraram que o uso do esquema de associação 3B, juntamente com a regra de mistura denominada CR-4 (*Combination Rule 4*) foram apontados como mais indicados na modelagem do H<sub>2</sub>S com a equação CPA.

Kontogeorgis *et al.* (2007) verificaram que a adoção dos esquemas de associação 2B ou 3B na modelagem de alcoóis apresentaram resultados essencialmente indistinguíveis, razão pela qual se elegeu o esquema 2B (mais simples e de cálculo mais direto) para a modelagem desta classe de compostos.

Perakis *et al.* (2007) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema água-ácido acético-gás carbônico. Além de terem sido obtidos resultados satisfatórios na predição do equilíbrio para o sistema, o artigo levanta novamente a questão a respeito do esquema de associação mais adequado para representar a água. Os autores observaram que, apesar do esquema 4C ter sido o mais bem sucedido para a maioria das misturas estudadas até então, o uso de apenas três sítios de associação para a água forneceu melhores resultados na descrição da interação água-ácido acético. Segundo os autores, isto poderia ser explicado pela ocorrência de fortes interações intermoleculares entre a molécula de água e a de ácido acético, o que enfraqueceria o efeito de auto-associação da água.

Um estudo realizado por Economou e Tsonopoulos (1997) comparando os modelos de três e quatro sítios de associação na representação da água indica que a água é melhor representada com um tratamento de quatro sítios (modelo 4C).

Suresh e Elliott (1992) utilizaram o tratamento de dois sítios (modelo 2B) para álcoois e cetonas, sendo um positivo e outro negativo. Apesar do modelo de dois sítios não ser o mais rigoroso para estes compostos, este tipo de descrição mostrou bons resultados. Quanto à água, por outro lado, sabe-se que a molécula possui vários sítios. A evidência mais marcante disso é a coordenação tetraédrica no estado sólido. Cálculos de Buckingham e Fowler (1988) indicam que os dois sítios negativos podem de fato servir como um único sítio, levando assim a uma imagem da molécula de água efetivamente possuindo três sítios na fase fluida. Wei *et al.* (1991) mostrou que somente três em cada quatro possíveis sítios nas moléculas de água fazem ligações de hidrogênio em um dado instante (dois sítios negativos e um sítio positivo ou um sítio negativo e dois sítios positivos). Contudo, os resultados obtidos mostraram que o modelo de dois sítios para a água foi razoavelmente preciso e computacionalmente eficiente.

## 2.2 Equilíbrio de Fases

Esta seção apresenta uma discussão acerca dos critérios de equilíbrio termodinâmico, focando mais especificamente para o equilíbrio de fases.

### ***Equilíbrio termodinâmico***

Com o desenvolvimento da termodinâmica estatística, os conceitos que regiam o conhecimento de sistemas em equilíbrio puderam passar de um patamar mais empírico para outro com mais fundamentações teóricas. Pode-se mostrar que os potenciais termodinâmicos, como a energia interna, entalpia, energia livre de Gibbs e de Helmholtz, encontram-se em um ponto de mínimo no equilíbrio. Esta característica dos potenciais termodinâmicos fornece um ponto de referência para qualquer sistema para o qual se deseja determinar as condições de equilíbrio tanto físico (equilíbrio de fases) quanto químico (composição de equilíbrio em reações reversíveis). Se no equilíbrio todos os potenciais são mínimos, a consequência disso é que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.39a)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.39b)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.39c)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.39d)$$

Por definição, os diferenciais de potenciais termodinâmicos podem ser diretamente relacionados a propriedades de estado, e a Equação 2.39 fica:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.40a)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.40b)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.40c)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.40d)$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico de cada componente do sistema. Embora qualquer um dos potenciais termodinâmicos apresentados possa ser utilizado para determinação de um estado de equilíbrio, nota-se que a energia interna e a entalpia apresentam a entropia como variável independente e esta não pode ser diretamente mensurada. Em contrapartida, os potenciais de Gibbs e de Helmholtz apresentam como variáveis independentes ( $P$ ,  $T$  e  $n$ ) e ( $V$ ,  $T$  e  $n$ ) respectivamente, e estas podem ser medidas diretamente em um sistema. Devido a isso, é sempre mais comum encontrar estudo de equilíbrio termodinâmico em termos destes potenciais (Smith, 2000).

Na engenharia química, um caso muito especial de equilíbrio é aquele em que uma substância ou mistura de substâncias, a uma dada condição de temperatura e pressão determinadas, separa-se em mais de uma fase. Analisando este caso sob o potencial de Gibbs e considerando a existência de apenas duas fases obtém-se:

$$dG = -S^I dT + V^I dP + \sum_i \mu_i^I dn_i^I - S^{II} dT + V^{II} dP + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (2.41)$$

onde os sobrescritos representam cada uma das fases. A imposição de temperatura constante e homogênea ao longo de todo o sistema (equilíbrio térmico) e da pressão também constante e homogênea no sistema (equilíbrio mecânico) acarreta em:

$$dG = \sum_i \mu_i^I dn_i^I + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (T \text{ e } P \text{ constantes}) \quad (2.42)$$

Outra restrição bastante comum em processos de separação é que o sistema é fechado e devido a isso não há troca de material com suas vizinhanças, assim  $dn_i^I = -dn_i^{II}$ , acarretando que:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (2.43)$$

Esta igualdade indica que no equilíbrio de fases, o potencial químico de cada componente deve ser igual nas duas fases. Este critério é facilmente estendido para múltiplas fases.

Segundo Sandler (2006), para a análise de destilação e outros processos de separação líquido-vapor, deve-se estimar as composições de vapor e líquido no equilíbrio. O ponto de partida para todos os cálculos de equilíbrio líquido-vapor é dado pelo seguinte critério:

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = \bar{f}_i^V(T, P, y) \quad (2.44)$$

onde os sobrescritos  $L$  e  $V$  se referem às fases líquido e vapor, respectivamente. Para calcular a fugacidade de uma espécie na fase vapor  $\bar{f}_i^V(T, P, y)$ , se utiliza uma equação de estado ou, uma simplificação como a regra Lewis-Randall ou o modelo de mistura do gás ideal. Para o cálculo de uma espécie na fase líquida,  $\bar{f}_i^L(T, P, x)$ , pode-se proceder de duas formas: uma baseada em modelos de coeficiente de atividade (energia de Gibbs em excesso) e outra baseada na descrição da fase líquida da equação de estado.

Se uma equação de estado é utilizada para descrever ambas as fases, a relação básica de equilíbrio pode ser representada por:

$$\bar{f}_i^L(T, P, x) = x_i P \bar{\phi}_i^L(T, P, x) = \bar{f}_i^V(T, P, y) = y_i P \bar{\phi}_i^V(T, P, y) \quad (2.45)$$

onde

$$\bar{\phi}_i^L(T, P, x) = \frac{\bar{f}_i^L(T, P, x)}{x_i P} \quad \text{e} \quad \bar{\phi}_i^V(T, P, y) = \frac{\bar{f}_i^V(T, P, y)}{y_i P} \quad (2.46)$$

são os coeficientes de fugacidade para as fases líquido e vapor, respectivamente, que podem ser calculados através da seguinte equação:

$$\bar{f}_i(T, P, x) = P \exp \left\{ \frac{\bar{G}_i(T, P, x) - \bar{G}_i^{GL}(T, P)}{RT} \right\} \quad (2.47)$$

Apesar de a discussão apresentada anteriormente se referir somente a equilíbrio envolvendo duas fases, de acordo com Sandler (2006), a ampliação para equilíbrio líquido-líquido-vapor é simples, e pode ser expressa na seguinte condição:

$$\bar{G}_i^I = \bar{G}_i^{II} = \bar{G}_i^V \quad (2.48)$$

e, conseqüentemente:

$$\bar{f}_i^I = \bar{f}_i^{II} = \bar{f}_i^V \quad (2.49)$$

para cada espécie distribuída nas três fases (líquido I, líquido II e vapor V). Assim, um método para o cálculo de três fases em equilíbrio é a solução de dois problemas de duas fases. Entretanto, este procedimento não deve ser utilizado no cálculo de *flash* de três fases quando a temperatura ou pressão da mistura for variável. Neste caso, as relações de equilíbrio e equações de balanço de massa para as três fases devem ser resolvidas simultaneamente para que seja possível determinar a composição das três fases coexistentes (Sandler, 2006).

## 2.3 Aplicações do modelo PC-SAFT e metodologias de cálculo de equilíbrio de fases

Por se tratar de um modelo novo se comparado aos demais modelos utilizados em engenharia química, a disponibilidade de dados e resultados na literatura referentes à utilização do modelo PC-SAFT ainda é relativamente pequena.

Gross e Sadowski (2001) mostraram em seu trabalho testes de propriedades de substâncias puras, como metano e CO<sub>2</sub>, assim como testes para misturas em equilíbrio de fases, incluindo soluções poliméricas. Um conjunto de parâmetros do modelo para diversas substâncias sem associação, como alcanos, alcanos ramificados, ciclo-alcanos, alcenos, derivados de benzeno, gases, éteres e ésteres é apresentado, além de um conjunto de valores para o parâmetro de interação binária,  $k_{ij}$ , para diversos pares de substâncias. O modelo PC-SAFT mostrou capacidade preditiva e revelou precisão na correlação de dados de misturas assimétricas, assim como boa concordância com dados experimentais no equilíbrio líquido-líquido de uma mistura envolvendo polietileno e pentano.

Em trabalho posterior, Gross e Sadowski (2002) utilizaram o modelo PC-SAFT para modelar equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido para várias misturas binárias nas quais uma ou duas substâncias apresentam associação. Este trabalho também fornece os cinco parâmetros do modelo necessários quando existe associação entre as substâncias que constituem a mistura. No entanto, o número de substâncias para as quais os parâmetros foram determinados é bem restrito, se limitando a alguns alcoóis e aminas de cadeias menores, água e ácido acético. Todos os componentes foram tratados como apresentando dois sítios de associação (modelo 2B) e os resultados obtidos ficaram bem próximos dos experimentais, apresentando um pequeno desvio para casos envolvendo a água, já que a mesma é melhor representada por quatro sítios. Neste trabalho ainda foram apresentados testes para soluções em equilíbrio líquido-vapor, como misturas de polietileno-tolueno e a solubilidade do CO<sub>2</sub> em polietileno e parâmetros do modelo para os respectivos polímeros juntamente com valores do parâmetro de interação binária para as respectivas misturas. Também é considerado o efeito de distribuição de massa molar dos polímeros na modelagem do equilíbrio de fases. Para todos os casos estudados, o modelo PC-SAFT apresentou melhores resultados quando comparado ao SAFT.

Cheluget *et al.* (2002) apresentaram resultados com PC-SAFT para várias misturas polietileno/etileno, discutindo mais detalhadamente a modelagem para um polímero polidisperso e a influência da polidispersão no equilíbrio de fases. Estes autores apresentaram curvas de distribuição de massa molar e descreveram como caracterizar os polímeros através de pseudo-componentes, uma vez que é muito difícil executar uma modelagem rigorosa, visto que os polímeros podem apresentar uma infinidade de moléculas com tamanhos diferentes.

---

Kleiner *et al.* (2009) mostraram que o modelo PC-SAFT também pode ser aplicado para descrever a solubilidade de solutos sólidos. Este conhecimento é particularmente crucial para o estudo da cristalização, que é uma técnica de purificação importante para muitos compostos farmacêuticos e biológicos. O modelo PC-SAFT com o termo de associação foi aplicado para calcular a solubilidade do paracetamol em diferentes solventes e misturas de solventes. O paracetamol foi modelado como apresentando dois sítios de associação (modelo 2B). Os resultados revelam a capacidade do modelo PC-SAFT para fornecer uma descrição da solubilidade de uma molécula complexa como o paracetamol em diferentes solventes, sendo que os mesmos foram notavelmente consistentes com os resultados experimentais.

No que diz respeito ao cálculo do equilíbrio de fases, é importante mencionar que poucos trabalhos foram encontrados nos quais fosse apresentada a metodologia para o cálculo do equilíbrio de fases utilizando o modelo PC-SAFT. Na maioria das publicações que utilizam o modelo PC-SAFT para cálculo do equilíbrio de fases, os autores simplesmente propõem a utilização de metodologias clássicas desenvolvidas para modelos mais simples (SRK, PR, entre outros), sem entrar em detalhes sobre as modificações ou particularidades relacionadas ao uso específico do modelo PC-SAFT. A metodologia mais citada para resolução dos problemas de equilíbrio de fases para qualquer tipo de misturas é aquela apresentada em Michelsen (1982a e 1982b) e os testes para esta foram feitos utilizando o modelo de Soave-Redlich-Kwong, apresentado anteriormente neste capítulo.

Em se tratando de trabalhos que apresentam algum detalhamento sobre a metodologia para aplicação do PC-SAFT, pode-se citar o trabalho de Michelsen *et al.* (2004), o qual apresenta uma metodologia para a construção de curvas de equilíbrio de fases de soluções poliméricas. Entretanto, esta metodologia é limitada apenas para misturas binárias e ternárias. Solms *et al.* (2004) apresentaram uma metodologia para o cálculo de equilíbrio para misturas binárias de polímeros/solvente e aplicada a PC-SAFT. Neste trabalho, os autores determinam as composições de equilíbrio após a determinação do ponto de inflexão que existe na curva da energia livre de Gibbs, somente quando a mistura se separa em múltiplas fases.

No que se refere à resolução do problema do equilíbrio de fases, não somente o modelo termodinâmico utilizado é responsável por dificuldades numéricas, mas também os métodos numéricos necessários são bastante sensíveis ao tipo de mistura envolvida. Heidemann e Michelsen (1995) apresentam uma discussão sobre os problemas que podem



surgir quando o método das substituições sucessivas é utilizado para resolução do problema do equilíbrio de fases, tendo apontado casos nos quais o método das substituições sucessivas é instável, de forma que não se obtém convergência. Isto ocorre principalmente para misturas que apresentam um forte desvio negativo em relação ao comportamento de soluções ideais, como é o caso de soluções poliméricas ou misturas contendo substâncias polares ou ainda gases na região supercrítica.

Em Heidemann *et al.* (2006), foi apresentada uma metodologia de cálculo aplicada à PC-SAFT para o cálculo do equilíbrio de fases e ainda é discutida a aplicação do método de Newton para resolução do sistema de equações não lineares. Nesta metodologia é aplicada a mesma ideia apresentada em Chapman e Jog (2002), porém, este método não é restrito apenas para a família SAFT, pois a relação entre os potenciais químicos dos componentes é válida independentemente do modelo.

Em vista dos vários pontos discutidos anteriormente, pode-se afirmar que muitos dos aspectos relacionados ao uso do modelo PC-SAFT e ao cálculo do equilíbrio de fases, tanto para misturas envolvendo componentes com associação quanto para sistemas mais simples, ainda encontram-se em etapa de desenvolvimento e consolidação, constituindo um tema de grande interesse nas áreas da termodinâmica aplicada e modelagem termodinâmica. Além disso, o estabelecimento da análise e da documentação detalhadas de cada etapa necessária para a aplicação do modelo PC-SAFT poderia contribuir significativamente para difundir o uso deste modelo que apresenta um grande potencial de aplicação.

## Capítulo 3

### Metodologia

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para modificação e teste das rotinas desenvolvidas em trabalho anterior do grupo de pesquisa (Silveira, 2008) para cálculos termodinâmicos a partir da equação de estado PC-SAFT, visando a incorporação do termo de associação neste modelo.

#### 3.1 Estratégia para implementação do termo de associação

O ponto de partida para a realização deste trabalho foi a implementação do modelo PC-SAFT feita em MATLAB por Silveira (2008), na qual não foi incluída a contribuição do termo de associação, tendo sido implementados somente os termos referentes às contribuições da cadeia rígida e de dispersão. Também é importante mencionar que os termos da equação de estado PC-SAFT implementados por Silveira (2008) estavam escritos na forma de somatórios mais simples baseados em laços de repetição.

Assim, o termo de associação, descrito pelas equações 2.28 a 2.30, foi primeiramente implementado também na forma de somatórios usando laços de repetição. Esta etapa foi seguida por testes preliminares a fim de avaliar se a implementação das equações estava

correta. Compararam-se os resultados obtidos tanto com dados experimentais quanto com aqueles obtidos por outros autores utilizando o modelo PC-SAFT.

Em uma segunda etapa, tendo-se verificado a relevância do processo iterativo para o cálculo da fração de sítios não ligados,  $X^A$ , em termos de tempo de cômputo total, buscou-se uma estratégia para tornar mais eficiente a implementação. O referido processo iterativo faz-se necessário porque a expressão para  $X^A$  é implícita nesta variável. Além disso, este procedimento iterativo é repetido também como etapa recursiva no algoritmo iterativo para o cálculo que determina o fator de empacotamento ( $\eta$ ).

A estratégia adotada na tentativa de tornar mais eficiente a implementação pela redução dos tempos de cômputo foi a adoção de uma notação matricial para as variáveis  $g_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $\Delta^{A_i B_j}$ ,  $X^{A_i}$  e todas as derivadas parciais de  $X^{A_i}$  em função de  $\eta$ , de maneira a substituir no algoritmo um grande conjunto de laços recursivos e análises condicionais por recursos de operações matriciais disponibilizados pelo MATLAB. Além dessas variáveis principais, a notação matricial foi utilizada em todos os cálculos secundários em que era necessária a utilização de laços de repetição, como é o caso das regras de combinação presentes no termo de dispersão (Equações 2.32 e 2.33) e demais regras de mistura para os parâmetros do modelo PC-SAFT.

