



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLUMÉTRICO E DO
EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS CONTENDO COMPOSTOS
ASSOCIATIVOS USANDO AS EQUAÇÕES DE ESTADO DE
REDLICH-KWONG-SOAVE E PENG-ROBINSON MODIFICADAS
POR MEIO DA ABORDAGEM QUÍMICA**

AUTOR: Francisleo Luis Silva Santos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

Dissertação submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - SP
Dezembro de 2003

UNIDADE	BC
CHAMADA	TV UNICAMP
	Sa 59d
EX	
NUMBO BC/	61394
OC.	16. 06-05
C	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
ECO	11.00
TA	04.02-05
CPD	

Sa 59d 334638

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

Sa59d Santos, Francisleo Luis Silva
 Determinação do comportamento volumétrico e do equilíbrio de fases de sistemas contendo compostos associativos usando as equações de estado de REDLICH-KWONG-SOAVE e PENG-ROBINSON modificadas por meio da abordagem química / Francisleo Luis Silva Santos. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Rahoma Sadeg Mohamed.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio químico. 2. Pontes de hidrogênio.
 I. Mohamed, Rahoma Sadeg. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Francisleo Luis Silva Santos e aprovada em 19 de Dezembro de 2003 pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes membros:



Prof. Dr. MARTIN AZNAR
Coordenador de Pós-Graduação
FEQ / UNICAMP
Mat. 28187-1

Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed
FEQ / UNICAMP



Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Politécnica / USP



Prof. Dr. Martin Aznar
FEQ / UNICAMP

000500643

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida pelo Engenheiro Químico Francisleo Luis Silva Santos e aprovada pela Comissão Julgadora em 19 de Dezembro de 2003.



Jr. MARTIN AZNAR
Coordenador de Pós-Graduação
FEQ / UNICAMP
Mat. 28187-1

Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed
Orientador

*"Quando você faz a coisa certa, as
pessoas não terão certeza se você fez
alguma coisa."*

Matt Groening

*Dedico este trabalho a meus pais que
sempre acreditaram em meu potencial e
me apoiaram nos momentos mais
difíceis de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a estas pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, quer seja através de discussões produtivas, quer seja através de colaborações, mas sobretudo pela amizade.

A Deus por ter me iluminado, dando-me forças para superar as adversidades encontradas ao longo deste trabalho,

Aos meus pais (Domingos e Lindinalva) pela minha formação e pelos sábios conselhos que me ajudaram a escolher os melhores caminhos para alcançar meus objetivos e também pelo apoio incondicional as minhas decisões durante toda a minha vida. À minha irmã Marlizia pelo incentivo,

Ao Prof. Dr. Rahoma S. Mohamed, pela orientação e apoio nos momentos mais difíceis da realização deste trabalho,

Ao Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho pelas contribuições sem as quais este trabalho não teria sido realizado a contento,

Aos colegas do laboratório Álvaro e Uiram que sempre ajudaram e com os quais construí uma grande amizade,

Aos meus amigos Daniel, Luiz e Wagner por todo o apoio recebido e principalmente pela paciência nesses anos de convivência em Campinas.

À CAPES pela ajuda financeira. À Unicamp pela infra-estrutura oferecida

Resumo

O conhecimento de propriedades físico-químicas e do comportamento das fases é fundamental no projeto, operação e otimização de processos industriais. Em virtude da dificuldade e do alto custo de obtenção de dados experimentais em grandes faixas de temperatura, pressão e composição, são utilizados modelos para correlacionar ou eventualmente prever esses dados. Um grupo de substâncias para o qual os modelos tradicionais, como as equações de estado, não conseguem uma boa precisão são os compostos auto-associativos. Definem-se compostos auto-associativos como aqueles cujas moléculas são capazes de se associar em agregados por meios de ligações (ou pontes) de hidrogênio, como os álcoois, os ácidos carboxílicos e a água. O objetivo deste trabalho é apresentar uma incorporação dos efeitos da auto-associação na modelagem termodinâmica, permitindo que se obtenha um modelo mais realístico e flexível, que correlaciona bem dados experimentais. Para isso é utilizada a abordagem química em conjunto com equações de estado do tipo van der Waals. Conforme o modelo desenvolvido, o fluido associativo puro é considerado uma mistura do seu monômero com um multímero mais representativo, existindo apenas uma reação de associação para o composto puro. Os parâmetros a e b da equação de estado são relacionados ao número de moléculas deste multímero e são utilizadas as constantes críticas de hidrocarbonetos para a determinação do valor destes parâmetros para o monômero. A regra de mistura utilizada é quadrática para o parâmetro atrativo e linear para o repulsivo. O número de moléculas no multímero mais representativo foi determinado a partir de regressão de dados de pressão de vapor do componente puro. A partir das considerações acima, obtém-se uma modificação das equações de estado de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson. Esta modificação é facilmente estendida para misturas contendo compostos inertes, isto é, aqueles que não tem a capacidade de associar-se e também para misturas em que ocorre solvatação (associação cruzada) ou em que existem dois ou mais compostos associativos, sendo a facilidade no cálculo que envolva esses tipos de misturas a grande contribuição deste trabalho. A aplicação do modelo a

misturas mostra uma melhora sensível na correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor e na predição dos azeótropos existentes nestas misturas, assim como a obtenção de parâmetros de interação binária próximos a zero.

Palavras chave: Equilíbrio de fases, Compostos associativos, auto-associação e pontes de hidrogênio.

Abstract

The Knowledge about Physical-Chemical properties and about the behavior of each stage is very important to the design, operation and optimization of the industrial processes. Due to difficulties and high cost in obtaining experimental data at high temperature, pressure and composition gaps, models are used to correlate and eventually predict these data. One group of substance, which traditional models, as the state equation, can not get a good precision, is the self-association compounds. Self-association compounds are defined as those whose molecules undergo hydrogen bonding among, such alcohol, organics acid and water. The purpose of this work is to present the effects of self-association on the thermodynamic modeling, allowing the obtaining of a more flexible and realistic model that can get a good correlation with the experimental data. For this is applied a chemical theory in the Redlich-Kwong-Soave and Peng-Robinson equations of state. According to the developed model, the pure associative models fluid is considered moisture of monomer with a representative multimer. The parameters a and b of the equation of state are related to the number of molecules of the multimer. The classical mixing rule is used. The modified model allowed excellent correlation of phase equilibrium data for alcohols and alcohol-hydrocarbon mixtures. The validity of the model is further demonstrated by the small values obtained for the adjustable interaction parameters when correlating experimental data. This modification can be easily extended for cross-associating.

Key words: Phase equilibria , association compounds, self-association and hydrogen bonds.

SUMÁRIO

	PÁGINA
- Resumo	XIII
- Abstract	XVII
- Sumário	XIX
- Lista de figuras	XXIII
- Lista de tabelas	XXIX
- Capítulo 1: Introdução	01
- Capítulo 2: Revisão bibliográfica	09
2.1- Conceitos básicos	09
2.2- Estudos anteriores	13
- Capítulo 3: Modelagem da associação I (Substância pura)	43
3.1- Hipóteses e conceitos fundamentais	43
3.2- Expressão da pressão	45
3.2.1- Equação de Redlich-Kwong-Soave	50
3.2.2- Equação de Peng-Robinson	51
3.3- Equilíbrio de fases	52
3.3.1- Utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave	53
3.3.2- Utilizando a equação de Peng-Robinson	57
3.4- Equilíbrio químico (modelo de associação)	57
3.5- Resultados e discussões	59
3.5.1- Ácidos Carboxílicos	63
3.5.2- Álcoois	71

CONT.	PÁGINA
3.5.3- Água	81
3.6- Conclusões	89
- Capítulo 4: Modelagem da associação II (mistura com inerte)	91
4.1- hipóteses e conceitos fundamentais	91
4.2- Expressão da pressão	92
4.2.1- Equação de Redlich-Kwong-Soave	96
4.2.2- Equação de Peng-Robinson	96
4.3- Equilíbrio de fases	97
4.3.1- Utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave	98
4.3.2- Utilizando a equação de Peng-Robinson	100
4.5- Resultados e discussões	101
4.5.1- Ácidos Carboxílicos	103
4.5.2- Alcoois	106
4.6- Conclusões	115
- Capítulo 5: Sugestões para trabalhos futuros	117
- Nomenclatura	119
- Referências bibliográficas	125
- APÊNDICE A: Descrições das equações	133
A.1- Equação de Redlich-Kwong-Soave	133
A.2- Equação de Peng-Robinson	134
A.3- Regras de mistura	135
A.3- Propriedades Reduzidas	136

CONT.	PÁGINA
- APÊNDICE B: Fluxogramas de cálculos	137
B.1- Substância Pura	137
B.2- Mistura com inertes	138
- APÊNDICE C: Constantes de Antoine e propriedades críticas	139
C.1- Equações tipo Antoine utilizadas	139
C.2- Valores das constantes nas equações tipo Antoine	140
C.3- Propriedades Críticas e fator acêntrico	141
- APÊNDICE D: Tabelas com os desvios no cálculo do ponto de bolha de misturas binárias com um composto auto-associativo	143
D.1- Utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave original (RKS) e a sua modificação (ARKS2)	143
D.2- Utilizando a equação de Peng-Robinson original (PR) e a sua modificação (APR)	154

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação de uma ponte de hidrogênio	2
Figura 1.2: Gráfico da frequência de estiramento de pontes de hidrogênio de etanol puro e solução de etanol em tetracloreto	6
Figura 2.2-1: Isotermas críticas Argônio, água e acetonitrila	17
Figura 2.2-2a: Gráfico do equilíbrio líquido-vapor para mistura água / acetona a 150°C	19
Figura 2.2-2b: Gráfico do equilíbrio líquido-vapor para mistura água / acetona a 200°C	19
Figura 2.2-2c: Gráfico do equilíbrio líquido-vapor para mistura água / acetona a 250°C	20
Figura 2.2-3: Gráfico do equilíbrio líquido-vapor para mistura metanol / hexano	22
Figura 2.2-4a: Gráfico do equilíbrio líquido-vapor para as misturas hexano / etanol e fenol / decano	27
Figura 2.2-4b: Gráfico do equilíbrio líquido-vapor do sistema fenol / decano	28
Figura 2.2-5a: Espectro de infravermelho da mistura etanol / hexano a 298K e concentração de etanol de 0,0002 mol.mol ⁻¹	35
Figura 2.2-5b: Espectro de infravermelho da mistura etanol / hexano a 298K e concentração de etanol de 0,006 mol.mol ⁻¹	36
Figura 2.2-5c: Espectro de infravermelho da mistura etanol / hexano a 298K e concentração de etanol de 0,032 mol.mol ⁻¹	36
Figura 2.2-6: Modelos esferas rígidas ("hard-sphere") monômeros e cadeia (ímero)	40
Figura 2.2-7: Modelos esferas rígidas ("hard-sphere") com um sitio de interação (A)	40