As variáveis  $d_{ij}$  (diâmetro de colisão efetiva entre segmentos esféricos) e  $g_{ij}$  (função de distribuição radial) apresentam dimensão do número de componentes presentes na mistura. Para uma mistura simples, como aquelas envolvendo dois componentes, o uso da expressão na forma matricial estaria reduzindo de 4 para 1 o número de passos para o cálculo. Dessa forma, para o caso de misturas envolvendo  $n$  componentes, essa razão seria de  $n^2$  vezes, ou seja, quanto maior a complexidade do sistema, mais significativa se torna essa modificação.

Para as variáveis que são funções do número de sítios, essa razão se torna ainda mais significativa, já que a dimensão das matrizes é ainda maior. É o caso da força de associação entre dois sítios,  $\Delta^{A_i B_j}$ , que tem a dimensão do número total de sítios de associação presentes em uma mistura entre os componentes  $i$  e  $j$ . Por exemplo, uma mistura envolvendo dois álcoois, ambos tratados pelo modelo simplificado de dois sítios, tem matriz quadrada  $\Delta^{A_i B_j}$  de dimensão quatro, já que na determinação da matriz são consideradas todas as combinações possíveis de interações entre sítios. Para este caso mais simples, a razão entre o número de

passos envolvendo laços de repetição e uma expressão na forma matricial reduziria de 16 para 1 o número de cálculos necessários.

De maneira geral, esta mudança de código se faz extremamente necessária, pois como citado anteriormente, a determinação do número de sítios não ligados,  $X^{A_i}$ , necessita de um processo iterativo e quanto menor for a complexidade dos cálculos auxiliares, mais rápida será sua solução.

## 3.2 Rotinas para cálculo de propriedades termodinâmicas

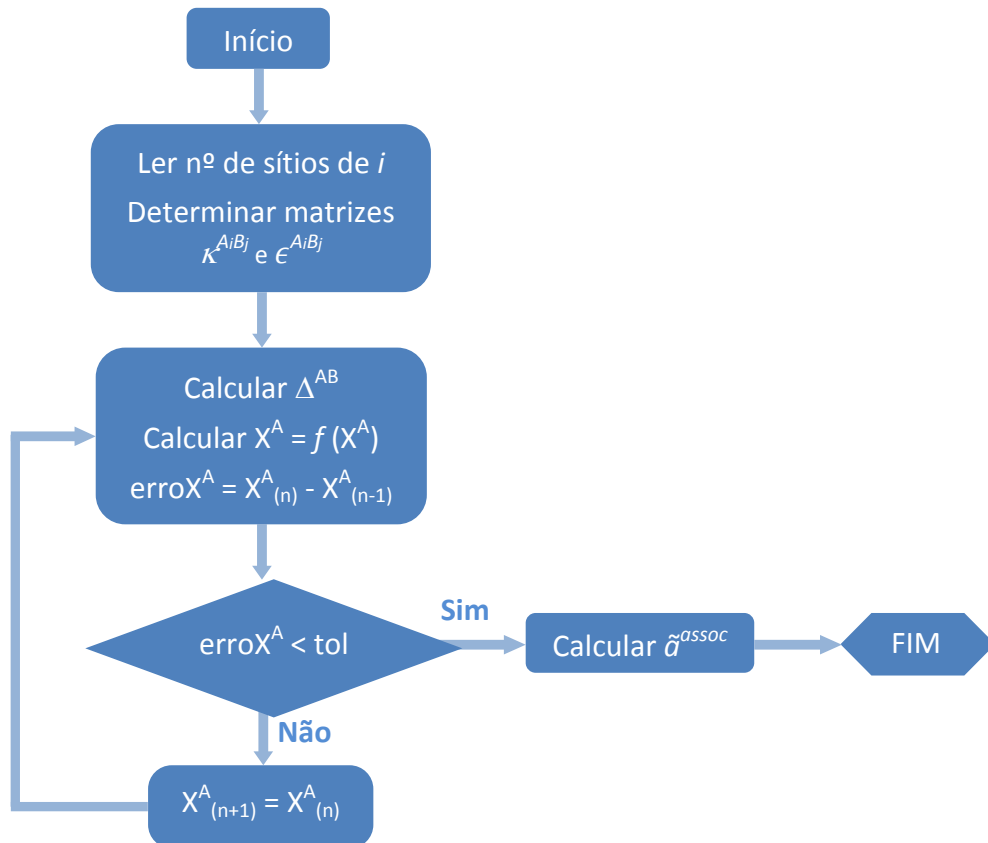
Todas as equações do modelo e rotinas de cálculo requeridas para determinação de propriedades de substâncias puras e misturas e para resolução de problemas de equilíbrio de fases foram implementadas no *software* MATLAB 5.3. Rotinas específicas para o cálculo de pressão ( $P$ ), fração de empacotamento molecular ( $\eta$ ), ponto crítico de substâncias puras, energia livre de Helmholtz residual ( $\tilde{a}$ ), coeficiente de fugacidade na forma logarítmica ( $\ln\phi_i$ ) e pressão de vapor foram utilizadas. Em todos os casos tomaram-se como base os algoritmos implementados por Silveira (2008), sobre os quais foram feitas as modificações necessárias para incorporar a utilização da representação matricial descrita na seção anterior e incluir, quando necessário, o procedimento iterativo para o cálculo de  $X^A$ .

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma mostrando como é feita a determinação do termo de associação em função da fração de sítios não ligados,  $X^A$ . Este procedimento é repetido sempre que for preciso calcular a pressão do sistema. Como mostrado no Capítulo 2, o cálculo do termo de associação (Equação 2.28), é função do cálculo iterativo de  $X^A$  (Equação 2.29), que por sua vez, depende do parâmetro  $\Delta^{A_i B_j}$ , que representa a força de associação entre dois sítios (Equação 2.30). A determinação das matrizes de parâmetros  $\kappa^{A_i B_j}$  e  $\epsilon^{A_i B_j}$  é feita manualmente, pois como discutido anteriormente, esta associada à metodologia utilizada para o número de sítios. Desta forma, elementos da matriz que representam a interação entre sítios de mesma espécie são nulos e elementos que representam a interação entre sítios presentes na mesma substância são dados pelo parâmetro tabelado para esta substância. Os demais elementos são calculados através das regras de mistura apresentadas nas Equações 2.37 e 2.38.

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2.28)$$

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{Av} \sum_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (2.29)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{seg} (d_{ij})^3 \left[ \exp \left( \frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT} \right) - 1 \right] \kappa^{A_i B_j} \quad (2.30)$$



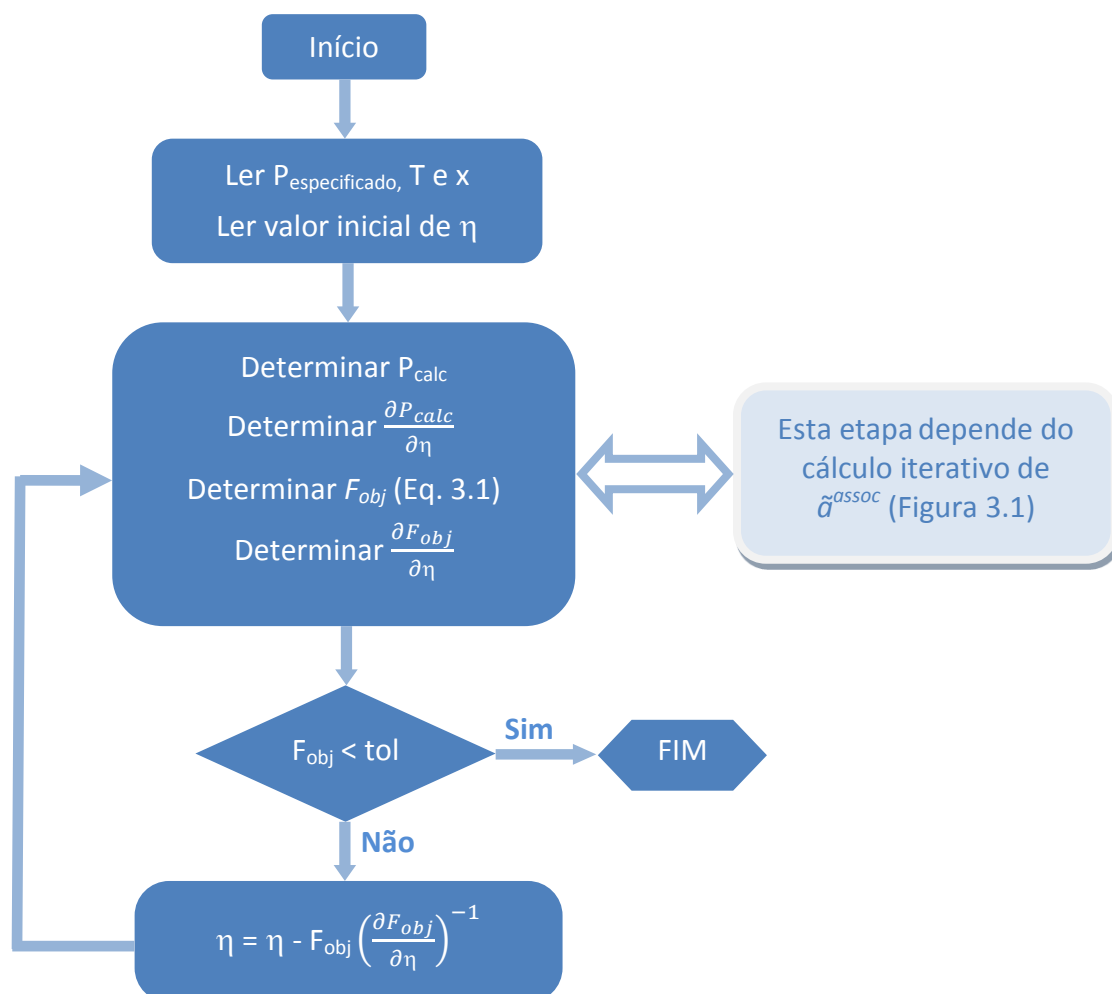
**Figura 3.1:** Fluxograma com os passos para determinação do termo de associação.

A determinação de  $\eta$  para um dado valor especificado de pressão é um exemplo de cálculo no qual a inserção do procedimento iterativo de  $X^A$  é requerida. Na implementação feita por Silveira (2008), o cálculo de  $\eta$  é feito com base no uso do método de Newton para minimização do resíduo expresso pela seguinte equação:

$$F_{obj} = 1 - \frac{P_{calculada}}{P_{especificada}} \quad (3.1)$$

onde  $F_{obj}$  é o resíduo adimensionalizado,  $P_{calculada}$  é a pressão calculada pela equação de estado e  $P_{especificada}$  é a pressão de interesse.

A Figura 3.2 mostra a versão do algoritmo de cálculo de  $\eta$  pelo método de Newton utilizado por Silveira (2008), na qual a modificação com relação ao algoritmo original consiste na incorporação do processo iterativo para cálculo de  $X^A$  como parte de cada passo de iteração no cálculo de  $\eta$ . Os valores utilizados para a inicialização de  $\eta$  foram  $1,0 \times 10^{-8}$  para a fase vapor e 0,5 para fase líquida. A Figura 3.2 apresenta apenas o procedimento para a determinação de uma única raiz. A determinação das demais raízes, quando necessário, é feita pela repetição do procedimento utilizando-se um novo valor de inicialização para a variável  $\eta$ , de acordo com a fase a ser determinada.



**Figura 3.2:** Fluxograma contendo os passos para a determinação de  $\eta$  através do método de Newton.

O cálculo da pressão,  $P_{\text{calc}}$ , é feito através da seguinte equação:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{A}{m}\right)^3 \quad (3.2)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $\rho$  é a densidade e  $Z$  é o fator de compressibilidade, que pode ser obtido pela seguinte relação:

$$Z = 1 + \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (3.3)$$

onde os termos de  $\tilde{a}^{res}$  estão apresentados no Capítulo 2.

Desta forma, a derivada da pressão em relação à  $\eta$  pode ser obtida através da derivada do fator de compressibilidade em relação à  $\eta$ , conforme:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \eta} \right)_{T, x} = 10^{30} k T \rho \left[ \left( \frac{\partial Z}{\partial \eta} \right)_{T, x} + \frac{Z}{\zeta_3} \right] \quad (3.4)$$

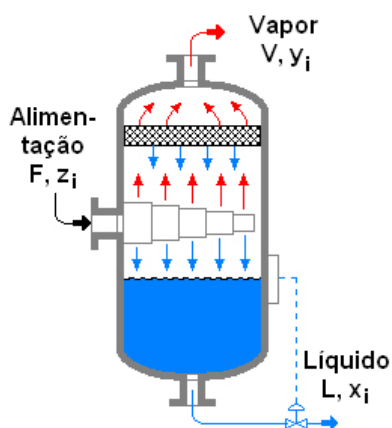
As derivadas de cada termo do fator de compressibilidade em relação à  $\eta$  estão apresentadas detalhadamente no Anexo II.

### 3.3 Determinação do equilíbrio de fases para misturas

A determinação das condições de equilíbrio de fases é feita pela resolução de sistemas de equações algébricas não lineares (Seção 2.2). Embora existam várias formas de resolução destes sistemas, neste trabalho são focados apenas os sistemas de equações referentes à resolução do equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor para diferentes misturas envolvendo substâncias associadas ou não-associadas usando o equacionamento referente ao problema de *flash*. A Figura 3.3 mostra esquematicamente uma operação de *flash*, onde  $F$  representa a mistura inicial em número de mols,  $z$  representa um vetor contendo as frações molares de cada componente na mistura original,  $V$  é o número de mols de  $F$  presente na fase vapor e  $y$  é o vetor das frações molares na fase  $V$ ,  $L$  é o número de mols de  $F$  que está na fase líquida, sendo  $x$  o vetor contendo as frações molares desta fase.

Na determinação do envelope de fases, utilizaram-se como ponto de partida as composições de ambas as fases presentes em um dos extremos da curva. Estes valores foram retirados de dados experimentais a fim de garantir a convergência do método. Esta é uma etapa importante, já que as rotinas envolvendo o termo de associação são muito sensíveis, onde desvios relativamente pequenos na composição deste ponto de inicialização fazem com

que as rotinas de cálculo não tenham convergência. Após essa determinação inicial, os demais valores de equilíbrio são obtidos através de um incremento na temperatura ou pressão do sistema, conforme o interesse, preestabelecido dentro do laço de repetição. Para estas etapas, utilizou-se o valor calculado anteriormente como inicialização do seguinte, com o objetivo de facilitar o cálculo.



**Figura 3.3:** Fluxograma esquemático de um vaso de *flash*.

A análise das equações de Rachford-Rice para sistemas multifásicos revelam que suas soluções numéricas podem ser obtidas com facilidade e eficiência (Leibovici e Neoschil, 1995). Como consequência, o conceito de *flash* negativo pode ser estendido para qualquer número de fases reais ou hipotéticas em equilíbrio.

Se uma mistura de  $n$  componentes divide-se em  $p$  fases, o balanço de massa para o componente  $i$  é dado por:

$$z_i = \sum_{k=1}^p \theta_k x_{ki} \quad (3.5)$$

onde  $z_i$  representa a fração molar do componente  $i$  na corrente de alimentação,  $x_{ki}$  sua fração molar na fase  $k$  e  $\theta_k$  a fração de fase correspondente.

Se a fase 1 é escolhida como a fase de referência e se as constantes de equilíbrio são definidas de acordo com:

$$K_{ki} = \frac{x_{ki}}{x_{1i}} \quad (3.6)$$



Assim, a composição de todas as fases pode ser obtida diretamente conforme:

$$x_{ki} = K_{ki} \left( \frac{z_i}{\theta_1 + \sum_{k=2}^p K_{ki} \theta_k} \right) \quad (3.7)$$

Como a soma das frações molares de todos os componentes numa fase é sempre igual a unidade, esta relação pode ser expressa como um conjunto de  $(p - 1)$  equações:

$$E_k = \sum_{i=1}^n x_{ki} - \sum_{i=1}^n x_{1i} = 0 \quad (3.8)$$

e, conseqüentemente,

$$E_k = \sum_{i=1}^n \frac{(K_{ki}-1)z_i}{\theta_1 + \sum_{l=2}^p K_{li}\theta_l} = 0 \quad (3.9)$$

Sabendo-se que a soma das frações de todas as fases,  $\theta$ , é igual a unidade, temos que:

$$E_k = \sum_{i=1}^n \frac{(K_{ki}-1)z_i}{1 + \sum_{l=2}^p (K_{li}-1)\theta_l} = 0 \quad (3.10)$$

A Equação 3.10 é muito semelhante à equação clássica de Rachford-Rice aplicada a sistemas de duas fases. A mesma expressão foi proposta por Michelsen (1982).

A principal diferença em relação ao problema de duas fases é que, naquele caso específico, os valores assintóticos que suportam o espaço da solução são conhecidos explicitamente. Já para sistemas com mais de duas fases, o espaço de soluções matemáticas, mais amplo do que o espaço físico, é limitado por hiperplanos definidos conforme (Leibovici e Neoschil, 1995):

$$1 + \sum_{l=2}^p (K_{li} - 1)\theta_l = 0 \quad (3.11)$$

Para resolver a Equação 3.11 para  $\theta_k$  ( $k = 2, 3, \dots, p$ ), mesmo que suas soluções não sejam físicas (maior que a unidade ou negativas), um método numérico simples, como o método de Newton, pode ser usado. Assim:

$$\theta_k^{m+1} = \theta_k^m + \lambda^m \Delta \theta_k^m \quad (3.12)$$

onde, para a iteração  $m$ ,  $\Delta\theta_k^m$  são soluções do sistema linear:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial E_2^{(m)}}{\partial \theta_2} & \frac{\partial E_2^{(m)}}{\partial \theta_3} & \cdots & \frac{\partial E_2^{(m)}}{\partial \theta_p} \\ \frac{\partial E_3^{(m)}}{\partial \theta_2} & \frac{\partial E_3^{(m)}}{\partial \theta_3} & \cdots & \frac{\partial E_3^{(m)}}{\partial \theta_p} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \frac{\partial E_p^{(m)}}{\partial \theta_2} & \frac{\partial E_p^{(m)}}{\partial \theta_3} & \cdots & \frac{\partial E_p^{(m)}}{\partial \theta_p} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta\theta_2^{(m)} \\ \Delta\theta_3^{(m)} \\ \vdots \\ \Delta\theta_p^{(m)} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_2^{(m)} \\ E_3^{(m)} \\ \vdots \\ E_p^{(m)} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.13)$$

Desde que a matriz da Equação 3.13 seja simétrica, o incremento de Newton,  $\Delta\theta_k^m$ , pode ser calculado. O parâmetro de relaxação  $\lambda^m$ , definido inicialmente como igual a unidade, pode ser corrigido caso  $\theta_k^m$  leve a alguma composição negativa, que acontece quando a restrição abaixo é violada.

$$1 + \sum_{l=2}^p (K_{li} - 1)\theta_l^{m+1} > 0 \quad (3.14)$$

As derivadas de  $E_k^{(m)}$  em relação à variável  $\theta_j$  necessárias para a solução do sistema presente na Equação 3.13 estão apresentadas a seguir:

$$\frac{\partial E_k^{(m)}}{\partial \theta_j} = - \sum_{i=1}^n \frac{(K_{ki}-1)z_i}{(1+\sum_{l=2}^p (K_{li}-1)\theta_l)^2} (K_{ji} - 1) \quad (3.15)$$

A principal vantagem desse sistema de equações é que pode ser utilizado para todos os tipos de misturas multicomponentes e multifásicos.

### 3.4 Substâncias e parâmetros utilizados nos testes

Os testes de cálculo de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases foram feitos para diferentes espécies químicas apresentando ou não associação. Estes testes foram necessários para validar a implementação dos termos da equação de estado PC-SAFT e sua transcrição para a forma matricial. Entre as substâncias sem associação estudadas encontram-se: metano, etano, propano, butano, decano, CO<sub>2</sub> e benzeno. Para os testes com substâncias

associativas estão: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-octanol, água, ácido acético, etilamina e trietilenoglicol.

Para a aplicação da equação PC-SAFT, é necessário dispor dos parâmetros  $m_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\varepsilon_i$ ,  $\epsilon^{A_i B_i}$  e  $\kappa^{A_i B_i}$  (sendo os dois últimos requeridos somente para compostos com associação) para cada componente da mistura, conforme foi explicado no capítulo anterior. Há, na literatura, conjuntos de parâmetros da equação PC-SAFT publicados para uma variedade razoável de compostos. Apesar de ainda haver muitas substâncias de importância na indústria sem parâmetros estimados, os disponíveis até o presente foram suficientes para o objetivo do trabalho. Estes parâmetros do modelo são estimados a partir de correlações para pressão de vapor e densidade do líquido e foram retirados de três fontes (Gross e Sadowski (2001, 2002) e Grenner *et al.*, (2007)). Os valores dos parâmetros utilizados neste trabalho estão apresentados no Anexo III.

Nos testes envolvendo substâncias associativas foram utilizadas diferentes metodologias para o número de sítios. Como foi apresentado no capítulo anterior, cada autor, ao estimar os parâmetros, define como será tratado o número de sítios para cada componente. Este é um ponto importante na modelagem de propriedades termodinâmicas de substâncias ou misturas associadas, pois as variáveis envolvidas no cálculo do termo de associação são baseadas em somatórios sobre o número total de sítios. Assim, a opção pela utilização do modelo *rigoroso* ou uma simplificação, como apresentado na Tabela 2.2, pode influir na precisão dos resultados.

Como mencionado no capítulo anterior, o cálculo das matrizes de parâmetros depende do número e tipo de sítios de cada substância analisada (Tabela 2.2). Como cada tipo de sítio (2B, 3B, 4C, etc) apresenta uma forma diferente de associação, a determinação das matrizes de parâmetros são feitas manualmente, considerando as diversas formas de interação associativa que podem ocorrer. Por exemplo, um determinado *Álcool 1*, tratado pelo modelo de dois sítios (2B), é modelado como se um sítio representasse um átomo de hidrogênio (aqui chamado de  $A_1$ ) e outro, um átomo de oxigênio ( $B_1$ ), ambos sobre a hidroxila. Em uma mistura entre este álcool e um *Álcool 2* contendo sítios  $A_2$  e  $B_2$ , ocorreria apenas *associação cruzada* entre sítios A e B, já que para este modelo, não ocorre associação entre sítios de mesmo tipo (auto-associação), ou seja, todos os valores para os parâmetros do tipo AA e BB

são nulos para o modelo 2B. Em contrapartida, no modelo de apenas um sítio (1A), assume-se que ocorre *auto-associação*, já que é a única forma de associação possível.

Para facilitar a leitura do texto, as metodologias específicas utilizadas para o cálculo do número de sítios nos testes envolvendo substâncias associativas, as quais foram todas baseadas em trabalhos da literatura, são descritas no capítulo de resultados, para cada sistema específico.

## Capítulo 4

### Resultados

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na determinação de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas, calculadas pelas rotinas desenvolvidas conforme apresentado no Capítulo 3. A primeira parte consiste na verificação das rotinas implementadas através do cálculo de propriedades de substância pura e misturas utilizando parâmetros da equação de estado encontrados na literatura. Posteriormente, apresentam-se os resultados obtidos na modelagem de equilíbrio de fases para diferentes sistemas envolvendo líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor.

#### 4.1 Implementação do modelo

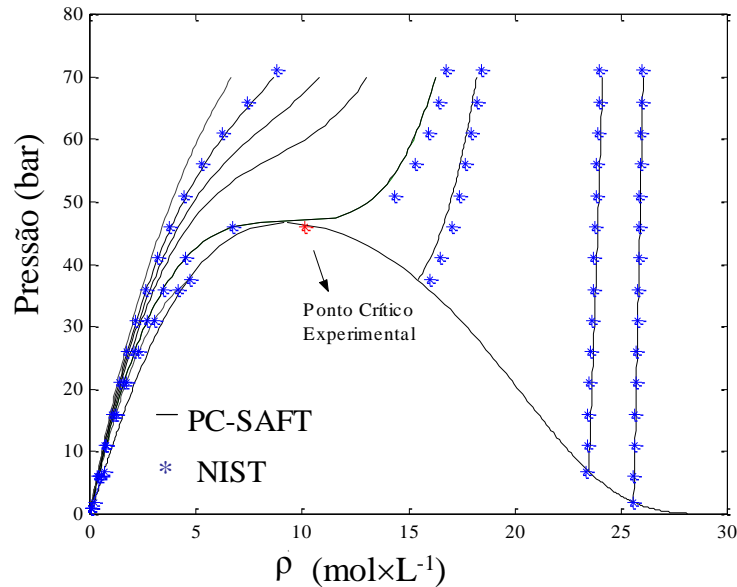
O equacionamento e implementação do termo de associação são relativamente complexos. Além disso, o programa desenvolvido previamente pelo grupo foi recodificado em termos de uma notação matricial (seção 3.1). Assim, para fins de verificação da nova codificação, os valores para relação  $P - \rho - T$  de fluidos puros foram calculados para o metano, dióxido de carbono, etileno e decano. Para estas substâncias não há associação e não houve variação significativa no desempenho das rotinas computacionais na obtenção de

predições das propriedades para estas substâncias. Então, nesta seção são apresentados, a título de exemplo, resultados somente para o metano, cuja molécula é o composto de referência no desenvolvimento do modelo PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2001). Os valores calculados foram comparados com valores de referência da respectiva propriedade obtidos na literatura e com valores calculados por outros autores usando o modelo PC-SAFT. Os valores de referência utilizados foram dados experimentais ou valores obtidos por modelos empíricos específicos para uma dada substância ou propriedade. Neste último caso, foram utilizados modelos empíricos disponibilizados pelo *National Institute of Standards and Thecnology (NIST)* e *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Com relação aos dados experimentais de literatura utilizados, suas fontes e outras informações relevantes serão apresentadas no decorrer do capítulo.

#### **4.1.1 Teste das equações do modelo**

As rotinas com as equações básicas do modelo foram testadas através da construção de isotermas. Este teste foi importante pelo fato destas rotinas serem diretamente utilizadas nos procedimentos de cálculo de todas as demais propriedades (ponto crítico, pressão de vapor, equilíbrio de fase, entre outras).

A Figura 4.1 apresenta o diagrama  $P - \rho - T$  para o metano puro, mostrando o comportamento desta substância em todas as regiões de fluido, inclusive para as isotermas longe da região crítica. A boa concordância entre as curvas preditas pela rotina e os valores experimentais mostra o correto funcionamento das rotinas implementadas. Este resultado é importante pra mostrar que a modificação nas equações para a forma matricial não causaram nenhuma alteração nas rotinas que haviam sido implementadas anteriormente por Silveira (2008).

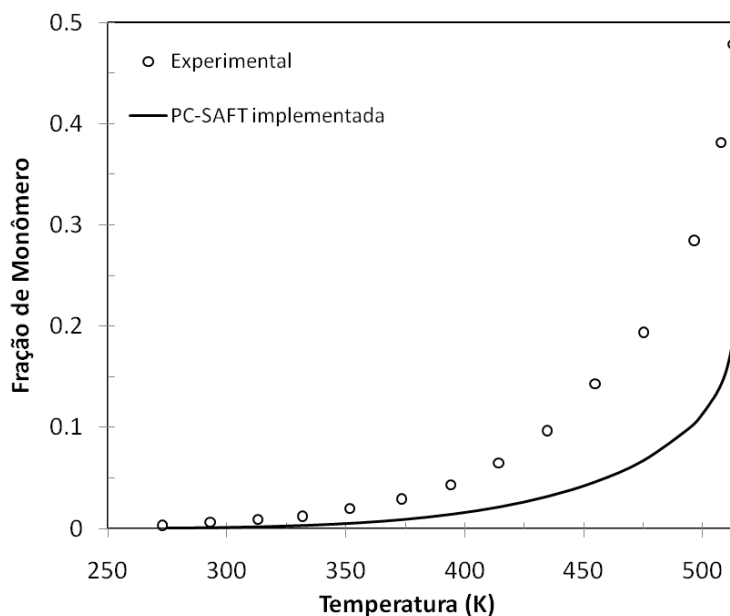


**Figura 4.1:** Curva  $P$ - $\rho$ - $T$  para o metano. Pressão *versus* o inverso do volume molar.

Para substâncias que apresentam associação é possível, mesmo para uma substância pura, determinar a fração de moléculas associadas e não associadas. A fração de não associadas é também referenciada como a fração de *monômeros*. A Figura 4.2 apresenta resultados obtidos com a equação de estado PC-SAFT implementada neste trabalho para o cálculo da fração de monômero,  $X_{0_i}$ , através da equação 4.1. Esta propriedade é calculada a partir do produtório sobre as frações de sítios não ligados,  $X^{A_i}$  presentes no componente  $i$ , neste caso, o metanol. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles apresentados por Avlund (2011), no qual foi realizada uma comparação entre os parâmetros do modelo PC-SAFT apresentados por Gross e Sadowski (2002), também utilizados neste trabalho, Von Solms *et al.*, (2006) e obtidos pelo autor (Avlund, 2011).

$$X_{0_i} = \prod_{A_i} X^{A_i} \quad (4.1)$$

Segundo Avlund (2011), a quantidade de ligações de hidrogênio em um fluido pode ser medida através de espectroscopia, mas uma interpretação dos dados é necessária a fim de se obter a fração de monômero. Luck (1980) apresentou dados de espectroscopia para a quantidade de ligações de hidrogênio em metanol puro na forma de líquido saturado em diferentes temperaturas. A Figura 4.2 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos com a equação de estado PC-SAFT utilizando parâmetros de Gross e Sadowski (2002) e dados experimentais apresentados em Luck (1980).



**Figura 4.2:** Fração de monômero para o metanol puro. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Luck, 1980).

Os resultados obtidos são muito similares aos apresentados por Avlund, (2011), onde diversos conjuntos de parâmetros para o metanol foram avaliados. Nenhum conjunto de parâmetros foi capaz de representar adequadamente a fração de monômero, mostrando que a formulação e/ou parametrização atual da PC-SAFT não consegue capturar todos os efeitos de associação. Esta verificação pode estar relacionada ao fato de que parâmetros ajustados com dados de densidade do líquido e pressão de vapor podem não representar corretamente a associação. Desta forma, uma re-estimação dos parâmetros e/ou adaptação do modelo é necessária para que todos os efeitos sejam capturados.

#### **4.1.2 Determinação de propriedades críticas de substâncias puras**

Conforme descrito no Capítulo 3, as rotinas para o cálculo de propriedades críticas envolvem o uso de um procedimento de cálculo iterativo a partir de um valor de inicialização da temperatura.

A Tabela 4.1 mostra uma comparação entre as estimativas obtidas pelas rotinas implementadas para a determinação do ponto crítico de substâncias puras e os valores de literatura para as propriedades críticas do metano. O metano, por se tratar de um hidrocarboneto, não apresenta associação, e o presente teste foi também utilizado para avaliar se a transcrição da implementação dos demais termos do modelo PC-SAFT para a forma matricial estava correta. Observa-se que os resultados obtidos com as rotinas implementadas



neste trabalho estão de acordo com os apresentados por Cismondi *et al.* (2005) utilizando o modelo PC-SAFT. Isto indica que a implementação das rotinas para substâncias puras sem associação está correta, e os desvios existentes podem ser atribuídos às limitações do modelo.

**Tabela 4.1:** Valores calculados e de literatura para as coordenadas críticas do metano.

Propriedade	Experimental <sup>(*)</sup>	PC-SAFT			
		Cismondi <i>et al.</i> (2005)		Neste trabalho	
		Valor	Desvio (%)	Valor	Desvio (%)
$P_c$ (MPa)	4,599	4,67	1,59	4,68	1,65
$T_c$ (K)	190,564	191,40	0,44	191,40	0,44
$\rho_c$ (mol/L)	10,137	8,39	-17,27	9,23	-8,96

<sup>(\*)</sup> Fonte: NIST – *National Institute of Standards and Technology* – Precisão dos dados em 0,03%.

Para avaliar a eficiência do modelo PC-SAFT com associação na predição das coordenadas críticas, realizou-se o mesmo teste para etanol, ácido acético e etilamina, que são três substâncias que apresentam associação. Uma comparação entre os valores experimentais e os calculados com o modelo PC-SAFT é apresentada na Tabela 4.2.

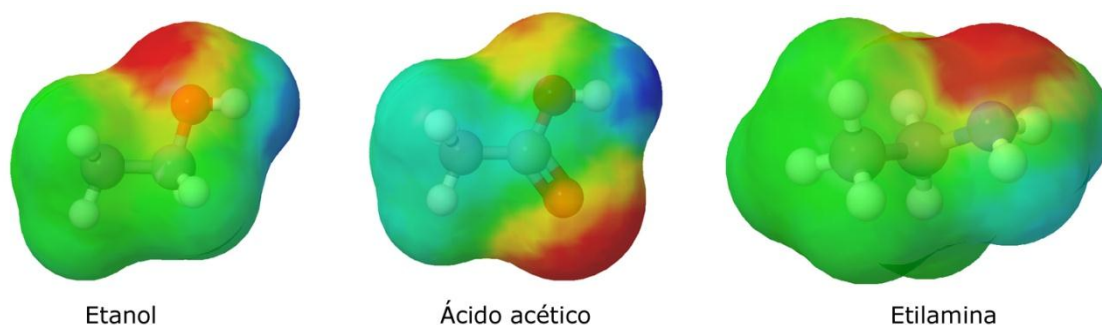
**Tabela 4.2:** Valores calculados e de literatura para as coordenadas críticas de substâncias associadas.

Propriedade	Experimental <sup>(*)</sup>	PC-SAFT	Desvio (%)
<b>Etanol</b>			
$P_c$ (MPa)	61,4	85,5	39,25
$T_c$ (K)	514,2	540,0	5,01
$\rho_c$ (mol/L)	5,97	5,77	-3,47
<b>Ácido acético</b>			
$P_c$ (MPa)	57,81	78,3	35,4
$T_c$ (K)	596,0	624,9	4,84
$\rho_c$ (mol/L)	5,84	5,37	-8,05
<b>Etilamina</b>			
$P_c$ (MPa)	56,28	67,54	20,0
$T_c$ (K)	456,55	477,33	4,55
$\rho_c$ (mol/L)	5,41	5,46	0,92

<sup>(\*)</sup> Fonte: NIST – *National Institute of Standards and Technology*.