- Figura 3.5-1: Gráfico da pressão de saturação do ácido acético em função da temperatura 64
- Figura 3.5-2: Gráfico da fração molar efetiva do monômero do ácido acético em função da temperatura reduzida 66
- Figura 3.5-3: Gráfico da derivada da fração molar efetiva do monômero do ácido acético em função da temperatura reduzida 66
- Figura 3.5-4: Gráfico da pressão de saturação do ácido acético em função do inverso da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave e suas modificações 67
- Figura 3.5-5: Gráfico da pressão de saturação do ácido acético em função do inverso da temperatura utilizando a equação de Peng-Robinson e sua modificação 68
- Figura 3.5-6: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado do ácido acético em função da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave e suas modificações 69
- Figura 3.5-7: Gráfico do erro no cálculo da pressão de saturação do ácido acético em função da temperatura reduzida 70
- Figura 3.5-8: Gráfico da pressão do etanol em função do inverso da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave e suas modificações 74
- Figura 3.5-9: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado do etanol em função da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave e suas modificações 75
- Figura 3.5-10: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado de metanol como função da temperatura reduzida experimental e calculado utilizando as equações originais de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson. 77
- Figura 3.5-11: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado de metanol como função da temperatura reduzida experimental e calculado utilizando as equações modificadas de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson. 77

- Figura 3.5-12: Gráfico da fração molar efetiva do monômero de etanol em função da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave modificada 78
- Figura 3.5-13: Gráfico da fração molar efetiva dos monômeros do etanol, 1-propanol e 1-butanol em função da temperatura reduzida utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave modificada 80
- Figura 3.5-14: Gráfico da fração molar efetiva dos monômeros do 1-butanol e 2-butanol em função da temperatura reduzida utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave modificada 81
- Figura 3.5-15: Gráfico dos desvios no cálculo da pressão de saturação do 1-propanol em função da temperatura reduzida 82
- Figura 3.5-16: Gráfico do efeito das pontes de hidrogênio nos pontos de fusão e ebulição 82
- Figura 3.5-17. Gráfico da pressão da água em função do inverso da temperatura para as equações de Redlich-Kwong-Soave e a sua modificação. 84
- Figura 3.5-18. Gráfico da pressão da água em função do inverso da temperatura para as equações de Peng-Robinson e a sua modificação. 85
- Figura 3.5-19: Gráfico do erro no cálculo da pressão de saturação da água em função da temperatura reduzida utilizando as equações de Redlich-Kwong-Soave e a sua modificação. 85
- Figura 3.5-20: Gráfico do volume molar experimental da água líquida e dos volumes molares macroscópicos calculados pelas equações e suas respectivas modificações em função da temperatura 86
- Figura 3.5-21: Gráfico do desvio no cálculo do volume molar macroscópico do líquido saturado de água em função da temperatura reduzida utilizando as equações de Redlich-Kwong-Soave e a sua modificação 87
- Figura 3.5-22: Gráfico da fração molar do monômero da água em função da temperatura utilizando a modificação da equação de Redlich-Kwong-Soave. 87

- Figura 4.5-1: Gráfico para o sistema ácido acético / heptano a 313,15K calculado pelas equações RKS e ARKS2. 105
- Figura 4.5-2. Gráfico para o sistema ácido acético / benzeno a 293,15K calculado pelas equações PR e APR. 106
- Figura 4.5-3. Gráfico para o sistema etanol / hexano a 313,15K calculado pela ARKS2 109
- Figura 4.5-4: Gráfico para o sistema etanol / pentano a 283,15K calculado pela ARKS2, sem utilizar a modificação análoga a MOHAMED E HOLDER (1987) 109
- Figura 4.5-5. Gráfico para o sistema etanol / pentano a 283,15K calculado pelas equações RKS, ARKS2 e ARKS2 modificada analogamente a MOHAMED E HOLDER (1987) 110
- Figura 4.5-6. Gráfico para o sistema etanol / hexano a 298,15K calculado pelas equações RKS e ARKS2 110
- Figura 4.5-7. Gráfico para o sistema propanol-1 / hexano a 298,15K calculado pelas equações RKS e ARKS2 111
- Figura 4.5-8. Gráfico para o sistema propanol-1 / ciclo-hexano a 298,15K calculado pelas equações RKS e ARKS2 111
- Figura 4.5-9. Gráfico para o sistema fenol / n-decano a 393,15K calculado pelas equações PR e APR 112
- Figura 4.5-10. Gráfico para o sistema 2-Butanol / n-heptano a 338,15K calculado pelas equações PR e APR 113
- Figura 4.5-11. Gráfico para o sistema 2-metil 2-propanol / n-heptano a 338,15K calculado pelas equações PR e APR 113
- Figura 4.5-12: Gráfico para o sistema etanol / pentano a 293,15K calculado pela PR e APR 114
- Figura 4.5-13. Gráfico para o sistema etanol / pentano a 293,15K calculado pelas equações PR, APR e APR modificada analogamente a MOHAMED E HOLDER (1987) 114

Figura B.1-1: Fluxograma utilizado para o cálculo para substância pura em uma dada temperatura e equação de estado. 137

Figura B.2-1: Fluxograma utilizado para o cálculo de uma mistura binária de um composto auto-associativo e um composto inerte em uma dada temperatura e equação de estado. 138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1: Algumas propriedades dos isômeros etanol e dimetil ester	2
Tabela 2.1-1: Tabela da classificação das moléculas de acordo com Pimentel e McClellan	10
Tabela 2.2-1: Modelos de Associação utilizados por WENZEL ET AL. (1982)	21
Tabela 2.2-2: Tabela com a comparação realizada por WENZEL ET AL. dos desvios da pressão de saturação e fração molar da fase vapor (1982)	22
Tabela 2.2-3: Tabela com a comparação realizada por PESSÔA FILHO E MOHAMED (1999) dos desvios da pressão de saturação e do volume do líquido saturado de substâncias puras	34
Tabela 2.2-4: Tabela com a comparação realizada por PESSÔA FILHO E MOHAMED (1999) dos desvios da pressão de saturação, fração molar da fase vapor e valor do parâmetro de interação binária para misturas com inerte	34
Tabela 2.2-5: Tabela contendo o número de monômeros presentes no multímero mais representativo, encontrado por ASPRION, HASSE E MAURER (2001)	38
Tabela 3.5-1: Tabela com as propriedades críticas e fator acêntrico dos compostos auto-associativos	62
Tabela 3.5-2: Tabela com as propriedades críticas e fator acêntrico dos homomorfos	62
Tabela 3.5-3: Tabela dos desvios da pressão de saturação e volume molar do líquido saturado calculados pelas equações de Redlich-Kwong-Soave original (RKS) e modificadas (ARKS1 e ARKS2)	65
Tabela 3.5-4: Tabela dos desvios da pressão de saturação e volume molar do líquido saturado calculados pelas equações de Peng-Robinson original (PR) e a sua modificação (APR)	65

- Tabela 3.5-5: Tabela com os valores de entalpia e entropia padrão de associação encontrados pelas equações Redlich-Kwong-Soave modificadas (ARKS1 e ARKS2), pela equação de Peng-Robinson modificada (APR) e por GMEHLING ET AL. (1982) para ácidos carboxílicos 71
- Tabela 3.5-6: Tabela contendo o número de monômeros presentes no multímero mais representativo 72
- Tabela 3.5-7: Desvios relativos da pressão de saturação e volume molar do líquido saturado para álcoois e fenol obtidos pela equação de Redlich-Kwong-Soave original e suas modificações (ARKS1 e ARKS2) 73
- Tabela 3.5-8: Tabela com os valores de entalpia e entropia padrão de associação encontrados pelas equações Redlich-Kwong-Soave modificadas (ARKS1 e ARKS2) para os álcoois e fenol 74
- Tabela 3.5-9: Desvios relativos da pressão de saturação e volume molar do líquido saturado para álcoois e fenol obtidos pela equação de Peng-Robinson original e sua modificação (APR) 75
- Tabela 3.5-10: Tabela com os valores de entalpia e entropia padrão de associação encontrados pela equação de Peng-Robinson modificada (APR) 76
- Tabela 3.5-11: Desvios relativos do metanol e do etanol para as equações de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson. 78
- Tabela 3.5-12: Tabela contendo os valores ótimos encontrados das propriedades críticas e fator acêntrico do monômero da água 83
- Tabela 3.5-13: Valor ótimo das propriedades crítica e fator acêntrico para o monômero da água encontrados por PESSÔA FILHO (1998) 83
- Tabela 3.5-14: Valores dos parâmetros e erros obtidos para água pelas equações ARKS2 e APR 88
- Tabela 4.5-1: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações ARKS e RKS e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para ARKS para ácidos carboxílicos 104

Tabela 4.5-2: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações APR e PR e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para APR para ácidos carboxílicos	104
Tabela 4.5-3: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações ARKS e RKS e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para ARKS para álcoois	107
Tabela 4.5-4: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações APR e PR e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para APR para álcoois	108
Tabela C.2-1: Tabela contendo as constantes e a equação utilizada na estimativa inicial da pressão de saturação para os álcoois	140
Tabela C.2-2: Tabela contendo as constantes e equação utilizada na estimativa inicial da pressão de saturação para os hidrocarbonetos	140
Tabela C.3-1: Tabela contendo as propriedades críticas dos álcoois utilizadas para a estimativa inicial da pressão de saturação	141
Tabela C.3-2: Tabela contendo as propriedades críticas e fator acêntrico dos hidrocarbonetos utilizadas para a estimativa inicial da pressão de saturação	141
Tabela D.1-1: Desvios e parâmetros utilizando ARKS2 para álcoois	143
Tabela D.1-2: Desvios e parâmetros utilizando RKS para álcoois	148
Tabela D.1-3: Desvios e parâmetros utilizando ARKS2 para ácidos acético e ácido propiônico	152
Tabela D.1-4: Desvios e parâmetros utilizando RKS para ácidos acético	153
Tabela D.2-1: Desvios e parâmetros utilizando APR2 para álcoois	155
Tabela D.2-2: Desvios e parâmetros utilizando PR para álcoois	159
Tabela D.2-3: Desvios e parâmetros utilizando APR para ácidos acético e ácido propiônico	164
Tabela D.2-4: Desvios e parâmetros utilizando PR para ácidos acético	165

1. Introdução

O conhecimento das propriedades físico-químicas e do comportamento de fases de misturas é fundamental no projeto, operação e otimização de processos industriais que as envolvam. Em virtude da dificuldade e alto custo na obtenção de dados experimentais em grandes faixas de temperatura, pressão e composição, são utilizados modelos para correlacionar ou prever o equilíbrio de fases e as propriedades termodinâmicas.