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 mostram um desvio significativo na pressão crítica calculada através do modelo em relação aos dados experimentais para todos os casos, sendo menor para a etilamina, que apresenta força de associação relativamente menor que o ácido acético e o etanol, respectivamente. Como os parâmetros do modelo PC-SAFT são estimados a partir de correlações de pressão de vapor e densidade de líquido, esta diferença pode estar ligada ao fato que em nenhum momento a influência das propriedades críticas é considerada. Outro fato importante a ser discutido é que os parâmetros do modelo utilizados para esse cálculo foram aqueles publicados por Gross e Sadowski (2002), onde todas as substâncias foram tratadas como apresentando dois sítios de associação (modelo 2B), porém, como apresentado na Tabela 2.2, em uma abordagem mais rigorosa, o etanol e a etilamina deveriam ser tratados pelo modelo 3B e o ácido acético pelo modelo 1A. Assim, estas simplificações podem estar ligadas a uma certa parcela do erro obtido.

Para aprofundar um pouco mais esta discussão, a Figura 4.3 apresenta imagens de superfície de cargas aparentes obtidas através da técnica COSMO (*C*Onductor-*l*ike *S*creening *M*odel), como apresentado em Gerber e Soares (2010), para as três substâncias associativas em questão. Para estes casos, a cor vermelha representa cargas negativas, a azul representa cargas positivas e a cor verde, regiões sem cargas.



**Figura 4.3:** Imagens de superfície de cargas aparentes utilizando-se COSMO para as moléculas de etanol, ácido acético e etilamina.

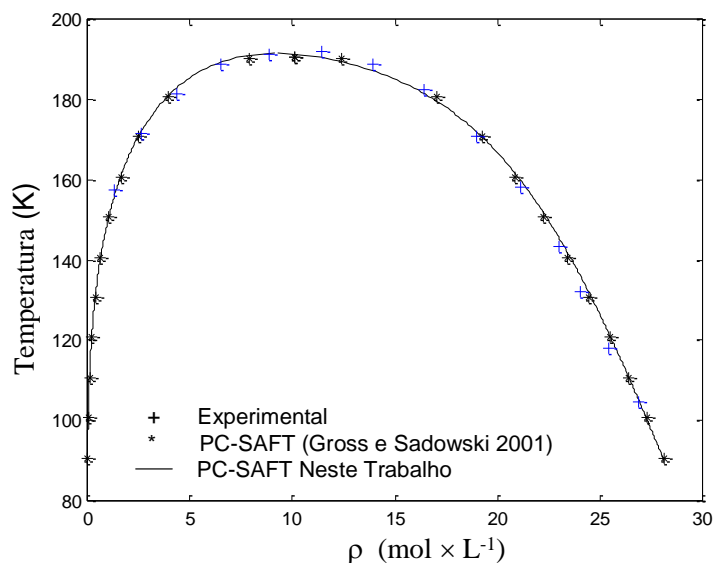
Analisando as imagens apresentadas na Figura 4.3, pode-se verificar que o etanol apresenta duas regiões distintas sobre a hidroxila, sendo uma sobre o oxigênio (em vermelho) e outra sobre o hidrogênio (azul). Esta constatação está coerente com a utilização do modelo 2B, já que as duas regiões apresentam aproximadamente a mesma área. Para o ácido acético, cuja metodologia sugere a utilização de apenas um sítio (modelo 1A), verifica-se que a região sobre o oxigênio da dupla ligação presente na carboxila é bem maior do que as demais áreas.

No entanto, conforme sugerido por Gross e Sadowski (2002), a utilização do modelo 2B também se apresenta coerente com a imagem, já que existe uma área de carga positiva sobre o hidrogênio que pode ser considerada durante a estimação dos parâmetros. A etilamina, por se tratar de uma amina secundária, apresenta o mesmo comportamento encontrado no etanol; no entanto, a região com carga negativa encontra-se sobre o nitrogênio e os hidrogênios se mostraram bem menos polares do que na molécula de etanol. Esta diferença pode estar ligada ao fato de o oxigênio ser mais eletronegativo do que o nitrogênio, fazendo com que as ligações de hidrogênio existentes entre o nitrogênio e os átomos de hidrogênio presentes na molécula de etilamina sejam mais fracas do que aquelas existentes na molécula de etanol.

#### ***4.1.3 Determinação da pressão de vapor de substâncias puras***

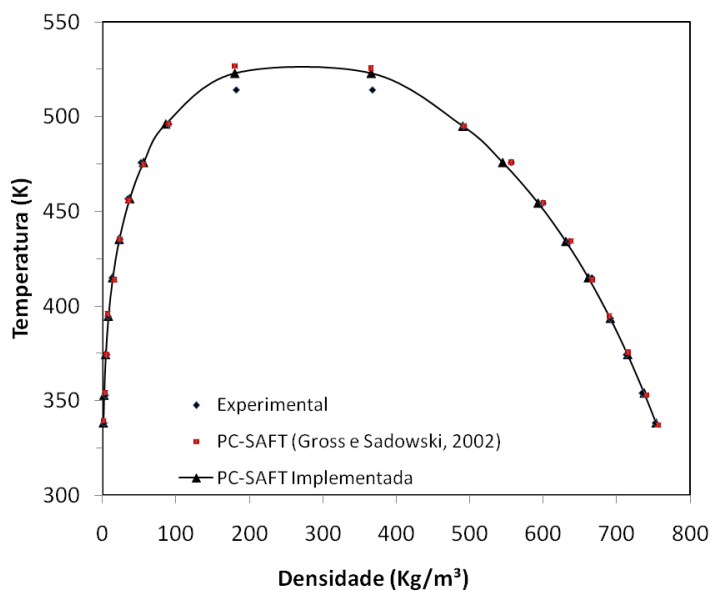
Como os parâmetros do modelo PC-SAFT são determinados a partir de correlações para pressão de vapor e densidade do líquido, o cálculo destas propriedades seria a melhor forma de verificar tanto a precisão da implementação do termo de associação quanto a transcrição de todos os termos da equação para a forma matricial.

A Figura 4.4 apresenta uma comparação entre as predições obtidas pelas rotinas implementadas na forma matricial e dados de literatura para o metano. Nesta figura, os dados de equilíbrio estão expressos através de curvas  $T \times \rho$ , que é o formato como os dados encontrados na literatura para o modelo PC-SAFT são geralmente apresentados. Observa-se a boa concordância entre os valores obtidos neste trabalho e os de literatura, indicando o bom funcionamento das rotinas implementadas para casos em que não ocorre associação.



**Figura 4.4:** Curva  $T \times \rho$  para o metano.

Para avaliar a implementação do termo de associação na forma matricial, fez-se uma comparação entre os resultados obtidos com o modelo PC-SAFT implementado neste trabalho e aqueles publicados por Gross e Sadowski (2002). Estes resultados estão apresentados na Figura 4.5, que apresenta relações entre temperatura e densidade do líquido e vapor saturados para o metanol.



**Figura 4.5:** Curva  $T \times \rho$  para o metanol.

Analisando-se a Figura 4.5, verifica-se que as rotinas implementadas neste trabalho para o termo de associação estão coerentes com aquelas desenvolvidas e implementadas por

Gross e Sadowski (2002). Além disso, pode-se constatar que os resultados obtidos também estão próximos aos dados experimentais. Isso comprova que o modelo pode ser utilizado para modelar outras propriedades termodinâmicas com bons resultados. A Tabela 4.3 apresenta alguns testes de predição da pressão de vapor executados neste trabalho para diversas substâncias, com e sem associação.

**Tabela 4.3:** Valores calculados e de literatura para a pressão de vapor.

Substância	Temperatura (K)	Pressão de vapor (exp.) <sup>(*)</sup> (bar)	Pressão de vapor PC-SAFT (bar)	Desvio (%)
<b>Não-associadas</b>				
Metano	111,5	1,013	1,011	-0,247
CO <sub>2</sub>	280,0	41,59	41,11	-1,154
Benzeno	353,25	1,013	1,005	-0,770
<b>Associadas</b>				
Etanol	473,15	29,58	29,67	0,318
Propanol	370,15	1,013	1,012	-0,118
Butanol	433,15	3,6	3,71	3,047
Octanol	467,85	1,0	0,983	-1,706
Água	373,15	1,013	1,009	-0,405
Ácido acético	415,05	2,0	1,982	-0,925
Etilamina	287,75	0,92	0,937	1,823

<sup>(\*)</sup> Fonte: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 mostram um ótimo desempenho do modelo PC-SAFT para o cálculo da pressão de vapor, apresentando desvio máximo em torno de 3% em relação aos dados experimentais. Além de comprovar a eficiência do modelo, estes resultados demonstram que a modelagem de dois sítios para todos os componentes com associação, proposta por Gross e Sadowski (2002), representa uma simplificação adequada e pode ser utilizada a fim de reduzir o trabalho computacional.

#### **4.1.4 Análise de desempenho em relação ao tempo de cálculo**

Com o objetivo de verificar a diferença no tempo de cálculo após a transcrição para a notação matricial, realizaram-se testes para o cálculo específico do termo de associação

através destas duas ferramentas. Os resultados apresentados na Tabela 4.4 mostram que o tempo de cômputo para as rotinas na forma matricial foram aproximadamente duas vezes mais rápidos quando comparados ao tempo obtido utilizando as rotinas anteriores. Este é um resultado importante, pois em processos de otimização, onde estas etapas são repetidas inúmeras vezes, esta melhoria se torna bastante significativa.

**Tabela 4.4:** Tempo de cálculo para o termo de associação.

Número de iterações	Notação matricial (s)	Notação simples (s)
200	0,1250	0,2190
500	0,2970	0,5470
1000	0,8280	1,5150
5000	4,3750	7,6410
10000	9,2190	16,070

## 4.2 Cálculo de equilíbrio de fases envolvendo misturas

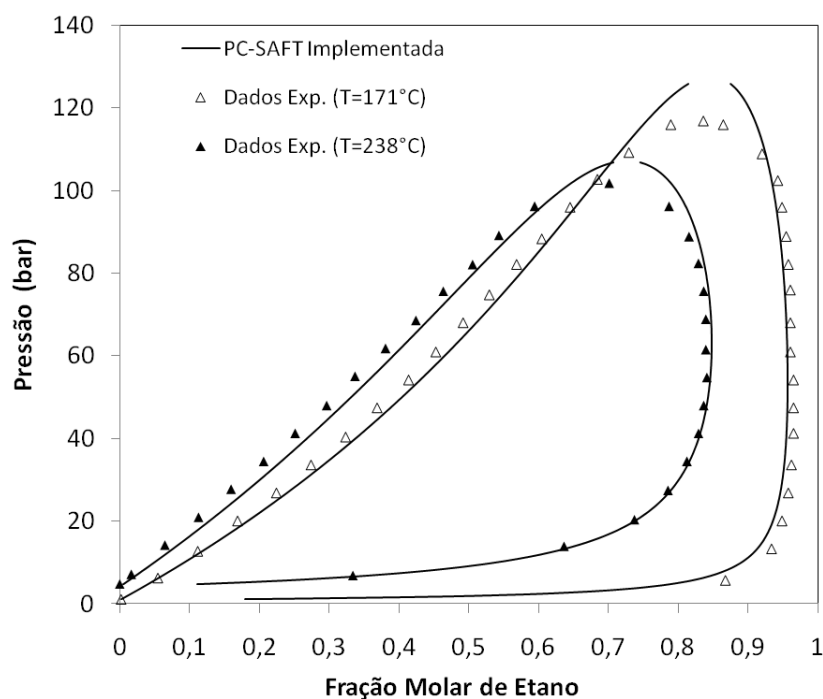
Nesta etapa do trabalho utilizaram-se as rotinas desenvolvidas na predição do equilíbrio de fases de diferentes sistemas envolvendo misturas binárias, ternárias e quaternárias conforme descrito na seção 3.3. Na maioria dos casos foram utilizadas misturas em que os componentes apresentavam sítios de associação. Todos os resultados foram comparados com dados experimentais presentes na literatura, e em alguns casos, também foram comparados com outras equações de estado.

### 4.2.1 Cálculo de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido para misturas binárias

Com o objetivo de avaliar o desempenho do modelo PC-SAFT na predição do equilíbrio de fases de diferentes espécies, utilizou-se o modelo para a determinação dessas curvas para cinco sistemas envolvendo substâncias associadas e não-associadas e equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido. O parâmetro de interação binária,  $k_{ij}$ , foi utilizado apenas para

as misturas binárias onde alguma substância apresentava associação, exceto no caso em que foi feita uma comparação entre a PC-SAFT e outras equações de estado, onde os resultados destas haviam sido calculados sem nenhum parâmetro. Apesar de testes preliminares terem mostrado que a equação PC-SAFT apresenta bons resultados sem o uso deste parâmetro de correção, optou-se pelo uso do mesmo a fim de garantir maior precisão dos resultados. A única exceção para esta situação ocorreu quando não se utilizou  $k_{ij}$  na determinação do equilíbrio líquido-líquido, no qual o erro foi bastante significativo.

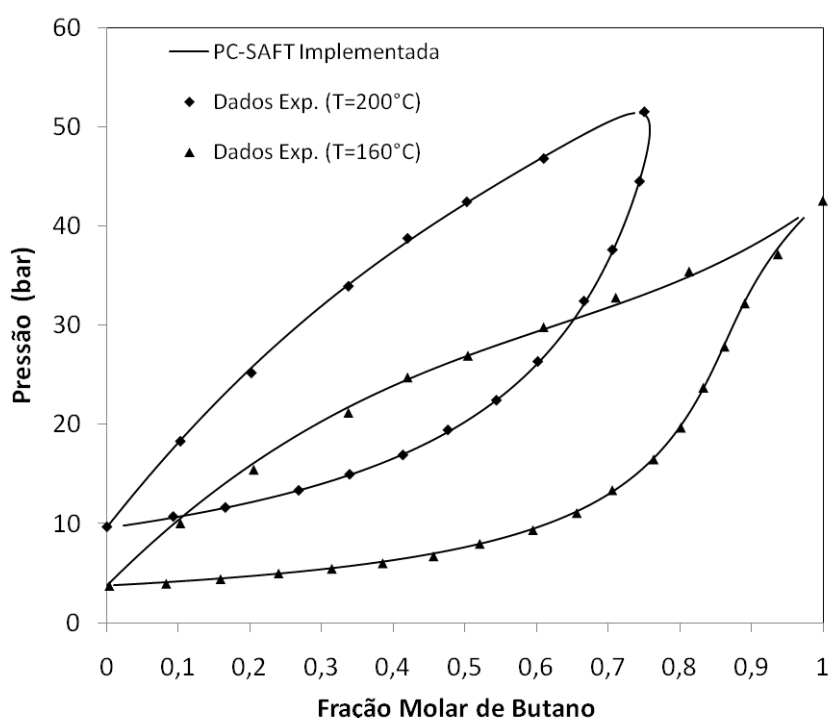
A Figura 4.6 apresenta curvas de equilíbrio líquido-vapor para uma mistura entre etano e decano em duas temperaturas. Por se tratar de hidrocarbonetos, tanto o etano quanto o decano não apresentam sítios de associação. Os resultados mostram que a predição apresenta boa concordância com os dados experimentais, sendo os maiores desvios observados nas regiões de pressão mais elevada, já que ambas as curvas encontram-se acima do ponto crítico do etano. Os dados experimentais foram retirados de Reamer e Sage (1962).



**Figura 4.6:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de etano e n-decano para duas temperaturas. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Reamer e Sage, 1962).

A Figura 4.7 apresenta curvas de equilíbrio líquido-vapor para mistura envolvendo butanol e butano. Por se tratar de um álcool, o 1-butanol apresenta sítios associativos, no entanto, misturas em que apenas um dos componentes se associa não requerem regras de mistura para o termo de associação. Verifica-se que para a temperatura de 200°C, o butano

está acima do seu ponto crítico, contudo, a equação de estado PC-SAFT conseguiu representar com bastante precisão os resultados experimentais. À temperatura de 160°C, ambos os componentes encontram-se abaixo dos seus pontos críticos. Para este caso, a equação PC-SAFT também apresentou excelente resultado. É interessante ressaltar que, como mencionado anteriormente, o butanol foi tratado pelo modelo 2B, conforme proposto por Gross e Sadowski (2002). Neste caso, utilizou-se parâmetro de interação binária  $k_{ij} = 0,015$  para a mistura, conforme proposto pelos mesmos autores. Este parâmetro é responsável pela correção do termo de dispersão. Os dados experimentais foram retirados de Deák et al. (1995).



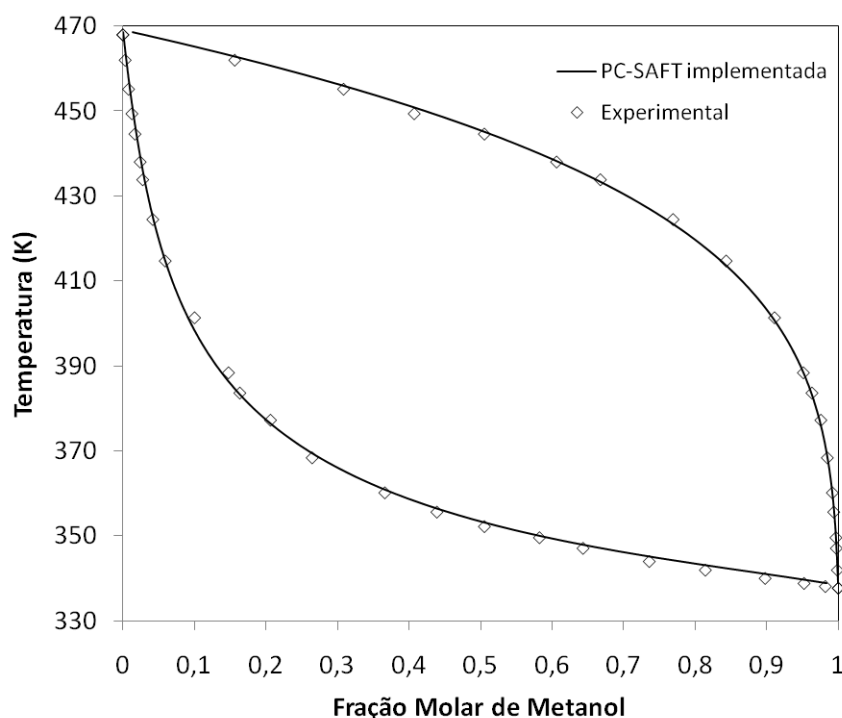
**Figura 4.7:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de butanol e butano em duas temperaturas. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Deák et al.,1995).

Para a modelagem de misturas nas quais mais de um componente com associação está presente, é necessário determinar as interações que ocorrem entre diferentes sítios conforme o modelo atribuído para cada componente. Além disso, os resultados dos cálculos para sistemas em que ocorre associação cruzada dependem significativamente de regras de mistura. Essa situação está presente nas Figuras 4.8 e 4.9 e serão descritas a seguir.

Na Figura 4.8, tem-se uma mistura entre dois álcoois (metanol e 1-octanol), sendo que se utilizou para os dois a simplificação do modelo 2B. Conforme apresentado na Tabela 2.2, este modelo assume que existem apenas dois sítios em cada componente, sendo um sobre o



hidrogênio e o outro sobre o oxigênio da hidroxila. De acordo com a metodologia proposta, assume-se que não ocorre associação entre sítios de mesma espécie, ou seja, o sítio *A* que representa o hidrogênio de uma molécula, não se associará com outro sítio *A* presente em outra molécula de qualquer um dos álcoois presentes na mistura. Em contrapartida, todos os sítios *A* podem se associar com sítios *B*. Nesta última situação, quando um sítio *A* associa-se com o sítio *B* da mesma substância, utiliza-se apenas um valor para os parâmetros energia e volume de associação para a espécie em questão. Nos casos em que ocorre associação entre componentes diferentes, utilizam-se regras de mistura para determinar estes mesmos valores, conforme apresentado nas Equações 2.37 e 2.38. Para o caso da Figura 4.8, utilizou-se parâmetro de interação binária  $k_{ij} = 0,020$ . Os dados experimentais foram obtidos por Arce *et al.* (1995).

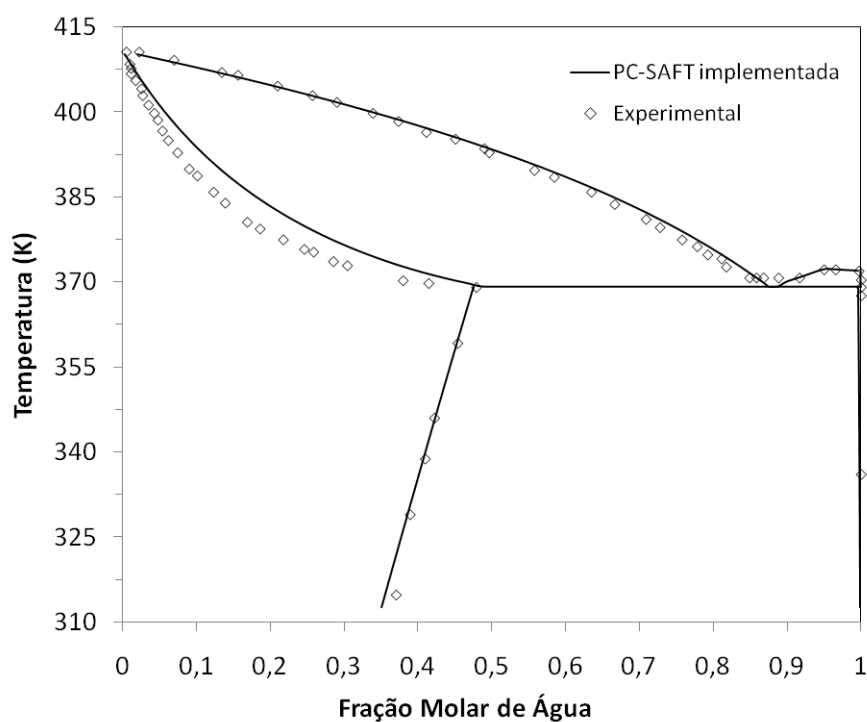


**Figura 4.8:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor de metanol e 1-octanol na pressão de 1,013 bar. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais (Arce *et al.*, 1995).

Analisando-se a Figura 4.8, pode-se verificar uma ótima correlação do equilíbrio líquido-vapor pela equação de estado PC-SAFT. Este resultado é importante, já que confirma a precisão do modelo 2B, assim como a eficiência das regras de mistura utilizadas para determinar as interações entre os sítios de diferentes componentes. Outra análise interessante que pode ser feita é que a equação PC-SAFT também apresenta boa descrição dos componentes puros, que são os extremos da curva. Esta é uma das grandes melhorias da

equação de estado PC-SAFT em relação à equação SAFT, já que esta última apresenta desvios mais significativos nestas regiões (Gross e Sadowski, 2002).

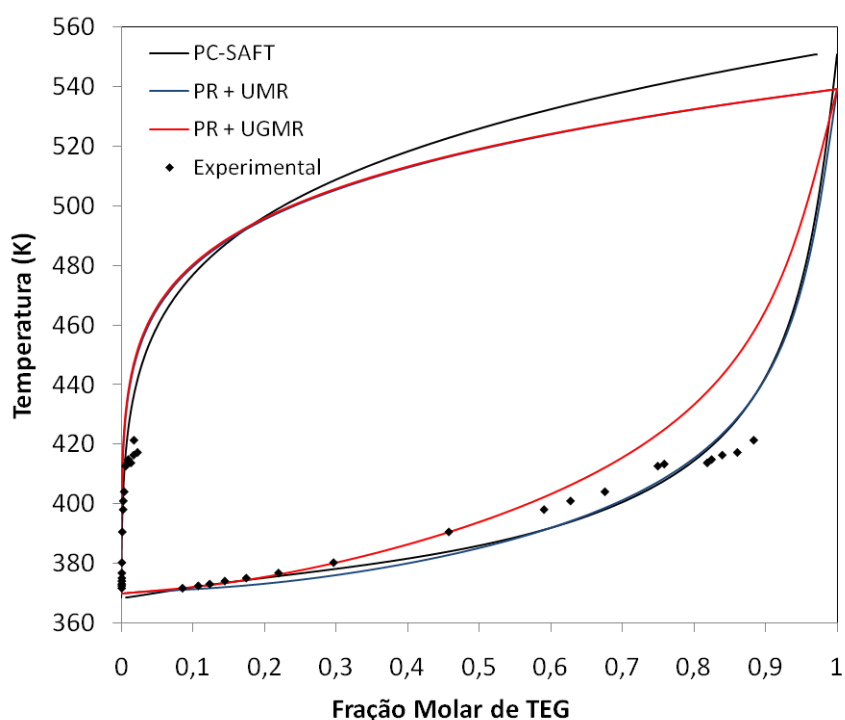
A Figura 4.9 apresenta curvas de equilíbrios de fase para água e 1-pentanol. O sistema mostra o equilíbrio líquido-líquido a baixas temperaturas e equilíbrio líquido-vapor com formação de azeótropo a temperaturas maiores. Para este caso, tanto a água, quanto o 1-pentanol foram tratados pelo modelo simplificado 2B. Desta forma, ocorrem os mesmos tipos de associação entre sítios conforme descrito para o exemplo anterior. Observa-se que os resultados apresentaram um pequeno desvio com relação aos dados experimentais para o equilíbrio líquido-vapor obtidos por Cho *et al.* (1984) e mostraram-se bem representativos na predição do equilíbrio líquido-líquido apresentados por Zhuravleva e Zhuravlev (1970). Para este caso, utilizou-se parâmetro de interação binária  $k_{ij} = 0,016$ .



**Figura 4.9:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor com formação de heteroazeótropo e equilíbrio líquido-líquido para água e 1-pentanol na pressão de 1,013 bar. Comparação entre PC-SAFT e dados experimentais para ELL (Zhuravleva e Zhuravlev, 1970) e ELV (Cho *et al.*, 1984).

A Figura 4.10 apresenta o equilíbrio líquido-vapor de um sistema envolvendo água e trietilenoglicol (TEG) na pressão de 85 kPa. Para este caso, fez-se uma comparação entre o modelo PC-SAFT implementado neste trabalho e uma simulação utilizando as regras de mistura UMR e UGMR, combinando a equação de estado Peng-Robinson com o modelo de

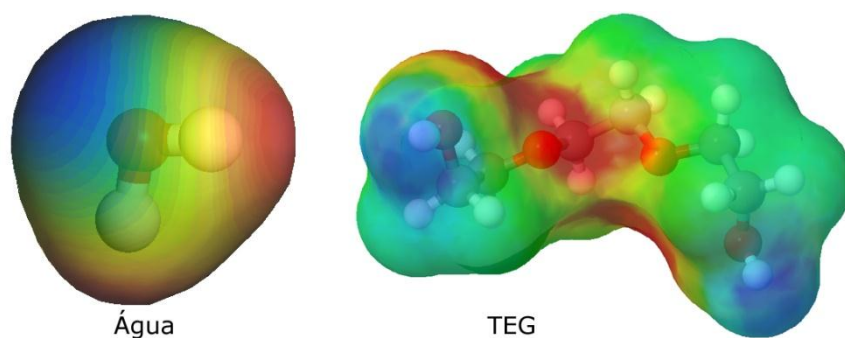
$G^E$  UNIFAC apresentado em Staudt *et al.* (2010) e com dados experimentais disponíveis em Mostafazadeh *et al.* (2009). Diferente dos resultados anteriores, aqueles obtidos com a PC-SAFT apresentados na Figura 4.9 foram calculados utilizando o modelo de sítios 4C e os parâmetros apresentados em Grenner *et al.* (2007). Esta modelagem é feita assumindo que cada molécula apresenta quatro sítios de associação, sendo dois sobre oxigênios e dois sobre hidrogênios. Sabe-se que a água é melhor representada por este modelo (Economou e Tsonopoulos, 1997), e pode-se verificar este fato através da análise da curva de equilíbrio no ponto em que havia apenas água pura no sistema, ou seja, fração molar de TEG igual a zero.



**Figura 4.10:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema água e TEG na pressão de 0,85 kPa. Comparação entre PC-SAFT, PR+UMR, PR+UGMR e dados experimentais (Mostafazadeh *et al.*, 2009).

Neste ponto, verificou-se que todas as equações empregadas apresentaram valores bastante semelhantes. Já para a região em que havia apenas TEG puro, verificou-se uma pequena diferença entre os resultados obtidos pelo modelo PC-SAFT e aqueles apresentados por Staudt *et al.* (2010), sendo que a equação PC-SAFT chegou a um valor de temperatura superior aos calculados pela equação de Peng-Robinson. Para a região de mistura, ambas as equações apresentaram bons resultados. No entanto, os dados experimentais foram medidos até temperatura máxima em torno de 420 K e não foi possível verificar a precisão das equações para regiões de temperatura superior a esta.

Novamente, para auxiliar na análise sobre o esquema de sítios assumido, a Figura 4.11 apresenta imagens de superfície de cargas aparentes obtidas através do modelo COSMO para a água e o TEG. Analisando as imagens, pode-se verificar que a água apresenta uma região polarizada para cada átomo que a constitui, sendo que a área sobre o átomo de oxigênio há uma grande área contígua e sobre os dois átomos de hidrogênio há regiões separadas. Este fato explica a divergência sobre a metodologia utilizada para modelar a molécula de água, sendo que alguns autores utilizam três sítios (modelo 3B) e outros quatro sítios (modelo 4C). Nos casos em que a água é modelada como apresentando dois sítios associativos, convencionou-se que os dois átomos de hidrogênio formam um único sítio. Para o trietilenoglicol, são consideradas apenas as duas hidroxilas presentes nas extremidades da molécula. Sendo assim, tem-se um átomo de oxigênio e um de hidrogênio em cada extremidade, totalizando os quatro sítios presentes no modelo 4C.



**Figura 4.11:** Imagens de superfície de cargas aparentes utilizando-se COSMO para as moléculas de água e trietilenoglicol.

#### 4.2.2 Cálculo de equilíbrio LLV para misturas multicomponentes

Utilizando dados presentes no trabalho de Yan *et al.* (2009) de uma mistura quaternária de metanol, água, metano e propano, realizou-se a simulação do equilíbrio vapor-líquido-líquido (EVLL). Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por Staudt *et al.* (2010). Duas condições de temperatura foram simuladas: 253,15 K e 265,15 K, ambas na pressão de 67 bar.

A Tabela 4.5 apresenta os dados experimentais apresentados em Yan *et al.* (2009) e os resultados obtidos com o modelo PC-SAFT implementado neste trabalho e uma simulação utilizando a regra de mistura UGMR, combinando a equação de estado Peng-Robinson com o modelo de  $G^E$  UNIFAC apresentado em Staudt *et al.* (2010) para a temperatura de 253,15 K.

**Tabela 4.5:** Composição molar experimental e predita das correntes de saída do sistema quaternário (metanol, água, metano, propano) a 67 bar e 253,15 K.

Componente	Experimental			PC-SAFT			PR+UGMR <sup>(*)</sup>		
	Aq.	Org.	Vap.	Aq.	Org.	Vap.	Aq.	Org.	Vap.
Metanol	0,536	7e-04	-	0,4905	0,0059	2e-04	0,508	0,0052	3,6e-04
Água	0,447	-	-	0,4139	0,0011	1e-04	0,423	0,0068	9,5e-05
Metano	0,0105	0,540	0,874	0,0409	0,5192	0,9064	0,045	0,527	0,909
Propano	0,0071	0,459	0,126	0,0548	0,4737	0,0934	0,024	0,461	0,0907

<sup>(\*)</sup> Staudt *et al.* (2010).

Os resultados presentes na Tabela 4.5 mostram uma grande concordância entre os modelos PC-SAFT e PR + UGMR na predição das correntes de saída para a mistura quaternária apresentada. Em comparação com os dados experimentais, a PC-SAFT apresentou desvio médio na composição de 8,7 % e a PR + UGMR 7,6 %. Foram obtidos resultados semelhantes entre os modelos testados, mas neste caso, os resultados foram ligeiramente melhores com o uso da equação de estado cúbica.

De forma análoga, a Tabela 4.6 apresenta os resultados para a mesma mistura citada anteriormente na temperatura de 265,15 K, sendo que a pressão foi mantida em 67 bar. Neste caso, também se obteve resultados semelhantes entre os modelos PC-SAFT e PR + UGMR, com desvio médio na composição em relação aos dados experimentais de 5,7 e 4,4 %, respectivamente.

**Tabela 4.6:** Composição molar experimental e predita das correntes de saída do sistema quaternário (metanol, água, metano, propano) a 67 bar e 265,15 K.

Componente	Experimental			PC-SAFT			PR+UGMR <sup>(*)</sup>		
	Aq.	Org.	Vap.	Aq.	Org.	Vap.	Aq.	Org.	Vap.
Metanol	0,545	0,001	-	0,493	0,0099	0,0004	0,519	0,0076	6,95e-04
Água	0,435	-	-	0,3966	0,0021	0,0001	0,412	0,0066	1,64e-04
Metano	0,0105	0,520	0,861	0,0424	0,4678	0,8791	0,0406	0,483	0,882
Propano	0,0098	0,483	0,139	0,0679	0,5202	0,1204	0,0282	0,503	0,1172

<sup>(\*)</sup> Staudt *et al.* (2010).

Outro sistema estudado neste trabalho tem seus dados experimentais resumidos na Tabela 4.7, onde é apresentada a composição molar experimental determinada por Gomis-Yagües *et al.* (1998) de uma mistura ternária. Neste sistema, todos os componentes apresentam associação. De acordo com os autores, iniciou-se o processo de separação com uma alimentação de 85 % de água e 15 % de 1-butanol, e 1-propanol foi sendo adicionado durante o processo. Estas variações estão especificadas na primeira coluna da Tabela 4.7. A temperatura foi mantida em 50°C.

**Tabela 4.7:** Composição molar experimental para uma mistura envolvendo 1-butanol, 1-propanol e água.

Experimental <sup>(*)</sup>						
Alimentação (**)	1-Butanol		1-Propanol		Água	
	Aquosa	Orgânica	Aquosa	Orgânica	Aquosa	Orgânica
1	0,0166	0,4660	0,0000	0,0000	0,9834	0,5340
2	0,0172	0,3560	0,0065	0,0511	0,9763	0,5929
3	0,0162	0,2830	0,0126	0,0873	0,9712	0,6297
4	0,0161	0,2220	0,0186	0,1120	0,9653	0,6660
5	0,0189	0,1440	0,0295	0,1230	0,9516	0,7330

<sup>(\*)</sup> Gomis-Yagües *et al.* (1998).