Por exemplo, na separação de misturas por meio de processos difusionais como destilação ou extração, o conhecimento do equilíbrio líquido-vapor (VLE) ou do equilíbrio líquido-líquido (LLE), respectivamente, é indispensável. Para projetar os equipamentos utilizados nestes processos é necessário calcular as propriedades de mistura, além de caracterizar o equilíbrio de fases em função da temperatura e pressão. As propriedades termodinâmicas são normalmente obtidas a partir de manipulação de dados experimentais por meio de relações estabelecidas na termodinâmica clássica de fluidos, sendo que as informações mínimas necessárias são o comportamento volumétrico e o calor específico no estado de gás ideal.

Dados experimentais volumétricos nas diversas condições de temperatura, pressão e composição da mistura não estão sempre disponíveis. As equações analíticas de estado, particularmente as explícitas na pressão $P=P(T,V,N)$ derivadas com base da modificação da equação cúbica de Van der Waals, são bastante populares no cálculo de propriedades volumétricas, devido à sua simplicidade matemática e relativamente boa representação do comportamento volumétrico para uma grande gama de substâncias puras. A predição das propriedades volumétricas e termodinâmicas por estas equações não é muito boa, porém, para compostos polares ou compostos associativos. A presença de uma interação forte como as pontes de hidrogênio causam desvios grandes da idealidade, e as equações cúbicas de estado não têm a capacidade de tratar esta complexidade. Em geral, compostos auto-associativos são aqueles nos

quais moléculas são capazes de se associar em agregados por meio de ligações (ou pontes) de hidrogênio, como é o caso de álcoois, água e ácidos carboxílicos. Neles, um átomo de hidrogênio ligado a um átomo fortemente eletronegativo (O, F ou N) liga-se a um outro átomo, também, eletronegativo de uma molécula vizinha, por meio de uma ligação de baixa energia, mas que leva a formação de agregados estáveis (HAUGHNEY ET AL., 1987). Uma representação de ponte de hidrogênio na água é apresentada na Figura 1-1, onde as bolas vermelhas representam átomos de oxigênio, e as brancas, de hidrogênio.

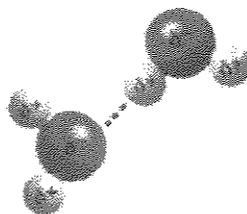


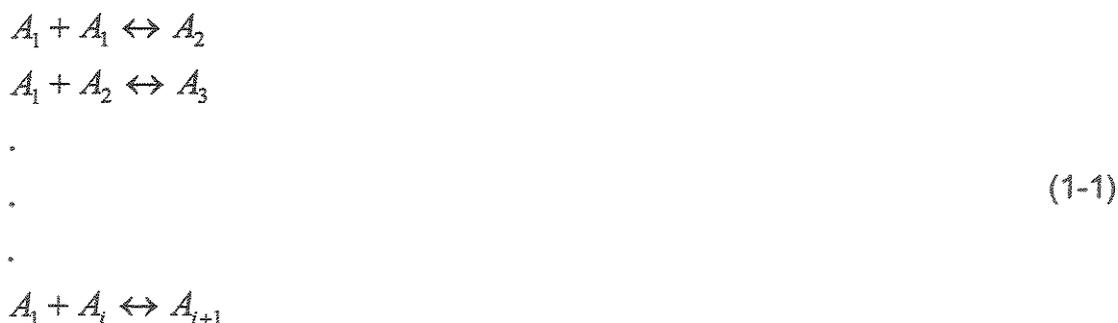
Figura 1-1: Representação de uma ponte de hidrogênio (linha pontilhada) entre duas moléculas de água

Os fortes efeitos das pontes de hidrogênio sobre as propriedades físicas são ilustrados comparando algumas propriedades termodinâmicas de dois isômeros. Álcool etílico e dimetil éster, ambos tem fórmula C_2H_6O , porém, ligações de hidrogênio ocorrem apenas no álcool. Devido às forças coesivas adicionais das pontes de hidrogênio, o ponto de ebulição e a entalpia de vaporização do álcool são muito maiores do que no éster (PRAUSNITZ ET AL., 1999). Isto pode ser verificado na Tabela 1-1.

Tabela 1-1: Algumas propriedades dos isômeros, etanol e dimetil éster.

Propriedade	Etanol	Dimetil éster
Ponto normal de ebulição (°C)	78	-25
Entalpia de vaporização no ponto normal de ebulição (kJ mol ⁻¹)	42,6	18,6
Constante de Trouton (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	121	74,9
Solubilidade em água a 18 °C e 1 bar (g/100g)	∞	7,12

Existem duas metodologias na aplicação de equações de estado para determinar as propriedades destes compostos. A primeira é ignorar a associação como fenômeno e apenas acrescentar parâmetros ajustáveis às equações. A segunda é incorporar nas equações o efeito das ligações de hidrogênio, considerando a formação de novas espécies e tratando o fenômeno como reações químicas, conforme descrição abaixo:



Para o equilíbrio termodinâmico no último caso, teremos, portanto, além dos critérios de equilíbrio de fases, o seguinte critério para o equilíbrio químico referente a cada reação de associação considerada, denominada formulação estequiométrica (TESTER e MODELL, 1996):

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0
 \tag{1-2}$$

em que ν_i é o coeficiente estequiométrico de i na reação, que por convenção é positivo para os produtos, negativo para os reagentes e nulo para os inertes, e μ_i é o potencial químico do composto i na temperatura e pressão especificados. Quando existe uma ou duas reações, pode ser introduzida a constante de equilíbrio químico dentro da constante estequiométrica (TESTER E MODEL, 1996). A constante de equilíbrio químico é uma relação entre as atividades dos componentes, ou simplesmente:

$$K(T) = \prod \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (1-3)$$

em que f_i é a fugacidade de i na mistura, f_i^0 é a fugacidade de i no estado padrão que pode ser o estado do gás ideal a pressão de 1 bar e temperatura do sistema.

Um dos mais importantes trabalhos realizados sobre associação foi o de HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976) que serviu de base para muitos outros. As suas considerações básicas são: a) a adoção da abordagem química utilizando o conceito de associação infinita, segundo a qual o fluido auto-associativo é uma mistura de seu monômero com dímeros, trímeros etc... em equilíbrio químico e b) a adoção da teoria de Van der Waals, ou seja, o uso de uma equação explícita na pressão que é dividida em dois termos, sendo o primeiro relacionado com as forças repulsivas e o segundo com as forças atrativas. O trabalho, porém, não apresenta a resolução do cálculo do equilíbrio de fases.

WENZEL ET AL. (1982) propuseram um método em que utilizam uma equação de estado para calcular o equilíbrio de fases de compostos associativos com modelos de associação definida, isto é, cada substância pura é uma mistura de N componentes. O componente i é definido como sendo formado pela associação de ν_i moléculas do monômero A_i , de acordo com a reação de associação descrita na equação (1-4).



A estequiometria do modelo assumido é especificada pelos valores de ν_i , por exemplo, se a substância é representada pelo equilíbrio entre o monômero, dímero e tetrâmero, o modelo é dito como 1-2-4 e os valores de ν_i são $\nu_1 = 1$,

$\nu_2 = 2$ e $\nu_4 = 4$, tendo um parâmetro de interação binária dependente da temperatura. Neste caso a limitação está na necessidade do conhecimento prévio do esquema da associação, que geralmente não é disponível. WENZEL E KROP (1990) utilizaram o método de associação infinita proposta por HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1972) e dividiram a equação de estado em duas partes, uma física e outra química. Esse modelo possui um grande número de parâmetros a determinar; além disso, a modelagem de misturas contendo outros componentes auto-associativos é problemática, pois devido à existência de auto-associação e associação cruzada o número de espécies envolvidas torna-se muito grande. ELLIOTT E SURESH (1990) propuseram um modelo semi-empírico que permite uma excelente representação das propriedades termodinâmicas. Embora esses autores também tenham dividido a equação em duas partes, seu significado é diferente do proposto por WENZEL E KROP (1990), já que uma parte descreve as forças atrativas e a outra as forças repulsivas. Os autores compararam os resultados com simulação molecular e encontraram boa concordância. A principal limitação desta abordagem, porém, é a necessidade de um grande número de parâmetros.

Um outro trabalho na área foi a contribuição de PESSÔA FILHO E MOHAMED (1999) que modificaram a equação de estado de Redlich-Kwong-Soave (SOAVE, 1972) utilizando algumas das considerações e simplificações de HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976) e resolvendo o equilíbrio de fases para compostos auto-associativos puros e misturas deles com hidrocarbonetos. O trabalho utiliza a abordagem química com associação infinita, porém, tem a limitação de não poder ser facilmente extrapolado para a resolução do equilíbrio de fases para misturas com mais de um composto associativo (solvatação), devido ao grande número de espécies associativas possíveis.