<sup>(\*\*)</sup> Cada linha da tabela representa uma alimentação diferente estabelecida pelos autores <sup>(\*)</sup>.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos pelo modelo PC-SAFT e uma simulação utilizando a regra de mistura UMR, combinando a equação de estado Peng-Robinson com o modelo de  $G^E$  UNIFAC determinado por rotinas desenvolvidas pelo nosso grupo para os mesmos dados dos resultados presentes na Tabela 4.7. Neste caso, pode-se observar a capacidade do modelo de prever a influência da competição entre diferentes sítios de associação presentes numa determinada mistura, já que nenhum dos casos anteriores apresentava mais do que dois componentes com associação. Para este caso, nenhum parâmetro de interação binária foi utilizado no modelo PC-SAFT.

**Tabela 4.8:** Composição molar calculada através dos modelos PC-SAFT e PR+UMR para uma mistura envolvendo 1-butanol, 1-propanol e água.

PC-SAFT						PR+UMR					
1-Butanol		1-Propanol		Água		1-Butanol		1-Propanol		Água	
Aq.	Org.	Aq.	Org.	Aq.	Org.	Aq.	Org.	Aq.	Org.	Aq.	Org.
0,012	0,472	0	0	0,988	0,528	0,014	0,532	0,000	0,000	0,986	0,468
0,010	0,406	0,002	0,063	0,987	0,531	0,014	0,450	0,005	0,067	0,982	0,483
0,009	0,350	0,005	0,115	0,986	0,535	0,013	0,383	0,009	0,120	0,978	0,497
0,008	0,302	0,007	0,159	0,985	0,539	0,014	0,324	0,014	0,164	0,972	0,511
0,007	0,246	0,009	0,209	0,984	0,545	0,012	0,263	0,024	0,213	0,965	0,524

Os resultados presentes na Tabela 4.8 mostram uma semelhança entre os modelos PC-SAFT e PR + UMR, onde ambos os modelos foram capazes de prever a separação da mistura em duas fases líquidas, sendo este um resultado importante por se tratar de um caso mais complexo. Em relação aos dados experimentais apresentados na Tabela 4.7, a equação PC-SAFT apresentou desvio médio variando entre 0,39 e 7,34 % e a PR + UMR apresentou variação entre 2,28 e 7,38 %. Estes resultados comprovam que o modelo PC-SAFT é capaz de prever satisfatoriamente equilíbrios de fases de diferentes sistemas sem a necessidade de parâmetros de correção binária adicionais.

Estes resultados indicam que o desempenho preditivo da equação de estado PC-SAFT é semelhante (em alguns casos superior) ao obtido com equações cúbicas combinadas com UNIFAC (Do) por regras de mistura. Enquanto que por um lado, PC-SAFT é mais complexa e requer mais tempo computacional, por outro lado, o número de parâmetros envolvidos na PC-SAFT com associação é muito menor do que o exigido pelas matrizes de parâmetros do UNIFAC (Do). Além disso, o uso de modelos simplificados para o número de sítios da PC-SAFT apresentou bom resultados em todos os casos estudados.

## **Capítulo 5**

### **Conclusões e sugestões para trabalhos futuros**

Neste capítulo são apresentadas as conclusões a respeito da implementação do modelo PC-SAFT com associação. Esta análise é feita a partir dos resultados obtidos na determinação de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e nos cálculos de equilíbrio de fases para misturas binárias e multicomponentes envolvendo compostos associados e não associados. Para as substâncias associativas, apresentam-se as metodologias que foram utilizadas para os tipos de associação e a eficiência destes na representação de cada composto.

#### **5.1 Conclusões**

O modelo PC-SAFT apresenta grande potencial de aplicação no cálculo das mais diversas propriedades termodinâmicas, mostrando boa correlação entre valores experimentais e calculados tanto para substâncias puras quanto para misturas, podendo ser aplicado tanto para simples hidrocarbonetos quanto para sistemas mais complexos, como aqueles que apresentam fortes ligações de hidrogênio.



No presente trabalho, todos os termos da equação de estado PC-SAFT foram implementados na forma matricial, melhorando a eficiência das rotinas com relação ao tempo de cálculo.

Os resultados obtidos na predição das propriedades termodinâmicas demonstram a precisão do modelo e a sua correta implementação para as rotinas de cálculo de pressão de vapor, com desvio máximo de 3 % para o butanol em temperatura próxima à crítica. Verificou-se também que o modelo não demonstrou muita precisão na determinação das coordenadas críticas, apresentando desvios superiores a 30 % em alguns casos. Esta limitação pode estar relacionada ao fato de que os parâmetros utilizados para o modelo PC-SAFT foram obtidos através de correlações para pressão de vapor e densidade do líquido e, como discutido no Capítulo 4, não são suficientes para caracterização de todas as propriedades.

Na análise da eficiência do modelo para a predição do equilíbrio de fases de misturas binárias, obtiveram-se bons resultados em todos os casos estudados, sendo que o modelo foi capaz de prever bem a formação de heteroazeótropo na mistura envolvendo água e 1-pentanol. Obtiveram-se também bons resultados tanto para o caso em que se utilizou o modelo *rigoroso* de quatro sítios (4C) para o tratamento da mistura envolvendo água e trietilenoglicol, quanto para os demais sistemas em que foi utilizado o modelo *simplificado* de dois sítios (2B). Estes resultados mostram que o uso de modelos simplificados não apresenta influência significativa na eficiência do modelo, podendo ser utilizados com o objetivo de reduzir a dimensão das matrizes de parâmetros do modelo necessários para o cálculo do termo de associação. Isto diminui consideravelmente o tempo computacional envolvido nesses cálculos e reduz o número de parâmetros a serem estimados. Para aprofundar um pouco mais esta discussão, utilizaram-se imagens de superfície de cargas aparentes obtidas através da técnica COSMO para mostrar a influência da polaridade da molécula sobre a escolha do número de sítios de associação.

Para o equilíbrio líquido-líquido-vapor de um sistema quaternário envolvendo água, metanol, metano e propano, a determinação das frações molares de cada componente presente no sistema trifásico mostra uma grande concordância entre os modelos PC-SAFT e equações cúbicas combinadas com modelos de Gibbs em excesso (PR + UGMR) na predição das correntes de saída. Em comparação aos dados experimentais, a equação de estado PC-SAFT apresentou desvio médio na composição de 8,7 % e a PR + UGMR de 7,6 % para temperatura

de 253,15 K e 5,7 e 4,4 %, respectivamente, para a temperatura de 265,15 K. Estes resultados mostram uma semelhança entre os modelos testados, porém, mostraram-se ligeiramente melhores com o uso da equação de estado cúbica combinada com UNIFAC (Do) por regras de mistura. Já para uma mistura envolvendo três substâncias associativas, a equação PC-SAFT apresentou resultados melhores quando comparada as cúbicas. Em relação aos dados experimentais, a equação PC-SAFT apresentou bons resultados em todos os casos estudados. As equações cúbicas combinadas, por serem modelos mais simples, são normalmente preferidas, o que reduz consideravelmente o tempo computacional requerido. Por outro lado, deve ser lembrado que o número de parâmetros requeridos pelo modelo PC-SAFT é muito menor que as matrizes de parâmetros necessárias no modelo UNIFAC (Do).

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Durante a realização deste trabalho, verificou-se que ainda existe uma grande limitação para o uso da equação de estado PC-SAFT no que se refere à disponibilidade dos parâmetros do modelo na literatura. Apesar de haver conjuntos de dados para diversas substâncias, como hidrocarbonetos, álcoois, ácidos carboxílicos, aminas, entre outros, ainda existem poucas referências para compostos mais complexos bastante utilizados em processos industriais, como é o caso das soluções de polímeros, misturas envolvendo biodiesel e alimentos. Este fator se agrava ainda mais quando se trata de compostos que apresentam associação, já que a determinação dos parâmetros exclusivos para o termo de associação são ainda mais difíceis de estimar.

Desta forma, dando continuidade ao trabalho desenvolvido até o momento, pretende-se desenvolver uma regra de mistura para o termo de associação da equação de estado PC-SAFT a fim de reduzir sua complexidade e, conseqüentemente, o tempo envolvido no seu cálculo.

Além disso, com o objetivo de melhorar o que já foi desenvolvido neste trabalho, seguem algumas sugestões:

- Re-estimar os parâmetros do modelo PC-SAFT utilizados neste trabalho para o termo de associação a partir de dados de quantidade de sítios de associação a fim de melhorar a precisão do resultado final, pois como foi constatado através do cálculo da fração de monômeros, existem fenômenos que não são totalmente capturados pelas parametrizações disponíveis. Entretanto, dados de fração de monômero são raros, então também poderia ser executada uma estimação de parâmetros que considere dados de misturas (por ex. coeficientes de atividade em diluição infinita);
- Implementar uma rotina que seja capaz de determinar a composição dos pontos estacionários, os quais serão utilizados na inicialização do problema de *flash*. Na versão atual, não foi utilizada nenhuma rotina para este cálculo, já que as ferramentas testadas não se mostraram sensíveis o suficiente para prever com eficiência estes valores.

## Nomenclatura

$a$	parâmetro das equações cúbicas
$A$	energia livre de Helmholtz (J)
$\tilde{a}$	energia livre de Helmholtz residual na forma adimensional
$a_i(\text{m}), b_i(\text{m})$	abreviações definidas pelas Equação 2.24 e 2.25
$b$	parâmetro das equações cúbicas
$d$	diâmetro de colisão efetiva (Å)
$d_i$	diâmetro de colisão de um determinado componente $i$ (Å)
$F$	número de moles da alimentação (ver Figura 3.3)
$f_i$	fugacidade do componente $i$ (Pa)
$G$	energia livre de Gibbs (J)
$g$	função distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos
$H$	entalpia (J)
$I_1, I_2$	abreviações definidas pelas Equações 2.22 e 2.23
$K$	coeficiente de partição definido pela Equação 3.5
$k$	constante de Boltzmann (J/K)
$L$	número de moles da fase líquida (ver Figura 3.3)
$l, q$	constantes universais do termo de dispersão - PC-SAFT
$M$	número de sítios de associação
$m_i$	número de segmentos em uma molécula
$\bar{m}$	média ponderada de segmentos em uma mistura
$N$	número de moléculas
$n$	número de moles (mol)

---

$P$	pressão (Pa)
$R$	constante do gás ideal ( $\text{J}\times\text{mol}^{-1}\times\text{K}^{-1}$ )
$S$	entropia (J/K)
$T$	temperatura (K)
$\tilde{u}$	função potencial de interação entre duas esferas (J)
$U$	energia interna (J)
$V$	volume ( $\text{m}^3$ )
$v$	volume molar ( $\text{m}^3\times\text{mol}^{-1}$ )
$X^{A_i}$	fração de sítios de associação não ligados à molécula $i$
$x, y$	fração molar
$Z$	Fator de compressibilidade $Pv/RT$

### Letras Gregas

$\sigma$	diâmetro do segmento esférico ( $\text{\AA}$ )
$\varepsilon$	intensidade do potencial de interação entre segmentos (J)
$\eta$	fração de empacotamento molecular
$\kappa^{AB}$	volume de associação entre os sítios A e B ( $\text{\AA}^3$ )
$\epsilon^{AB}$	energia de associação entre os sítios A e B (J)
$\Delta^{AB}$	força de associação entre os sítios A e B
$\rho$	concentração molar ( $\text{mol}\times\text{L}^{-1}$ )
$\zeta_n$	abreviação definida pela Equação 2.14
$\mu$	potencial químico (J)
$\phi$	coeficiente de fugacidade
$\vartheta$	número de moles da fase vapor (ver Figura 3.3)
$\Psi$	relação $\vartheta/L$

### Super índices

$A, B, \dots$	sítios de associação
<i>res</i>	indica propriedade residual
<i>ID</i>	indica propriedade de solução ideal
<i>E</i>	indica propriedade em excesso
<i>GI</i>	indica propriedade de gás ideal

<i>hs</i>	contribuição da esfera rígida
<i>hc</i>	contribuição da cadeia molecular
<i>disp</i>	contribuição dispersiva
<i>assoc</i>	contribuição associativa

## Referências Bibliográficas

- ARCE, A.; BLANCO, A.; SOTO, A.; TOJO, J. Isobaric vapor-liquid equilibria of methanol + 1-octanol and ethanol + 1-octanol mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 40, p. 1011-1014, 1995.
- BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation theory equation of state for fluids: the square-well potential. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 47, n. 8, p. 2856-2861, 1967a.
- BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 47, n. 11, p. 4714-4721, 1967b.
- BUCKINGHAM, A. D.; FOWLER, P. W. Electrostatic Models of Hydrogen-Bonded Dimers: A Donor-Acceptor Scale for Hydrogen Halides and PseudoHalides. *J. Mol. Struct.*, v. 189, p. 203, 1988.
- 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, 1990.
- CHELUGET, E. L.; BOKIS, C. P.; WARDHAUGH, L.; CHEN, C. C.; FISHER, J. Modeling polyethylene fractionation using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 968-988, 2002.
- CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A. Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. I. Pure fluids. *Ber. Bunsen-Ges.*, v. 81, n. 10, p. 1048-1052, 1977.
- CHO, T.-H.; OCHI, K.; KOJIMA, K. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, v. 10, p. 181, 1984. Data taken from: GMEHLING, J.; ONKEN, U.; RAREY-NIES, J. R. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, v. 1, part 1b: DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 1988.

- 
- CISMONDI, M.; BRIGNOLE, E. A.; MOLLERUP, J. Rescaling of three-parameter equations of state: PC-SAFT and SPHCT. *Fluid Phase Equilibria*, v. 234, p. 108–121, 1995.
- DEÁK, A.; VICTOROV, A. I.; DE LOOS, TH. W. High-pressure VLE in alkanol + alkane mixtures. Experimental results for n-butane + ethanol, + 1-propanol, + 1-butanol systems and calculations with three EOS methods. *Fluid Phase Equilibria*, v. 107, p. 277–301, 1995.
- DERAWI, S. O.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H. Extension of the Cubic-Plus-Association equation of state to glycol-water cross-associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, n. 7, p. 1470–1477, 2003a.
- DERAWI, S. O.; MICHELSEN, M. L.; KONTOGEORGIS, G. M.; STENBY, E. H. Application of the CPA equation of state to glycol/hydrocarbons liquid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 209, p. 163–184, 2003b.
- DERAWI, S. O.; ZEUTHEN, J.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H.; KONTOGEORGIS, G. M. Application of the CPA equation of state to organic acids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 225, p. 107–113, 2004.
- ECONOMOU, I. G.; TSONOPOULOS, C. Associating models and mixing rules in equations of state for water/hydrocarbon mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v. 52, p. 511–525, 1997.
- GOMIS-YAGÜES, V.; RUÍZ-BEVÍA, F.; RAMOS-NOFUENTES M.; FERNÁNDEZ-TORRES, M. J. The influence of the temperature on the liquid–liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol–1-propanol–water. *Fluid Phase Equilibria*, v. 149, p. 139–145, 1998.
- GRENNER, A.; KONTOGEORGIS, G. M.; VON SOLMS, N; MICHELSEN, M.L. Application of PC-SAFT to glycol containing systems – PC-SAFT towards a predictive approach. *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, p. 248–257, 2007.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183–199, 2000.
- 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.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 5510–5515, 2002.
- HEIDEMANN, R. A.; MICHELSEN, M. L. Instability of successive substitution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 958–966, 1995.



- HEIDEMANN, R. A.; KRENZ, R. A.; LAURSEN, T.; CHELUGET, E. L. An approach to expediting phase equilibrium calculations for polydisperse polymers. *Fluid Phase Equilibria*, v. 241, p. 70–80, 2006
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, 1990.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 1994-2005, 1991.
- JOG, P. K.; CHAPMAN, W.G. An algorithm for calculation of phase equilibria in polydisperse polymer solutions using the SAFT equation of state. *Macromolecules*, v. 35, p. 1002-1011, 2002.
- KLEINER, M.; TUMAKAKA, F.; SADOWSKI, G. Thermodynamic Modeling of Complex Systems. Molecular Thermodynamics of Complex Systems, *Structure and Bonding*, v. 131, p. 75, 2009.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 4310-4318, 1996.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K.; MURO-SUÑÉ, N.; VON SOLMS, N.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H. Modelling of associating mixtures for applications in the oil & gas and chemical industries. *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, p. 205-211, 2007.
- LUCK, W. A. P. Model of hydrogen-bonded liquids. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 19, p. 28-41, 1980.
- MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, p. 1-19, 1982a.
- MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, p. 21-40, 1982b.
- MICHELSSEN, M. L. Liquid-liquid equilibria for binary and ternary polymer solutions with PC-SAFT. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 1125-1132, 2004.
- MOSTAFAZADEH, A. K.; RAHIMPOUR, M. R.; SHARIATI, A. Vapor-liquid equilibria of water + triethylene glycol (TEG) and water + TEG + toluene at 85 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 54, p. 876-881, 2009.
- NIST - *National Institute of Standards and Technology*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>> Acesso em: 8 jul. 2011.

- 
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 15, p. 59-64, 1976.
- PERAKIS, C.; VOUSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermodynamic modelling of the water + acetic acid + CO<sub>2</sub> system: the importance of the number of association sites of water and of the nonassociation contribution for the CPA and SAFT-type models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 932-938, 2007.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*: 7<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, New York, 1997.
- PRAUSNITZ, J. M. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- RUFFINE, L.; MOUGIN, P.; BARREAU, A. How to represent hydrogen sulfide within the CPA equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 7688-7699, 2006.
- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 4. ed. Nova Iorque: Wiley Books, 2006.
- SILVEIRA JR., N. *Desenvolvimento de ferramenta de cálculo termodinâmico usando o modelo PC-SAFT*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SOAVE, G. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972.
- VON SOLMS, N.; MICHELSEN, M. L.; KONTOGEORGIS, G. M. Applying association theories to polar fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 1803-1806, 2004.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R.; CARDOZO, N. S. M. Simulação de uma plataforma de petróleo sem parâmetros de interação binária, XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, 2010.
- SURESH, S. J.; ELLIOTT, J. R. Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, p. 2783-2794, 1992.
- TUMAKAKA, F.; SADOWSKI, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to polar systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 217, p. 233-239, 2004.
- VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003.