Na Figura 1-2, apresentam-se os resultados de um estudo de espectroscopia por infravermelho, com o eixo x representando a frequência de estiramento e o y a absorvância de infravermelho (ROYER, 1968), para os sistemas compostos de: (a) etanol puro, (b) mistura de etanol e tetracloreto de carbono contendo 0,42 mol de etanol por litro da solução e (c) mistura com um teor de etanol de 0,006 mol por litro da solução. Nota-se a presença de dois picos

bem definidos com diferentes frequências de estiramento da ponte de hidrogênio para uma mesma substância (etanol), já que tetracloreto de carbono é um composto que não interfere na absorvância, evidenciando que existem diferentes complexos de associação no etanol. Em soluções diluídas (letra c), em que as moléculas de etanol estão dispersas, o etanol apresenta-se apenas na forma monomérica. Com o aumento da concentração (letra b) ocorre formação de “cluster” (agregados), devido às pontes de hidrogênio, existindo então dois picos, um do monômero e o outro do agregado, denominado multímero mais representativo. No etanol puro (letra a), existem apenas agregados, possuindo um pico. ASPRION ET AL. (2001) utilizaram essa mesma técnica para investigar misturas de álcoois com hidrocarbonetos obtendo um modelo de associação 1-2-n, em que n depende da substância. O trabalho forneceu resultados quantitativos para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos, sendo utilizado apenas para a determinação de coeficiente de atividade na fase líquida.

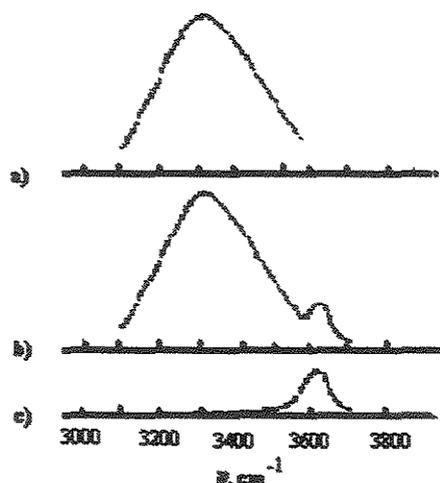


Figura 1-2: Frequência de estiramento de pontes de hidrogênio, sendo em etanol puro (a), 0,42 mol/l (b) e 0,006 mol/l (c), ambos em tetracloreto de carbono.

Visando melhorar a predição e/ou correlação dos comportamentos volumétrico e termodinâmico de misturas contendo compostos associativos, sem as limitações dos modelos anteriores e sem acrescentar um grande número de parâmetros, pretende-se neste trabalho desenvolver um novo modelo com base na modificação das equações de estado de Redlich-Kwong-Soave (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG ROBINSON, 1976) pela incorporação das idéias

apresentadas por ASPRION ET AL. (2001). O modelo proposto utilizará apenas uma reação típica, no caso de compostos auto-associativos puros, ao invés de infinitas reações (associação infinita) (HEIDEMANN e PRAUSNITZ, 1972) ou modelos de associação definidos (WENZEL E KROP, 1990). Espera-se que essa abordagem consiga resultados próximos aos obtidos pela modelagem via associação infinita, sendo que com uma maior simplicidade matemática e computacional, além da facilidade na extensão deste modelo para misturas com mais de um composto associativo.

No capítulo 2 é feita uma revisão da bibliografia dos trabalhos mais pertinentes ao assunto em estudo.

No capítulo 3 é desenvolvida a modelagem termodinâmica para compostos auto-associativos, chegando à expressão para a pressão em função de temperatura, volume e grau de associação e a resolução do equilíbrio de fases para álcoois, ácidos carboxílicos (associação linear) e para água (associação não linear).

No capítulo 4 é desenvolvida a modelagem termodinâmica para misturas binárias contendo compostos auto-associativos e inerte de maneira análoga a realizada no capítulo 3.

Finalmente, o capítulo 5 contém sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica é dividida em duas partes. Na primeira são apresentados alguns conceitos preliminares e definições que servirão de base para o desenvolvimento e entendimento do tema. Na segunda parte apresentam-se estudos já realizados sobre o assunto.

2.1 Conceitos Básicos

Define-se associação como uma ligação entre moléculas por meio de pontes de hidrogênio. Denomina-se auto-associação a associação entre moléculas do mesmo composto, e associação cruzada, ou solvatação, entre moléculas de compostos diferentes.

Para definir a forma de associação é conveniente classificar as moléculas em relação à sua habilidade em formar pontes de hidrogênio. Na Tabela 2.1-1 apresenta-se a classificação sugerida por Pimentel e McClellan (VINOGRADOV E LINNELL, 1971). De acordo com ela, as moléculas do tipo I podem formar agregados com moléculas do tipo II, freqüentemente na relação de 1:1, enquanto as moléculas do tipo III podem se auto-associar formando complexos de dois tipos, intermolecular (envolvendo duas ou mais moléculas diferentes) ou intramolecular (envolvendo sítios doadores e receptores da mesma molécula) ou também formar agregados com moléculas dos tipos I e II; as moléculas do tipo IV são incapazes de formar pontes de hidrogênio.

Tabela 2.1-1: Classificação das moléculas de acordo com Pimentel e McClellan

Tipo	Descrição	Exemplos
I	Moléculas com um ou mais grupos doadores de elétrons e sem grupo receptor.	Compostos halogenados, acetilenos
II	Moléculas com um ou mais grupos receptores de elétrons e sem grupo doador.	Cetonas, éteres, ésteres, aromáticos, nitrilas
III	Moléculas com grupos doadores e receptores	Água, álcoois, fenóis, ácidos inorgânicos
IV	Moléculas sem grupos doadores nem receptores	Hidrocarbonetos saturados

Os agregados formados por meio dessas ligações podem ser cadeias lineares (no caso de álcoois), redes tridimensionais (no caso da água) ou somente dímeros (no caso de ácidos carboxílicos).

Para modelar o comportamento de fases e obter propriedades termodinâmicas de compostos associativos pode-se utilizar a abordagem química, em que se considera que os complexos formados por associação constituem novas espécies, e que a formação de uma ponte de hidrogênio é equivalente a uma reação química. Neste caso, o equilíbrio termodinâmico é determinado pelos critérios de equilíbrio de fase e equilíbrio químico.

Os critérios de equilíbrio de fases são descritos pela igualdade de temperatura (T), pressão (P) e potencial químico de cada componente i (μ_i) em todas as fases ($\alpha, \beta, \dots, \pi$), conforme as relações seguintes.

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi$$

(2.1-1)

Estes critérios também são válidos para sistemas em que possam ocorrer reações químicas em uma ou mais fases (TESTER E MODEL, 1996). Nesta situação tem-se também o critério de equilíbrio químico.

$$\sum_{i=1}^N v_i \mu_i = 0 \quad (2.1-2)$$

em que v_i representa o coeficiente estequiométrico do componente i na reação, sendo por convenção positivo para os produtos, negativo para os reagentes e nulo para os inertes, e μ_i é o potencial químico de i na temperatura e pressão especificadas.

O potencial químico é relacionado com a fugacidade de acordo com a expressão:

$$\mu_i = RT \ln(\hat{f}_i) + \lambda(T) \quad (2.1-3)$$

A igualdade dos potenciais químicos da expressão (2.1-1), portanto, pode ser substituída pela igualdade das fugacidades. Esta substituição é interessante, devido aos vários obstáculos no cálculo numérico do potencial químico, como a divergência no valor na medida que a pressão do sistema se aproxima de zero ou quando a concentração do componente em uma mistura aproxima de zero.

A constante de equilíbrio químico pode ser calculada a partir da variação de energia livre de Gibbs padrão (VINOGRADOV E LINELL, 1971):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (2.1-4)$$

para processos isotérmicos, tem-se:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.1-5)$$

portanto

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{T} \quad (2.1-6)$$

sendo ΔH^0 a entalpia e ΔS^0 a entropia de associação.

A constante de equilíbrio químico pode ser também expressa em termos de atividade, a saber (FOGLER, 1999):

$$K(T) = \prod (a_i)^{\nu_i} \quad (2.1-7)$$

ou em termos das fugacidades

$$K(T) = \prod \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (2.1-8)$$

em que f_i é a fugacidade parcial molar de i na mistura, f_i^0 é a fugacidade de i puro no estado padrão.

2.2 Estudos Anteriores

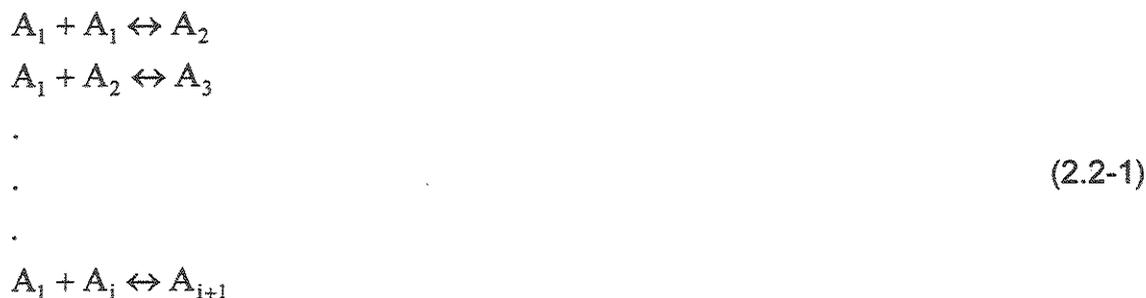
O primeiro trabalho de destaque neste assunto é o de HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976) que teve como proposta o acoplamento da teoria da associação química à teoria de Van der Waals, obtendo uma equação de estado que pudesse ser aplicada em todas as densidades e fluidos contendo moléculas polares que formam pontes de hidrogênio, como álcoois. A abordagem mais utilizada anteriormente era modelar a fase líquida (onde a associação é mais pronunciada) por meio de um modelo de energia de Gibbs excedente, como realizado por KRETSCHMER E WIEBE (1954) e RENON E PRAUSNITZ (1967).

As considerações básicas do trabalho de HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976) são:

- ♦ Monômeros podem se associar formando dímeros, trímeros, ... etc., chamados de espécies associadas.

- ♦ Todas as espécies associadas estão em equilíbrio químico e as constantes de associação independem do grau de associação (tamanho da cadeia).

Em conseqüência tem-se



A equação de estado utilizada foi uma modificação da equação de estado de Van der Waals.

$$P = P_{HS} + P_{ATT} \quad (2.2-2)$$

em que

$$P_{HS} = \frac{n_T RT Z_{HS}}{V} \quad (2.2-3)$$

$$P_{ATT} = - \left(\frac{\hat{a}}{\hat{b}^2} \right) \Pi_{ATT}(\xi) \quad (2.2-4)$$

Define-se $\Pi_{ATT}(\xi)$, como função apenas da densidade reduzida. Para Van de Waals

$$\Pi_{ATT}(\xi) = \xi^2 \quad (2.2-5)$$

No trabalho foi utilizada a relação:

$$\Pi_{ATT}(\xi) = (1 - 4\xi)\xi^2 \quad (2.2-6)$$

e a densidade reduzida é

$$\xi = \frac{n_T \hat{b}}{V} \quad (2.2-7)$$

Nessas equações, P_{HS} é o termo repulsivo para esferas rígidas, no qual o parâmetro \hat{b} é chamado de co-volume, enquanto P_{ATT} é o termo atrativo, no qual

\hat{a} é o parâmetro energético. Ambos os parâmetros são função da composição verdadeira e no limite em que a associação não existe são idênticos aos de Van der Waals para o fluido puro na forma de monômeros. As regras de mistura utilizadas, que relacionam o valor dos parâmetros da mistura àquele dos compostos puros, são as clássicas, quadrática para \hat{a} e linear para \hat{b} , a saber:

$$\hat{a} = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} \quad (2.2-8a)$$

$$\hat{b} = \sum_i z_i b_i$$

ou

$$\hat{a} = \left(\frac{n_0}{n_T} \right)^2 a \quad (2.2-8b)$$

$$\hat{b} = \left(\frac{n_0}{n_T} \right) b$$

sendo n_0 , o número de moles analítico ou aparente, calculado como se não existisse a associação.

O número de moles reais (n_T), não é constante, devido às mudanças que ocorrem nas reações discriminadas em (2.1-1) que são função da temperatura e pressão.

Para os parâmetros representando o í-mero, assumiu-se que

$$a_{Ai} = i^2 a_{A1} \quad (2.2-9)$$

$$b_{Ai} = i b_{A1}$$

em que a_{A1} e b_{A1} são os parâmetros do monômero. O volume molar aparente é definido por:

$$v = \frac{V}{n_0} \quad (2.2-10)$$

Com as expressões descritas anteriormente a equação de estado representada na equação (2.2-2) torna-se:

$$P = \left(\frac{n_T}{n_0} \right) \left(\frac{RT}{b} \right) \xi^* Z_{HS} - \frac{a}{b} \Pi_{ATT} \quad (2.2-11)$$

em que n_T dependerá do modelo de associação utilizado e do valor da constante de equilíbrio das reações de associação. Os demais parâmetros são obtidos a partir de dados experimentais.

Os resultados obtidos, para as isotermas críticas de água, argônio e acetonitrila, foram excelentes, como pode ser visto na Figura 2.2-1. Não foram relatados porém, resultados do cálculo do equilíbrio de fases em temperaturas menores.

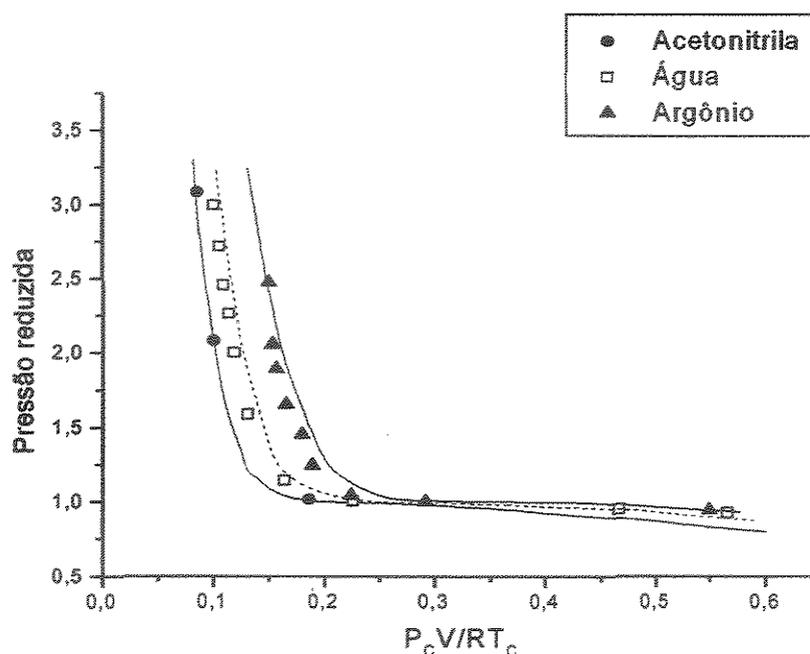


Figura 2.2-1: Isotermas críticas para Argônio, água e acetonitrila

GMEHLING ET AL. (1978) utilizaram uma outra abordagem para levar em conta os efeitos da associação no cálculo de propriedades termodinâmicas. Foi utilizada a teoria da perturbação da cadeia para compostos altamente polares (álcoois, cetonas, água,...), considerando apenas a dimerização e com 4 parâmetros ajustáveis. Para fluidos não-polares são necessários 3 parâmetros. A extensão para a mistura é possível e acrescenta mais um parâmetro binário para as interações físicas e outro para as interações químicas.

O desenvolvimento inicia-se com a teoria química, identificando como moléculas polares àquelas que tenham a tendência de formar dímeros estáveis, que possam ser quantificados por meio da constante de equilíbrio. Outro fator importante é que as espécies presentes, no caso apenas monômeros e dímeros, não se comportam idealmente, necessitando a inclusão de uma parte residual no potencial químico (equações (2.2-12a) e (2.2-12b)), que surge, em grande parte, devido às forças intermoleculares. Foi também utilizado o modelo proposto por HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976) (equação 2.2-9) para quantificar as propriedades dos dímeros. Os critérios de equilíbrio líquido-vapor neste sistema são:

$$\left(\mu_M^O + \mu_M^R\right)^L = \left(\mu_M^O + \mu_M^R\right)^V \quad (2.2-12a)$$

$$\left(\mu_D^O + \mu_D^R\right)^L = \left(\mu_D^O + \mu_D^R\right)^V \quad (2.2-12b)$$

e de equilíbrio químico são

$$2\left(\mu_M^O + \mu_M^R\right)^V = \left(\mu_D^O + \mu_D^R\right)^V \quad (2.2-13a)$$

$$2\left(\mu_M^O + \mu_M^R\right)^L = \left(\mu_D^O + \mu_D^R\right)^L \quad (2.2-13b)$$

A equação de estado utilizada também é formada por duas partes que englobam os efeitos repulsivos e atrativos. A associação interfere apenas na parte repulsiva por meio de uma constante de associação que é função apenas da temperatura e calculada a através da equação (2.1-6) com ΔS^O e ΔH^O obtidos por meio de ajuste de dados experimentais de pressão de vapor.

Esta abordagem foi estendida para misturas inclusive com mais de um composto associativo, o que não foi feito por HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976). Os resultados foram bons e estão descritos nas Figuras 2.2-2a, 2.2-2b e 2.2-2c, na qual representa o gráfico de equilíbrio líquido-vapor da mistura água-acetona em três temperaturas diferentes. Pode-se observar que apesar do grande desvio da lei de Raoult neste sistema, o modelo obteve resultados que estão em boa concordância com os dados experimentais.

WENZEL ET AL. (1982) propuseram um método em que se utiliza uma equação de estado para calcular o equilíbrio de fases de compostos associativos com modelos de associação definidos, isto é, cada substância pura é uma mistura de N componentes. O componente i é definido como sendo formado pela associação de ν_i moléculas do monômero A_i , de acordo com a reação de associação descrita na equação (1-4). A estequiométrica do modelo assumido é especificada pelos valores de ν_i , por exemplo, se a substância é representada

pele equilíbrio entre o monômero, dímero e tetrâmero, o modelo é dito como 1-2-4 e os valores de ν_i são $\nu_1=1$, $\nu_2=2$ e $\nu_3=4$, tendo um parâmetro de interação binária dependente da temperatura.