- 
- VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. Prediction of phase equilibria in water/alcohol/alkane systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 160, p. 151-163, 1999.
- WEI, S.; SHI, Z.; CASTLEMAN JR., A. W. Mixed Cluster Ions as a Structure Probe: Experimental evidence for Clathrate Structure of (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H<sup>+</sup> and (H<sub>2</sub>O)<sub>21</sub>H<sup>+</sup>. *J. Chem. Phys.* v.94, p. 3267, 1991.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal Of Statistical Physics*, v. 35, p. 19-34, 1984a.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal Of Statistical Physics*, v. 35, p. 35-47, 1984b.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of Statistical Physics*, v. 42, p. 459-476, 1986a.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal Of Statistical Physics*, v. 42, p. 477-492, 1986b.
- WOLBACH, J. P.; SANDLER, S. I. Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 2917-2928, 1998.
- YAKOUMIS, I. V.; KONTOGEORGIS, G. M.; VOUSAS, E. C.; HENDRIKS, E. M.; TASSIOS, D. P. Prediction of phase equilibria in binary aqueous systems containing alkanes, cycloalkanes, and alkenes with the Cubic-Plus-Association equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 4175-4182, 1998.
- YAN, W.; KONTOGEORGIS, G. M.; STENBY, E. H. Application of the cpa equation of state to reservoir fluids in presence of water and polar chemicals. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, p. 75-78, 2009.
- ZHURAVLEVA, I. K.; ZHURAVLEV, E. F. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, v. 13, p. 480, 1970. Data taken from: SORENSEN, J. M.; ARLT, W. *Liquid-liquid equilibrium data collection*, v. V, part 1: DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 1979.

# Anexo I

## Equações para cálculo de pressão, potencial químico e logaritmo do coeficiente de fugacidade a partir da energia livre de Helmholtz residual

### I.2 Cálculo da Pressão

Como apresentado no Capítulo 2, o modelo PC-SAFT é apresentado na forma da energia livre de Helmholtz residual. Desta forma, para a determinação das demais propriedades termodinâmicas é necessário manipular estas equações, utilizando as relações clássicas da termodinâmica.

A pressão do sistema é obtida pela seguinte relação:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{Å}}{\text{m}}\right)^3 \quad (\text{I.1})$$

Sendo que a expressão para o fator de compressibilidade, Z, pode ser obtida pela seguinte relação:

$$Z = 1 + \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (1.2)$$

onde os termos de  $\tilde{a}^{res}$  estão apresentados no Capítulo 2. Uma vez que a energia livre de Helmholtz pode ser dividida em contribuições da esfera, cadeia, dispersão e associação, o diferencial da Equação 1.2 pode ser obtido para cada uma das parcelas e o fator de compressibilidade toma a seguinte forma geral:

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (1.3)$$

O termo da cadeia tem a seguinte forma:

$$Z^{hc} = \bar{m} Z^{hs} - \sum_i \frac{x_i(m_i-1)}{g_{ii}^{hs}} \eta \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta} \quad (1.4)$$

onde

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + 3\zeta_2^3 - \frac{\zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^3} \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial \eta} = \frac{1}{(1-\zeta_3)^2} + 3 \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{\zeta_2(1-\zeta_3)}{\zeta_3(1-\zeta_3)^3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{\zeta_2^2(4-2\zeta_3)}{\zeta_3(1-\zeta_3)^4} \quad (1.6)$$

O termo de dispersão para o fator de compressibilidade pode ser escrito da seguinte forma:

$$Z^{disp} =$$

$$\begin{aligned} & -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \sum_{i-1}^{ncomp} \sum_{j-1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 - \\ & \pi\rho\bar{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \sum_{i-1}^{ncomp} \sum_{j-1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \end{aligned} \quad (1.7)$$

onde

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (1.9)$$

e

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left( \bar{m} \frac{-4\eta^2 - 20\eta + 8}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{2\eta^3 - 12\eta^2 + 48\eta - 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (I.10)$$

O termo de associação para o fator de compressibilidade pode ser escrito da seguinte forma:

$$Z^{assoc} = \sum_i x_i \frac{\mu_i^{assoc}}{RT} + \frac{a^{assoc}}{RT} \quad (I.11)$$

onde a contribuição de associação do potencial químico,  $\mu_i^{assoc}$ , é dada por:

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i - \sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[ \left( \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{k \neq i}} \left[ \frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \right] \quad (I.12)$$

onde  $M_j$  representa o número de sítios do componente  $i$  e  $X^{A_i}$ , a fração molar de moléculas  $i$  não ligadas ao sítio  $A$ , na mistura com outros componentes, é dada por:

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{Av} \sum_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (I.13)$$

onde  $\sum_{B_j}$  representa o somatório sobre todos os sítios na molécula  $j$  e  $\sum_i$  representa o somatório sobre todos os componentes presentes na mistura. Dessa forma, pode-se verificar que  $X^{A_i}$  é uma matriz da dimensão de  $\Delta^{A_i B_j}$ . A força de associação entre dois sítios,  $\Delta^{A_i B_j}$ , é dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{seg}(d_{ij}) \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \kappa^{A_i B_j}(d_{ij})^3 \quad (I.14)$$

onde  $\epsilon^{A_i B_j}$  e  $\kappa^{A_i B_j}$  são parâmetros do modelo que representam a energia de associação e o volume efetivo de associação entre os sítios  $A_i$  e  $B_j$  por molécula, respectivamente. A expressão para  $\left( \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{k \neq i}}$  está apresentada no Anexo II.

## 1.2 Cálculo do Coeficiente de fugacidade

A expressão para o coeficiente de fugacidade apresenta a seguinte forma:

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^{res}(v, T)}{kT} - \ln Z \quad (I.15)$$

onde o potencial químico residual é dado pela equação:

$$\frac{\mu_k^{res}(v,T)}{kT} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T,v,x_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^{comp} \mathbb{I} \left[ x_j \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_j} \right)_{T,v,x_{i \neq j}} \right] \quad (I.16)$$

A derivada de  $\zeta_n$  em relação ao componente  $k$  apresenta a seguinte forma:

$$\zeta_{n,xk} = \left( \frac{\partial \zeta_n}{\partial \eta} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{\pi}{6} \rho m_k d_k^n \quad (I.17)$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} - \sum x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \left( \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} \quad (I.18)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} &= -\frac{\zeta_{0,xk}}{\zeta_0} \tilde{a}^{hs} \\ &+ \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3(\zeta_{1,xk} \zeta_2 + \zeta_1 \zeta_{2,xk})}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2,xk}}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3 \zeta_{3,xk} (3\zeta - 1)}{\zeta_3^2 (1 - \zeta_3)^3} \right. \\ &\left. + \left( \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2,xk} \zeta_3 - 2\zeta_2^3 \zeta_{3,xk}}{\zeta_3^3} - \zeta_{0,xk} \right) \ln(1 - \zeta_3) + \left( \zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)} \right] \quad (I.19) \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = \frac{\zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\zeta_{2,xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left( \frac{4\zeta_2 \zeta_{2,xk}}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^4} \right) \quad (I.20)$$

Para o termo de dispersão:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} &= -2\pi\rho \left[ I_{1,xk} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} + I_1 (\overline{m^2 \epsilon \sigma^3})_{xk} \right] \\ &- \pi\rho \left\{ [m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,xk} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,xk}] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 (\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3})_{xk} \right\} \quad (I.21) \end{aligned}$$

onde

$$(\overline{m^2 \epsilon \sigma^3})_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left( \frac{\epsilon_{kj}}{kT} \right) \sigma_{kj}^3 \quad (I.22)$$

$$\left(\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}\right)_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon_{kj}}{kT}\right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (1.23)$$

$$C_{1,xk} = C_2 \zeta_{3,xk} - C_1^2 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\} \quad (1.24)$$

$$I_{1,xk} = \sum_{i=0}^6 \left[ a_i(\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + a_{i,xk} \eta^i \right] \quad (1.25)$$

$$I_{2,xk} = \sum_{i=0}^6 \left[ b_i(\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + b_{i,xk} \eta^i \right] \quad (1.26)$$

$$a_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left( 3 - \frac{4}{\bar{m}} \right) a_{2i} \quad (1.27)$$

$$b_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left( 3 - \frac{4}{\bar{m}} \right) b_{2i} \quad (1.28)$$

Para a contribuição de associação:

$$\left(\frac{\partial \bar{a}^{assoc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_j \neq k} = \left[ \sum_{A_k} \left[ \ln X^{A_k} - \frac{X^{A_k}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_k \right] + \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right] (X^{A_i})_{x_k} \right] \quad (1.29)$$

$$(X^{A_i})_{x_k} =$$

$$-(X^{A_i})^2 N_A \left[ \rho \sum_j \sum_{B_k} X^{B_k} \Delta^{A_i B_k} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{x_k} \Delta^{A_i B_j} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_{x_k} \right] \quad (1.30)$$

onde

$$(\Delta^{A_i B_j})_{x_k} = \sigma_{ij}^3 K^{A_i B_j} (g_{ij})_{x_k} \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}\right) - 1 \right] \quad (1.31)$$

$$(g_{ij})_{x_k} = \left(\frac{\pi}{6} \rho N_A\right) \left\{ \frac{m_k (d_k)^3}{(1-\zeta_3)^2} + 3 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left[ \frac{m_k (d_k)^2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{2m_k (d_k)^3 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} \right] \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left[ \frac{2m_k (d_k)^2 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{3m_k (d_k)^3 \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^4} \right] \right\} \quad (1.32)$$



## Anexo II

### Derivadas em relação a $\eta$

As derivadas descritas a seguir foram utilizadas para determinação do ponto crítico de substâncias puras.

#### II.1 Derivadas de P e Z em relação a $\eta$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)_{T,x} = 1 \times 10^{30} kT\rho \left[ \left(\frac{\partial Z}{\partial \eta}\right)_{T,x} + \frac{Z}{\zeta_3} \right] \quad (\text{II.1})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} = 1 \times 10^{30} kT\rho \left[ \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} + \frac{2}{\zeta_3} \left(\frac{\partial Z}{\partial \eta}\right)_{T,x} \right] \quad (\text{II.2})$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} = 1 \times 10^{30} kT\rho \left[ \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} + \frac{3}{\zeta_3} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} \right] \quad (\text{II.3})$$

onde

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \eta}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial Z^{hs}}{\partial \eta}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial Z^{hc}}{\partial \eta}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial Z^{disp}}{\partial \eta}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial Z^{assoc}}{\partial \eta}\right)_{T,x} \quad (\text{II.4})$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial^2 Z^{hs}}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial^2 Z^{hc}}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial^2 Z^{disp}}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial^2 Z^{assoc}}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} \quad (\text{II.5})$$

$$\left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial^3 Z^{hs}}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial^3 Z^{hc}}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial^3 Z^{disp}}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial^3 Z^{assoc}}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} \quad (\text{II.6})$$

A seguir estão apresentadas as derivadas das contribuições do fator de compressibilidade para cada contribuição dos termos da equação de estado PC-SAFT.

As expressões a seguir representam as derivadas do termo da esfera:

$$\left(\frac{\partial Z^{hs}}{\partial \eta}\right)_{T,x} = \bar{m} \left[ \frac{1}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_1\zeta_2(1 + \zeta_3)}{\zeta_0\zeta_3(1 - \zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^3}{\zeta_0\zeta_3(1 - \zeta_3)^4} \right] \quad (\text{II.7})$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z^{hs}}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} = \bar{m} \left[ \frac{2}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_1\zeta_2(2 + \zeta_3)}{\zeta_0\zeta_3(1 - \zeta_3)^4} + \frac{6\zeta_2^3(1 + 3\zeta_3)}{\zeta_0\zeta_3^2(1 - \zeta_3)^5} \right] \quad (\text{II.8})$$

$$\left(\frac{\partial^3 Z^{hs}}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} = \bar{m} \left[ \frac{6}{(1 - \zeta_3)^4} + \frac{18\zeta_1\zeta_2(3 + \zeta_3)}{\zeta_0\zeta_3(1 - \zeta_3)^5} + \frac{24\zeta_2^3(2 + 3\zeta_3)}{\zeta_0\zeta_3^2(1 - \zeta_3)^6} \right] \quad (\text{II.9})$$

As expressões apresentadas a seguir são referentes as derivadas dos termos de contribuição da cadeia:

$$\left(\frac{\partial Z^{hc}}{\partial \eta}\right)_{T,x} = \sum_i x_i (1 - m_i) \left[ -\eta \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)^2}{(g_{ii}^{hs})^2} + \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)}{g_{ii}^{hs}} + \eta \frac{\left(\frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^2}\right)}{g_{ii}^{hs}} \right] \quad (\text{II.10})$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z^{hc}}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} = \sum_i x_i (1 - m_i) \left[ 2\eta \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)^3}{(g_{ii}^{hs})^3} - 2 \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)^2}{(g_{ii}^{hs})^2} - 3\eta \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)\left(\frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^2}\right)}{(g_{ii}^{hs})^2} + \right. \\ \left. 2 \frac{\left(\frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^2}\right)}{g_{ii}^{hs}} + \eta \frac{\left(\frac{\partial^3 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^3}\right)}{g_{ii}^{hs}} \right] \quad (\text{II.11})$$

$$\left(\frac{\partial^3 Z^{hc}}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} = \sum_i x_i (1 - m_i) \left[ \begin{array}{l} 6 \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)^3}{(g_{ii}^{hs})^3} - 6\eta \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)^4}{(g_{ii}^{hs})^4} - 12\eta \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^2}\right)}{(g_{ii}^{hs})^3} - \\ 9 \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right) \left(\frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^2}\right)}{(g_{ii}^{hs})^2} + 3 \frac{\left(\frac{\partial^3 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^3}\right)}{g_{ii}^{hs}} - 3\eta \frac{\left(\frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right)^2}{(g_{ii}^{hs})^2} - \\ 4\eta \frac{\left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta}\right) \left(\frac{\partial^3 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^3}\right)}{(g_{ii}^{hs})^2} + \eta \frac{\left(\frac{\partial^4 g_{ii}^{hs}}{\partial \eta^4}\right)}{g_{ii}^{hs}} \end{array} \right] \quad (\text{II.12})$$

onde

$$\left(\frac{\partial^2 g_{ij}^{hs}}{\partial \eta^2}\right) = \frac{2}{(1-\zeta_3)^3} + 6 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \frac{\zeta_2(2+\zeta_3)}{\zeta_3(1-\zeta_3)^4} + 4 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{\zeta_2^2(1+4\zeta_3+\zeta_3^2)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^5} \quad (\text{II.13})$$

$$\left(\frac{\partial^3 g_{ij}^{hs}}{\partial \eta^3}\right) = \frac{6}{(1-\zeta_3)^4} + 18 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \frac{\zeta_2(3+\zeta_3)}{\zeta_3(1-\zeta_3)^5} + 12 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{\zeta_2^2(3+6\zeta_3+\zeta_3^2)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^6} \quad (\text{II.14})$$

$$\left(\frac{\partial^4 g_{ij}^{hs}}{\partial \eta^4}\right) = \frac{24}{(1-\zeta_3)^5} + 72 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \frac{\zeta_2(4+\zeta_3)}{\zeta_3(1-\zeta_3)^6} + 48 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{\zeta_2^2(6+8\zeta_3+\zeta_3^2)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^7} \quad (\text{II.15})$$