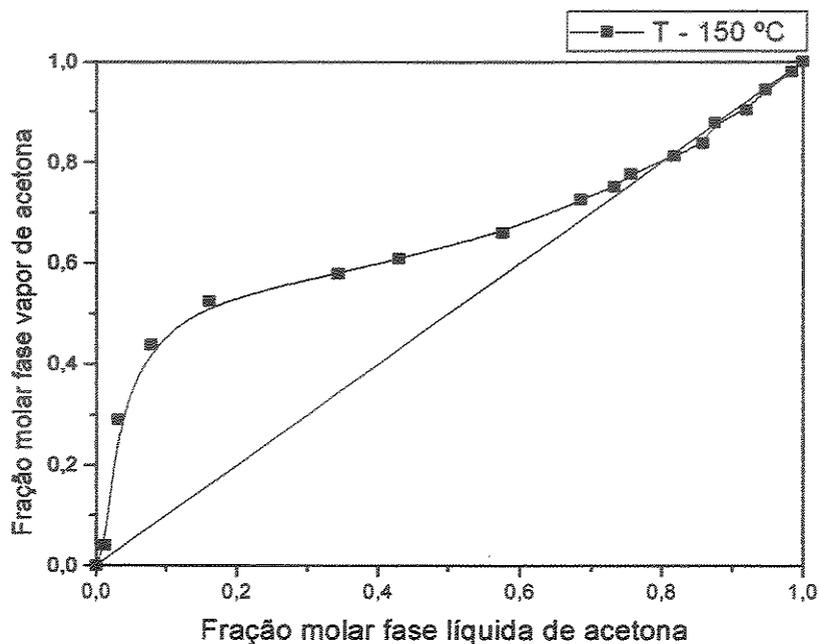


Figura 2.2-2a: Equilíbrio líquido-vapor água / acetona a 150 °C

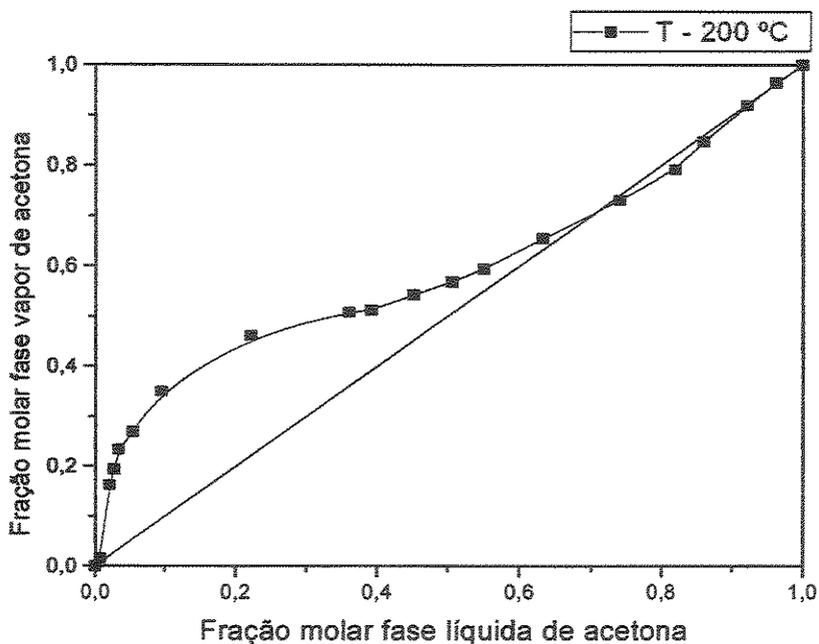


Figura 2.2-2b: Equilíbrio líquido-vapor água / acetona a 200 °C

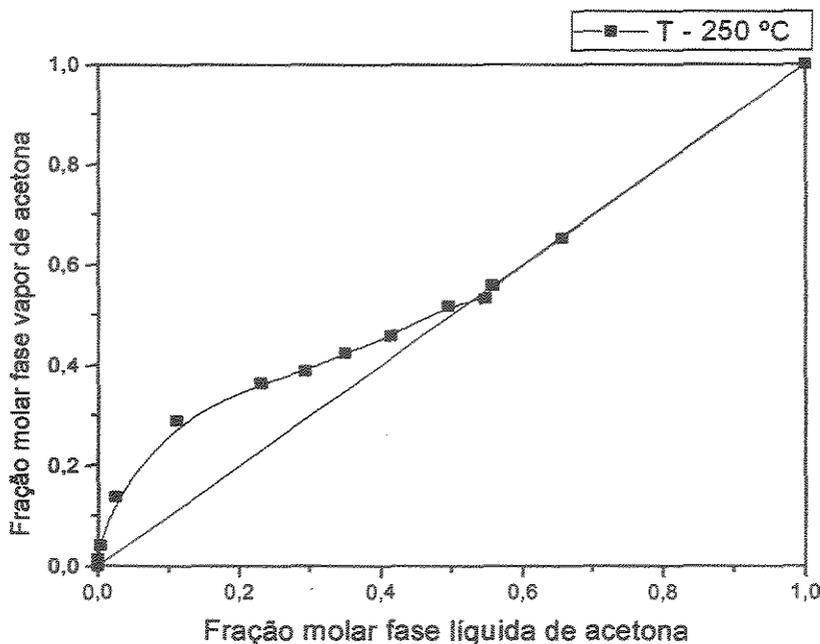


Figura 2.2-2c: Equilíbrio líquido-vapor água / acetona a 250 °C

A constante de associação é obtida da mesma maneira que descrito em GMEHLING ET AL. (1978). Os resultados foram bons quando comparados aos obtidos com o modelo de coeficientes de atividade NRTL (non random two liquid model) (RENON E PRAUSNITZ, 1968), especialmente considerando-se o fato da equação possuir apenas um parâmetro binário ajustável, contra os três da equação NRTL.

A grande limitação do modelo de WENZEL ET AL. (1982) é a necessidade do conhecimento prévio dos modos de associação, isto é, quais são as reações envolvidas e as moléculas formadas. Por exemplo, no trabalho, etanol é uma mistura de seu monômero com dímero, tetrâmero, octamero e dodecamero. Também é necessário um maior número de dados experimentais, devido ao grande número de parâmetros ajustáveis, pois para cada nova espécie é necessário o conhecimento da temperatura e pressão críticas e fator acêntrico.

Pode-se definir grau de associação de uma substância associativa pura, como o tamanho médio da cadeia, no caso de associação linear e como o número médio de monômeros nos oligômeros no caso de associação não-linear (água). O grau de associação é apenas uma função da temperatura, no caso de líquido em

equilíbrio com o seu vapor e em misturas binárias ele não depende da substância inerte.

Para comparar o grau de associação de diferentes fluidos WENZEL ET AL. (1982) definiram, então, grau de associação padrão como sendo o grau de associação do líquido saturado à temperatura reduzida ($T_R = T/T_C$) de 0,6, onde T_C é a temperatura crítica da substância associativa. Concluíram que o grau de associação diminui com o aumento do peso molecular, sendo muito pequeno para álcoois mais pesados que octanol. Na Tabela 2.2-1 apresentam-se algumas substâncias puras com os modelos de associação utilizados conforme definidos por WENZEL ET AL. (1982), sendo que os números que definem o modelo de associação representam os oligômeros presentes, por exemplo, o modelo de associação 1-2-4-8-12 (etanol) significa que o etanol é uma mistura de seu monômero com dímero, tetrâmero, octamero e dodecamero.

Tabela 2.2-1: Modelos de Associação utilizados por WENZEL ET AL. (1982)

Substância	Modelo de Associação	$-\Delta H_{Di}$ (kJ.mol ⁻¹)	Grau de Associação Padrão
Água	1-2-4-8-12	21.4	7.5
Metanol	1até 14	16.7	7.4
Etanol	1-2-4-8-12	22.9	7.2
Propanois	1-2-4-8	~27	~5.8

Define-se solvatação como a reação de associação entre duas substâncias diferentes, é uma associação cruzada. Encontra-se na Tabela 2.2-2 a comparação entre os resultados obtidos a partir de três abordagens diferentes para o sistema acetona-clorofórmio-hexano em três temperaturas. A primeira utiliza a equação proposta por CARNAHAN E STARLING (1969) considerando associação cruzada entre a acetona e o clorofórmio, a segunda utiliza a mesma equação, mas sem considerar a solvatação e a última usa o modelo de energia de Gibbs excedente NRTL. Pode-se observar uma melhora nos desvios nos valores da pressão e composição da fase vapor calculados pela equação de estado com a

consideração da solvatação, também que os resultados são próximos aos obtidos pelo modelo de Gibbs excedente.

Tabela 2.2-2: Comparação realizada por WENZEL ET AL. (1982)

Temperatura (K)	Resultados Equação de estado				Resultados NRTL	
	Com solvatação		Sem solvatação		ΔP (kPa)	Δy (%)
	ΔP (kPa)	Δy (%)	ΔP (kPa)	Δy (%)		
308.2	0.9	0.8	2.6	2.5	0.8	0.8
318.2	1.3	0.7	3.3	2.4	1.0	0.7
328.2	1.3	0.7	4.0	2.0	1.1	0.6

ΔP e ΔY são os desvios médios absolutos em relação a pressão de bolha e fração molar da fase vapor respectivamente

A Figura 2.2-3, apresenta-se o equilíbrio líquido-vapor da mistura hexano-metanol a 348,2K, sendo os círculos dados experimentais, a linha pontilhada, o modelo sem a consideração da associação do metanol, e a linha cheia, o modelo que considera o metanol associado. Pode-se observar uma maior concordância do modelo proposto para o metanol (linha cheia), com a existência dos oligômeros 1-14, quando comparado apenas com a existência do monômero (linha pontilhada).

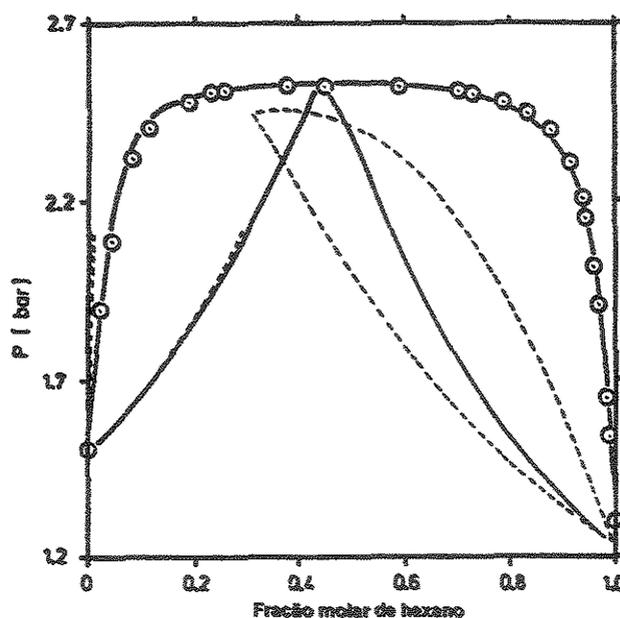


Figura 2.2-3: Equilíbrio líquido-vapor Metanol / hexano

ANDERKO (1989a) propôs uma equação de estado simples que incorpora o efeito da associação, dividindo-a em duas contribuições: a contribuição química, que descreve os efeitos da variação estequiométrica da mistura originada pela associação, e a contribuição física que é obtida através do homomorfo do composto associativo, definido como um composto (hipotético) totalmente idêntico ao composto auto-associativo exceto pela capacidade de se auto-associar.

SMIRNOVA (1971), citado por ANDERKO (1989a) demonstrou através da termodinâmica estatística que os coeficientes viriais podem ser separados em duas partes, uma física (FIS) e outra química (QUI), portanto o fator de compressibilidade pode ser expresso por:

$$Z = Z^{(fis)} + Z^{(qui)} - 1 \quad (2.2-14)$$

Uma expressão para a contribuição química foi obtida, a partir do modelo de solução associativa ideal seguindo os conceitos apresentados por WOOLLEY (1953). Para substância associativa pura.

$$Z^{(QUI)} = \frac{\sum_i K_i P_{A1}^i}{\sum_i i K_i P_{A1}^i} \quad (2.2-15)$$

e para uma mistura composta de uma substância associativa e um composto inerte

$$Z^{(QUI)} = 1 - x_A^* + x_A^* \frac{\sum_i K_i P_{A1}^i}{\sum_i i K_i P_{A1}^i} \quad (2.2-16)$$

em que i é o número de monômeros no multímero, P_{A_i} é a pressão parcial do monômero e calculado por $P_{A_i} = P x_{A_i}$, K_i é a constante de associação do i -mero e x_A^* é a fração molar aparente da substância associativa. Entende-se por fração molar aparente como sendo a fração molar sem considerar associação.