As derivadas do termo de dispersão estão apresentadas a seguir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z^{disp}}{\partial \eta}\right)_T &= \frac{Z^{disp}}{\eta} - 2\pi\rho \left(\frac{\partial^2(\eta I_1)}{\partial \eta^2} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}\right) \\ &\quad - \bar{m}\pi\rho \left(C_3 I_2 \eta + 2C_2 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_1 \frac{\partial^2(\eta I_2)}{\partial \eta^2}\right) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

e

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 Z^{disp}}{\partial \eta^2}\right)_T &= -2 \frac{Z^{disp}}{\eta^2} + 2 \frac{\partial Z^{disp}}{\partial \eta} - 2\pi\rho \left(\frac{\partial^3(\eta I_1)}{\partial \eta^3} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}\right) \\ &\quad - \bar{m}\pi\rho \left(C_4 I_2 \eta + 3C_3 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + 3C_2 \frac{\partial^2(\eta I_2)}{\partial \eta^2} + C_1 \frac{\partial^3(\eta I_2)}{\partial \eta^3}\right) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\partial^3 Z^{disp}}{\partial \eta^3} \right)_T \\
&= 6 \frac{Z^{disp}}{\eta^3} - 6 \frac{\frac{\partial Z^{disp}}{\partial \eta}}{\eta^2} + 3 \frac{\frac{\partial^2 Z^{disp}}{\partial \eta^2}}{\eta} - 2\pi\rho \left( \frac{\partial^4(\eta I_1)}{\partial \eta^4} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \right) \\
&- \bar{m}\pi\rho \left( C_5 I_2 \eta + 4C_4 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + 6C_3 \frac{\partial^2(\eta I_2)}{\partial \eta^2} + 4C_2 \frac{\partial^3(\eta I_2)}{\partial \eta^3} \right. \\
&\left. + C_1 \frac{\partial^4(\eta I_2)}{\partial \eta^4} \right) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \tag{II.18}
\end{aligned}$$

onde

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \tag{II.19}$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \tag{II.20}$$

$$\frac{\partial^2(\eta I_1)}{\partial \eta^2} = \sum_{i=0}^6 a_i (\bar{m}) i(i-1) \eta^{i-2} \tag{II.21}$$

$$\frac{\partial^2(\eta I_2)}{\partial \eta^2} = \sum_{i=0}^6 b_i (\bar{m}) i(i-1) \eta^{i-2} \tag{II.22}$$

$$\frac{\partial^3(\eta I_1)}{\partial \eta^3} = \sum_{i=0}^6 a_i (\bar{m}) i(i-1)(i-2) \eta^{i-3} \tag{II.23}$$

$$\frac{\partial^3(\eta I_2)}{\partial \eta^3} = \sum_{i=0}^6 b_i (\bar{m}) i(i-1)(i-2) \eta^{i-3} \tag{II.24}$$

$$\frac{\partial^4(\eta I_1)}{\partial \eta^4} = \sum_{i=0}^6 a_i (\bar{m}) i(i-1)(i-2)(i-3) \eta^{i-4} \tag{II.25}$$

$$\frac{\partial^4(\eta I_2)}{\partial \eta^4} = \sum_{i=0}^6 b_i (\bar{m}) i(i-1)(i-2)(i-3) \eta^{i-4} \tag{II.26}$$

$$C_3 = \frac{\partial^2 C_1}{\partial \eta^2} = 2 \frac{C_2^2}{C_1}$$

$$-C_1^2 \left[ \bar{m} \frac{(-12\eta^2 + 72\eta + 60)}{(1-\eta)^6} + (1-\bar{m}) \frac{(-6\eta^4 - 48\eta^3 + 288\eta^2 - 480\eta + 264)}{(1-\eta)^4(2-\eta)^4} \right] \tag{II.27}$$

$$\begin{aligned}
C_4 &= \frac{\partial^3 C_1}{\partial \eta} \\
&= 6 \frac{C_2 C_3}{C_1} - 6 \frac{C_2^3}{C_1^2} \\
&\quad - C_1^2 \left[ \begin{aligned} &\bar{m} \frac{(-48\eta^2 + 336\eta + 432)}{(1-\eta)^7} + \\ &(1-\bar{m}) \frac{(24\eta^5 + 240\eta^4 - 1920\eta^3 + 4800\eta^2 - 5280\eta + 2208)}{(1-\eta)^5(2-\eta)^5} \end{aligned} \right] \quad (II. 28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_5 &= \frac{\partial^4 C_1}{\partial \eta^4} = 6 \frac{C_3^2}{C_1} - 36 \frac{C_2^2 C_3}{C_1^2} + 8 \frac{C_2 C_4}{C_1} + 24 \frac{C_2^4}{C_1^3} - \\
&\quad C_1^2 \left[ \begin{aligned} &\bar{m} \frac{(-240\eta^2 + 1920\eta + 3360)}{(1-\eta)^8} + \\ &(1-\bar{m}) \frac{(-120\eta^6 - 1440\eta^5 + 14400\eta^4 - 48000\eta^3 + 79200\eta^2 - 66240\eta + 22560)}{(1-\eta)^6(2-\eta)^6} \end{aligned} \right] \quad (II. 29)
\end{aligned}$$

As derivadas para o termo de associação estão apresentadas a seguir:

$$\left( \frac{\partial Z^{assoc}}{\partial \eta} \right)_{T,x} = \frac{\partial a^{assoc}}{\partial \eta} + \eta \frac{\partial^2 a^{assoc}}{\partial \eta^2} \quad (II. 30)$$

$$\left( \frac{\partial^2 Z^{assoc}}{\partial \eta^2} \right)_{T,x} = 2 \frac{\partial^2 a^{assoc}}{\partial \eta^2} + \eta \frac{\partial^3 a^{assoc}}{\partial \eta^3} \quad (II. 31)$$

$$\left( \frac{\partial^3 Z^{assoc}}{\partial \eta^3} \right)_{T,x} = 3 \frac{\partial^3 a^{assoc}}{\partial \eta^3} + \eta \frac{\partial^4 a^{assoc}}{\partial \eta^4} \quad (II. 32)$$

Por se tratarem de equações mais complexas, as derivadas da contribuição do termo de associação para a energia de Helmholtz residual foram feitas em relação a variável  $\rho$  e depois convertidas em relação a  $\eta$  através da *regra da cadeia*. Desta forma, serão apresentadas a seguir as derivadas de  $Z^{assoc}$  em relação a  $\eta$  em função das derivadas de  $a^{assoc}$  em relação a variável  $\rho$ .

$$\left( \frac{\partial Z^{assoc}}{\partial \eta} \right)_{T,x} = \left( \frac{\partial a^{assoc}}{\partial \rho} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial \eta} \right) + \eta \left( \frac{\partial^2 a^{assoc}}{\partial \rho^2} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial \eta} \right)^2 \quad (II. 33)$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z^{assoc}}{\partial \eta^2}\right)_{T,x} = 2 \left(\frac{\partial^2 a^{assoc}}{\partial \rho^2}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \eta}\right)^2 + \eta \left(\frac{\partial^3 a^{assoc}}{\partial \rho^3}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \eta}\right)^3 \quad (\text{II.34})$$

$$\left(\frac{\partial^3 Z^{assoc}}{\partial \eta^3}\right)_{T,x} = 3 \left(\frac{\partial^3 a^{assoc}}{\partial \rho^3}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \eta}\right)^3 + \eta \left(\frac{\partial^4 a^{assoc}}{\partial \rho^4}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial \eta}\right)^4 \quad (\text{II.35})$$

Para facilitar a apresentação das equações seguintes, algumas simplificações foram utilizadas a fim de melhorar sua visualização. Assim, tem-se:

$$C = \sum_i x_i m_i d_i^2 \quad \zeta_2 = (\pi/6)\rho C \quad (\text{II.36})$$

$$D = \sum_i x_i m_i d_i^3 \quad \zeta_3 = (\pi/6)\rho D \quad (\text{II.37})$$

Assim, a expressão para a derivada de  $\rho$  com relação a  $\eta$  é dada por:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \eta}\right) = \frac{6}{\pi N_A D} \quad (\text{II.38})$$

A derivada de  $a^{assoc}$  em relação a variável  $\rho$  é apresentada pelo seguinte conjunto de equações:

$$\left(\frac{\partial a^{assoc}}{\partial \rho}\right)_{T,x} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] (X^{A_i})_\rho \right] \quad (\text{II.39})$$

onde  $(X^{A_i})_\rho$  representa a derivada primeira de  $X^{A_i}$  em relação a  $\rho$  e será apresentada a seguir:

$$(X^{A_i})_\rho = -(X^{A_i})^2 N_A \left[ \frac{\sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_\rho \Delta^{A_i B_j} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_\rho}{\rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_\rho \Delta^{A_i B_j} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_\rho} \right] \quad (\text{II.40})$$

onde

$$(\Delta^{A_i B_j})_\rho = \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} (g_{ij})_\rho \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.41})$$

$$(g_{ij})_{\rho} = \left(\frac{\pi}{6} N_A\right) \left\{ \frac{D}{(1-\zeta_3)^2} + 3 \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left[ \frac{C}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{2D\zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} \right] \right. \\ \left. + 2 \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left[ \frac{2C\zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{3D\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^4} \right] \right\} \quad (\text{II.42})$$

A derivada segunda de  $a^{assoc}$  em relação a variável  $\rho$  é dada pelas seguintes equações:

$$\left( \frac{\partial^2 a^{assoc}}{\partial \rho^2} \right)_{T,x} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] (X^{A_i})_{\rho\rho} - \frac{[(X^{A_i})_{\rho}]^2}{(X^{A_i})^2} \right] \quad (\text{II.43})$$

onde  $(X^{A_i})_{\rho\rho}$  representa a derivada segunda de  $X^{A_i}$  em relação a  $\rho$  e pode ser determinada da seguinte forma:

$$(X^{A_i})_{\rho\rho} = -\frac{2}{X^{A_i}} [(X^{A_i})_{\rho}]^2 \\ - (X^{A_i})^2 N_A \left[ 2 \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho} \Delta^{A_i B_j} + 2 \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho} \right. \\ \left. + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho} \Delta^{A_i B_j} \right. \\ \left. + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho} \right] \quad (\text{II.44})$$

onde

$$(\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho} = \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} (g_{ij})_{\rho\rho} \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.45})$$

$$(g_{ij})_{\rho\rho} = \left(\frac{\pi}{6} N_A\right)^2 \left\{ \frac{2D^2}{(1-\zeta_3)^3} + 3 \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left[ \frac{4CD}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6CD\zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right] \right. \\ \left. + 2 \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left[ \frac{2C^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{12CD\zeta_2}{(1-\zeta_3)^4} + \frac{12CD\zeta_2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^5} \right] \right\} \quad (\text{II.46})$$

A derivada terceira de  $a^{assoc}$  em relação a variável  $\rho$  é dada pelas seguintes equações:

$$\left(\frac{\partial^3 a^{assoc}}{\partial \rho^3}\right)_{T,x} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] (X^{A_i})_{\rho\rho\rho} - \frac{(X^{A_i})_{\rho} (X^{A_i})_{\rho\rho}}{(X^{A_i})^2} - \frac{2X^{A_i} (X^{A_i})_{\rho} (X^{A_i})_{\rho\rho} - 2[(X^{A_i})_{\rho}]^3}{(X^{A_i})^3} \right] \quad (\text{II. 47})$$

onde  $(X^{A_i})_{\rho\rho\rho}$  representa a derivada terceira de  $X^{A_i}$  em relação a  $\rho$  e pode ser determinada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} (X^{A_i})_{\rho\rho\rho} = & \frac{6(X^{A_i})_{\rho} (X^{A_i})_{\rho\rho}}{(X^{A_i})^2} - \frac{6}{(X^{A_i})^2} [(X^{A_i})_{\rho}]^3 \\ & - (X^{A_i})^2 N_A \left[ 3 \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho} \Delta^{A_i B_j} + 6 \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho} + 3\rho \right. \\ & + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho\rho} \Delta^{A_i B_j} \\ & + 3\rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho} \\ & \left. + 3 \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho} + \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho\rho} \right] \quad (\text{II. 48}) \end{aligned}$$

onde

$$(\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho\rho} = \sigma_{ij}^3 k^{A_i B_j} (g_{ij})_{\rho\rho\rho} \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}\right) - 1 \right] \quad (\text{II. 49})$$

$$\begin{aligned} (g_{ij})_{\rho\rho\rho} = & \left(\frac{\pi}{6} N_A\right)^3 \left\{ \frac{6D^3}{(1-\zeta_3)^4} + 3 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left[ \frac{18CD^2}{(1-\zeta_3)^4} + \frac{24CD^2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^5} \right] \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left[ \frac{18C^2 D}{(1-\zeta_3)^4} + \frac{12C^2 D \zeta_3}{(1-\zeta_3)^5} + \frac{60CD^2 \zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^6} \right] \right\} \quad (\text{II. 50}) \end{aligned}$$

A derivada quarta de  $a^{assoc}$  em relação a variável  $\rho$  é dada pelas seguintes equações:



$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^4 \alpha^{assoc}}{\partial \rho^4}\right)_{T,x} &= \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] (X^{A_i})_{\rho\rho\rho\rho} - \frac{(X^{A_i})_\rho (X^{A_i})_{\rho\rho\rho}}{(X^{A_i})^2} - 3 \frac{[(X^{A_i})_{\rho\rho}]^2}{(X^{A_i})^2} \right. \\
&\quad \left. - 3 \frac{(X^{A_i})_\rho (X^{A_i})_{\rho\rho\rho}}{(X^{A_i})^2} + 12 \frac{[(X^{A_i})_\rho]^2 (X^{A_i})_{\rho\rho}}{(X^{A_i})^3} - 6 \frac{[(X^{A_i})_\rho]^4}{(X^{A_i})^4} \right] \quad (II. 51)
\end{aligned}$$

onde  $(X^{A_i})_{\rho\rho\rho\rho}$  representa a derivada quarta de  $X^{A_i}$  em relação a  $\rho$  e pode ser determinada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
&(X^{A_i})_{\rho\rho\rho\rho} \\
&= \frac{6[(X^{A_i})_{\rho\rho}]^2}{X^{A_i}} + \frac{8(X^{A_i})_\rho (X^{A_i})_{\rho\rho\rho}}{X^{A_i}} - \frac{36[(X^{A_i})_\rho]^2 (X^{A_i})_{\rho\rho}}{(X^{A_i})^2} + \frac{24[(X^{A_i})_\rho]^4}{(X^{A_i})^3} \\
&- (X^{A_i})^2 N_A \left[ 4 \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho\rho} \Delta^{A_i B_j} + 12 \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho} (\Delta^{A_i B_j})_\rho \right. \\
&+ 12 \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_\rho (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho} + 4 \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho\rho} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho\rho\rho} \Delta^{A_i B_j} \\
&+ 4\rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho\rho} (\Delta^{A_i B_j})_\rho + 6\rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{\rho\rho} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho} + 4\rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_\rho (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho\rho} \\
&\left. + \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho\rho\rho} \right] \quad (II. 52)
\end{aligned}$$

$$(\Delta^{A_i B_j})_{\rho\rho\rho\rho} = \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} (g_{ij})_{\rho\rho\rho\rho} \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}\right) - 1 \right] \quad (II. 53)$$

$$\begin{aligned}
(g_{ij})_{\rho\rho\rho\rho} &= \left(\frac{\pi}{6} N_A\right)^4 \left\{ \frac{24D^4}{(1-\zeta_3)^5} + 3 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left[ \frac{96CD^3}{(1-\zeta_3)^5} + \frac{120CD^3 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^6} \right] \right. \\
&\quad + 2 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left[ \frac{144C^2 D^2}{(1-\zeta_3)^5} + \frac{360CD^3 \zeta_2}{(1-\zeta_3)^6} + \frac{120C^2 D^2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^6} \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{360CD^3 \zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^7} \right] \right\} \quad (II. 54)
\end{aligned}$$

## Anexo III

### Parâmetros do modelo PC-SAFT

Esta seção apresenta os valores utilizados para os parâmetros do modelo PC-SAFT. Para substâncias que não apresentam associação, são necessários somente três parâmetros: o número de segmentos,  $m$ , o diâmetro do segmento esférico,  $\sigma$ , e energia do segmento  $\epsilon/k$ . Estes parâmetros utilizados neste trabalho para as substâncias que não apresentam associação estão apresentados na Tabela III.1.

**Tabela III.1:** Parâmetros do modelo PC-SAFT para substâncias sem associação.

Componente	$m$	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)	Referência
Metano	1,0000	3,7039	150,03	(1)
Etano	1,6069	3,5206	191,42	(1)
Propano	2,0020	3,6184	208,11	(1)
Butano	2,3316	3,7086	222,88	(1)
Decano	4,6627	3,8384	243,87	(1)
Benzeno	2,4653	3,6478	287,35	(1)
CO <sub>2</sub>	2,0729	2,7852	169,21	(1)

(1) Gross e Sadowski, 2001.

A Tabela III.2 apresenta os parâmetros que foram utilizados para as substâncias que apresentam associação. Neste caso, além dos três parâmetros do modelo PC-SAFT ( $m$ ,  $\sigma$  e  $\varepsilon/k$ ), são necessários mais dois parâmetros específicos para o termo de associação: volume de associação,  $\kappa^{AB}$ , e energia de associação,  $\epsilon^{AB}/k$ . Os parâmetros apresentados por Gross e Sadowski (2002) foram modelados como apresentando dois sítios de associação (modelo 2B) e os parâmetros apresentados por Grenner *et al.*, (2007) foram modelados pelo modelo de quatro sítios (4C). Estes parâmetros utilizados neste trabalho para as substâncias que apresentam associação estão apresentados na Tabela III.2.

**Tabela III.2:** Parâmetros do modelo PC-SAFT para substâncias com associação.

Componente	M	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k$ (K)	$\kappa^{AB}$	$\epsilon^{AB}/k$ (K)	Referência
Metanol	1,5255	3,2300	188,90	0,035176	2899,5	(2)
Etanol	2,3827	3,1771	198,24	0,032384	2653,4	(2)
1-Propanol	2,9997	3,2522	233,40	0,015268	2276,8	(2)
1-Butanol	2,7515	3,6139	259,59	0,006692	2544,6	(2)
1-Pentanol	3,6260	3,4508	247,28	0,010319	2252,1	(2)
1-Octanol	4,3555	3,7145	262,74	0,002197	2754,8	(2)
Água <sup>(2)</sup>	1,0656	3,0007	366,51	0,034868	2500,7	(2)
Ácido acético	1,3403	3,8582	211,59	0,075550	3044,4	(2)
Etilamina	2,7046	3,1343	221,53	0,017275	854,7	(2)
Água <sup>(3)</sup>	1,50	2,6273	180,3	0,0942	1804,22	(3)
TEG	3,18092	4,0186	333,17	0,0235	2080,03	(3)

(2) Gross e Sadowski, 2001.

(3) Grenner *et al.*, (2007).