Foram empregados três modelos para obtenção das constantes de associação contidas no termo químico, sendo os dois primeiros (Mecke-Kempton (MK) e Kretschmer-Wiebe (KW)) para a associação continua descrito na equação (2.2-1) e o ultimo para a mistura de monômero e dímero.

O modelo MK considera que as entropias de associação de cada reação de associação são iguais ($\Delta S_{i,i+1}^0 = \Delta S^0$), enquanto que o KW segue a equação (2.2-11). As entalpias padrões de associação são iguais ($\Delta H_{i,i+1}^0 = \Delta H^0$) para ambos os modelos, portanto no MK a constante de associação não depende do tamanho da cadeia ($K_{i,i+1} = K$), enquanto para KW torna-se $K_{i,i+1} = K(i+1)/i$.

$$\Delta S_{i,i+1}^0 = \Delta S^0 + R \ln \left[\frac{(i+1)}{i} \right] \quad (2.2-17)$$

Para todos os modelos foram obtidas relações analíticas para a contribuição química ao fator de compressibilidade como função da constante de equilíbrio químico. Esta metodologia foi aplicada apenas para misturas contendo um composto associativo.

Nessa abordagem, a contribuição física pode ser dada por qualquer equação de estado. A escolha da equação de estado dependerá da simplicidade na implementação desta equação ou precisão na reprodução da pressão de vapor e as densidades dos líquidos não polares; ANDERKO (1989a) escolheu a equação proposta por YU ET AL. (1987).

ANDERKO (1989a) obteve sucesso na predição de calores de vaporização com desvios relativos menores que 1%, condutividade térmica e equilíbrio binário líquido-vapor.

WENZEL E KROP (1990) agruparam o método de associação infinita proposto por HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1972) com a divisão da equação de estado em duas partes proposta por ANDERKO (1989a). As considerações utilizadas foram:

◆ A substância pura é uma mistura das espécies associadas que estão em equilíbrio químico de maneira similar a HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976).

◆ Cada espécie associada é tomada como uma substância, com temperatura e pressão crítica, fator acêntrico e entropia e entalpia de associação. De fato apenas são necessários os valores para o monômero, pois a obtenção dos parâmetros dos multímeros é análogo ao da equação (2.1-6), assumida por HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976).

A equação de estado usada é cúbica e tem forma geral:

$$P = \frac{RT}{\zeta(v-b)} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (2.2-18)$$

em que

$$\zeta = \frac{n_T}{n_0} \quad (2.2-19)$$

com as regras de mistura clássicas.

$$a = \sum_j \sum_i y_i y_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2.2-20)$$

$$b = \sum_j y_j b_j \quad (2.2-21)$$

Os autores adicionaram e subtraíram o termo $RT/(v-b)$ na equação (2.2-18) e obtiveram.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} - \left(1 - \frac{1}{\zeta}\right) \frac{RT}{v-b} \quad (2.2-22)$$

Esta operação torna possível a separação da equação de estado em duas partes, uma idêntica à original (2.2-23) e a outra em que se leva em conta a associação (2.2-24).

$$P^{(FIS)} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (2.2-23)$$

$$P^{(QUI)} = - \left(1 - \frac{1}{\zeta}\right) \frac{RT}{v-b} \quad (2.2-24)$$

Os autores também multiplicaram o parâmetro b da parte química por um parâmetro ajustável f .

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} - \frac{RT}{v-fb} \left(1 - \frac{1}{\zeta}\right) \quad (2.2-25)$$

É necessário então obter ζ como uma função da constante de associação, volume molar e número de moles aparente. Os autores consideraram a constante de associação independente do tamanho da cadeia. Este trabalho pode ser estendido para misturas em que haja apenas uma substância associativa.

Como conclusão foi obtido um modelo que correlaciona bem os dados experimentais com apenas um parâmetro de interação binária na predição tanto

do equilíbrio líquido-líquido, quanto do líquido-vapor e das propriedades térmicas. Uma limitação é o grande número de parâmetros ajustáveis, sete para o composto associativo puro ($T'_C, P'_C, w', \Delta H^0, \Delta S^0, \Delta C_p$ e f). A Figura 2.2-4a mostra o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas hexano-etanol e a Figura 2.2-4b o sistema fenol-decano, demonstrando a boa correlação dos dados obtida com este modelo.

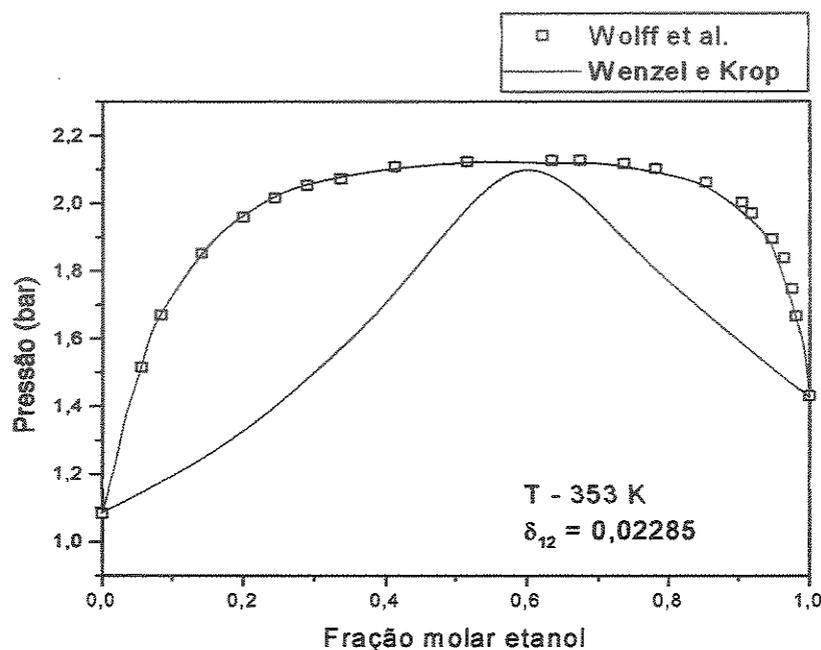


Figura 2.2-4a: equilíbrio líquido-vapor de hexano / etanol e fenol / decano

CHAI KAO ET AL (1995) modificaram a equação de estado de Peng-Robinson para o cálculo do equilíbrio de fases e propriedades físicas de hidrocarbonetos fluoretados, ácido fluorídrico (HF) e misturas contendo estes compostos. A chave desta modificação está nas regras de mistura e no modelo de associação para o HF, que se considera que forme somente hexâmeros.

A modificação da regra de mistura foi no uso da regra quadrática também para o parâmetro b , o que adiciona mais um parâmetro de interação binária ajustável.

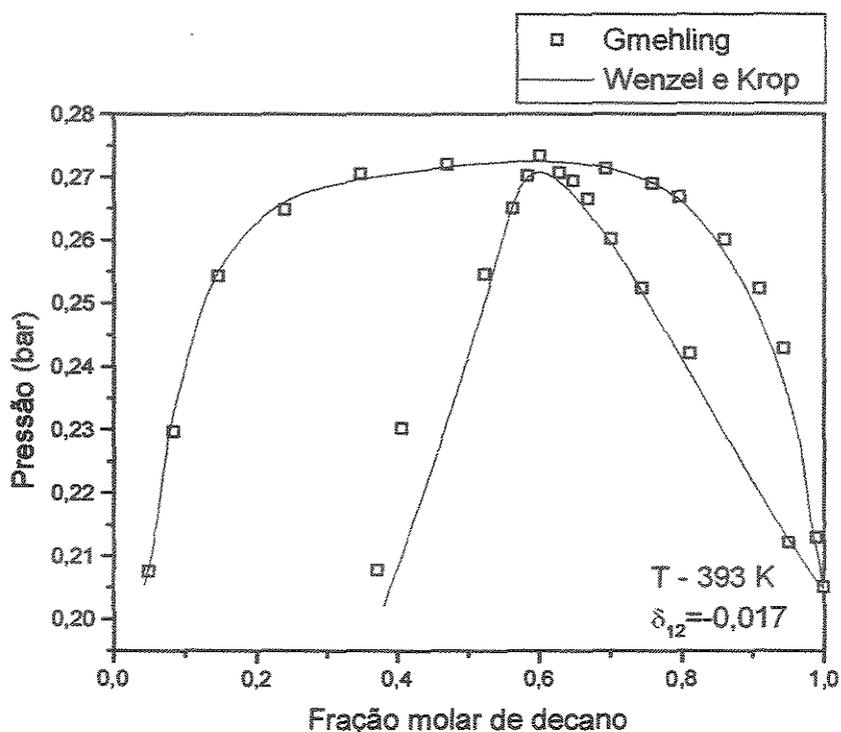


Figura 2.2-4b: Equilíbrio líquido-vapor do sistema fenol / decano

O modelo de associação tem uma constante de equilíbrio definida pela expressão:

$$K = \frac{f_6^\alpha}{(f_1^\alpha)^6} \tag{2.2-26}$$

A fugacidade é obtida pelas expressões apropriadas da termodinâmica clássica e com o uso da equação de Peng-Robinson.

Como resultados, encontrou-se uma associação na fase líquida maior do que na fase vapor, o que é esperado, além de um fator de associação que diminui com a temperatura, devido ao fato da reação de associação ser exotérmica.

KONTORGEORGIS ET AL. (1996) apresentaram uma equação de estado satisfatória para a descrição de compostos associativos. A equação combina a

simplicidade de uma equação cúbica de estado (Redlich-Kwong-Soave), usada na parte física e a fundamentada teoria da perturbação da cadeia, usada na parte química (associação). A equação denominada CPA (Equação 2.2-27) não é cúbica em relação ao volume e contém 5 parâmetros (a_0 , c_1 e b da equação de Redlich-Kwong-Soave e β e ε^{AB} da parte química) para o composto puro que são determinados através de dados de pressão de vapor e densidade do líquido saturado.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)} + \frac{RT}{V} \rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (2.2-27)$$

em que

$$X^A = \left(1 + \rho \sum_B X^B \Delta^{AB} \right)^{-1} \quad (2.2-28)$$

e

$$\Delta^{AB} = g(d)^{\text{seg}} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{RT}\right) - 1 \right] \beta b$$

$$g(d)^{\text{seg}} \approx g(d)^{\text{HS}} = \frac{2 - \frac{b}{4V}}{2 \left(1 - \frac{b}{4V} \right)^3} \quad (2.2-29)$$

Os parâmetros foram estimados por quatro abordagens distintas:

- Estimação global → Todos os parâmetros foram ajustados utilizando uma função objetivo baseada no volume do líquido saturado e na pressão de vapor de acordo com a equação (2.2-30)

$$F = \sum \left(\frac{P_{\text{EXP}}^{\text{SAT}} - P_{\text{CALC}}^{\text{SAT}}}{P_{\text{EXP}}^{\text{SAT}}} \right)^2 + \sum \left(\frac{V_{\text{EXP}}^{\text{L}} - V_{\text{CALC}}^{\text{L}}}{V_{\text{EXP}}^{\text{L}}} \right)^2 \quad (2.2-30)$$

- Estimação de 3 parâmetros → Devido ao parâmetro b está diretamente relacionado com o volume de Van der Waals (V_{vw}), através da equação (2.2-31). Tendo λ igual a 1,52 para álcoois e o volume de Van der Waals calculado a partir de constantes críticas. E o parâmetro ε^{AB} ser a entalpia da ponte de hidrogênio os autores puderam reduzir para três (a_0 , c_1 e β) o número de parâmetros a serem ajustados.

$$b = \lambda V_{\text{vw}} \quad (2.2-31)$$

- Utilização do homomorfo → É uma alternativa para reduzir o número de parâmetros ajustáveis para três. Por esta abordagem os parâmetros (a_0, c_1 e b) são estimados a partir da regressão de dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado do homomorfo do composto associativo com RKS e então os valores de (c_2, ε^{AB} e β) são estimados a partir da regressão de dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado do composto associativo. A única modificação fica no termo atrativo da RKS tornando-se

$$a = a_0 \left(1 + c_1 \left(1 - \sqrt{T_R} + c_2 \left(1 - \sqrt{T_R} \right)^2 \right) \right)^2 \quad (2.2-32)$$

- Otimização baseada somente na pressão de vapor → A função objetivo foi modificada para

$$F = \sum \left(\frac{P_{EXP}^{SAT} - P_{CALC}^{SAT}}{P_{EXP}^{SAT}} \right)^2 \quad (2.2-33)$$

A metodologia mais precisa foi à estimação global. Para membros de series homologas os autores sugerem o uso da estimação por 3 parâmetros baseados em valores constantes do parâmetro de co-volume (b) e para o parâmetro de energia de associação (ε^{AB}) próximo aos valores experimentais de entalpia da ligação de hidrogênio. E finalmente utilizar como critério de escolha do grupo de parâmetros aquele que prediz melhor o segundo coeficiente virial.

VOUTSAS ET AL. (1999) estenderam a equação de KONTONGEORGIS (1996) para misturas com dois compostos auto-associativos (água / álcoois), em que ocorre associação cruzada ou solvatação. A principal preocupação dos autores foi a regra de combinação a ser utilizada nos cálculos dos parâmetros cruzados da parte química (β^{AIBj} e ε^{AIBj}). Foram utilizadas 4 metodologias.

- CR-1 → Média aritmética para ambos os parâmetros.
- CR-2 → Média aritmética para ε^{AIBj} e geométrica para β^{AIBj} .
- CR-3 → Média geométrica para ambos os parâmetros.
- CR-4 → Metodologia proposta por SURESH E ELLIOT (1992) que consiste na média geométrica para Δ^{AIBj} equação 2(.2-29). Os autores concluíram que a regra de combinação do parâmetro de volume (β^{AIBj}) da parte química é crucial na regra, devido ao fraco desempenho da CR-1 quando comparados com as outras. Os melhores resultados foram obtidos pela CR-2.

LEE ET AL. (1999) utilizaram uma nova abordagem numérica para o cálculo das composições no equilíbrio de fase em presença de reação química: em vez do critério de equilíbrio ser a igualdade da fugacidade, que é o mais usual, a minimização da energia livre de Gibbs foi utilizada. Esses autores modificaram o procedimento de otimização proposto por LUUS E JAAKOLA (1973), utilizando passo variável. O passo varia por meio de uma propriedade que produz pouca

sensibilidade à energia livre de Gibbs, percorrendo todo intervalo de busca e, portanto, encontrando um mínimo global. Os resultados foram bons, obtendo-se uma diminuição no tempo computacional.

Esta abordagem que foi testada para o cálculo conjunto de equilíbrio de fase com reação química, pode ser aplicada, para compostos associativos, bastando explicitar a reação como uma reação de associação.

PESSÔA FILHO E MOHAMED (1999) modificaram a equação de estado de Redlich-Kwong-Soave, por meio da teoria química considerando a auto-associação. Os autores utilizaram como base às considerações de HEIDEMANN e PRAUSNITZ (1976) e estenderam para misturas contendo um composto associativo e outros componentes inertes. Para sistemas com composto associativo puro a expressão da pressão encontrada foi:

$$P = \frac{RT}{\zeta \left(\tilde{v} - b_{AI} \right)} - \frac{a_{AI}}{\tilde{v} \left(\tilde{v} + b_{AI} \right)} \quad (2.2-34)$$

e para misturas a expressão da pressão se torna:

$$P = \frac{RT}{\zeta \left(\tilde{v} - \tilde{b} \right)} - \frac{\tilde{a}}{\tilde{v} \left(\tilde{v} + \tilde{b} \right)} \quad (2.2-35)$$

em que ζ é definido como grau de associação, a razão entre o número de moles macroscópico (aparente) e o número de moles efetivo, representando a correção da influência da associação e o símbolo $\tilde{}$ para identificar as propriedades macroscópicas. Definem-se as grandezas macroscópicas como aquelas obtidas quando novas espécies não estão sendo formadas e a efetiva (real), quando novas espécies são formadas (PRIGOGINE E DEFAY, 1954).

$$\tilde{a} = \frac{a}{\zeta^2} \quad (2.2-36)$$

$$\tilde{b} = \frac{b}{\zeta} \quad (2.2-37)$$

Uma observação a ser feita é que o parâmetro de energia a é uma função da temperatura e descrita pela expressão de GRABOSKI E DAUBERT (1978) e o parâmetro repulsivo b é análogo ao originalmente proposto por Redlich-Kwong (REDLICH-KWONG, 1949). As constantes críticas e o fator acêntrico do monômero são obtidos pela consideração do homomorfo e dos multímeros de acordo com HEIDEMANN e PRAUSNITZ (1972).

A variável que incorpora a associação, o grau de associação (ζ), para substância pura:

$$\zeta = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{f^0(\tilde{v} - b_{A1})}}}{2} \quad (2.2-38)$$

e para misturas de uma substância associativa com compostos inertes:

$$\zeta = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4z_A \tilde{K} RT}{f^0(\tilde{v} - \tilde{b})}}}{2z_A + (1 - z_A) \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4z_A \tilde{K} RT}{f^0(\tilde{v} - \tilde{b})}} \right)} \quad (2.2-39)$$

em que K é calculado pela (2.1-6) e a obtenção dos parâmetros ΔS^0 e ΔH^0 é análoga à de GMEHLING ET AL. (1978).

Alguns resultados típicos são expostos na Tabela 2.2-3 para compostos associativos puros e Tabela 2.2-4 para mistura com inertes. Deve-se observar que o pequeno valor para o parâmetro de ajuste binário (mistura) demonstra a boa fundamentação deste modelo.

Tabela 2.2-3: Comparação realizada por PESSÔA FILHO E MOHAMED (1999) do percentual do desvio na pressão de saturação e do volume de líquido saturado

Composto	Desvio médio na Pressão ^a (%)		Desvio médio no volume ^a (%)	
	ARKS ^b	RKS	ARKS ^b	RKS
Metanol	2.02	5.33	5.39	26.23
Etanol	2.68	2.70	4.40	23.75
1-Propanol	4.05	4.74	3.97	18.02
2-Propanol	3.84	4.23	3.98	18.51
1-Butanol	4.90	9.62	3.36	14.77

^a Desvio médio percentual calculado por $(100/\text{Número de pontos}) \sum |(1-\text{valor experimental})/\text{valor calculado}|$

^b ARKS é a equação modificada com modelo de associação infinita proposto por Pessoa Filho (1998). RKS é a equação de Redlich-Kwong-Soave

Tabela 2.2-4: Comparação realizada por PESSÔA FILHO E MOHAMED (1999) do percentual do desvio na pressão de saturação, composição da fase vapor e valor do parâmetro de interação binária

Álcool	Inerte	T (K)	Eq.	ΔP (%)	Δy	δ_D
Metanol	Hexano	333.15	ARKS	5.55	0.040	-0.0051
			RKS	23.11	0.140	
Etanol	Hexano	313.15	ARKS	4.47	0.026	-0.0208
			RKS	15.50	0.077	
1-Propanol	Heptano	333.15	ARKS	3.38	0.029	-0.0282
			RKS	9.62	0.069	
2-Propanol	Hexano	303.15	ARKS	5.29	0.031	-0.0712
			RKS	10.41	0.108	

ASPRION ET AL. (2001) realizaram estudos quantitativos sobre as pontes de hidrogênio através de uma investigação envolvendo a transformada de Fourier do espectro de infravermelho de misturas de hidrocarboneto e álcoois. Os resultados encontrados são quantitativamente consistentes, em grandes faixas de temperatura, para soluções em que ocorram a formação de pontes de hidrogênio, e podem ser utilizados para desenvolvimento de modelos termodinâmicos. Os autores obtiveram um modelo simples de associação descrito como 1-2-n, o que identifica um modelo que considera a formação de um dímero e um multímero n representativo, com n dependendo da substância.

As pontes de hidrogênio exercem uma considerável influência sobre a frequência de estiramento das ligações OH dos álcoois, observada em números de onda entre 3100 e 3700 cm^{-1} . Variações na temperatura e diluição do álcool alteram o espectro, devido às suas influências na extensão da associação. Isto pode ser observado nas Figuras 2.2-5a, 2.2-5b e 2.2-5c do espectro de etanol em hexano à 298K com respectivamente $0,002$, $0,006$ e $0,032$ percentagem molar de etanol. Mo significa o monômero, Di o dímero e Pó o multímero mais representativo.

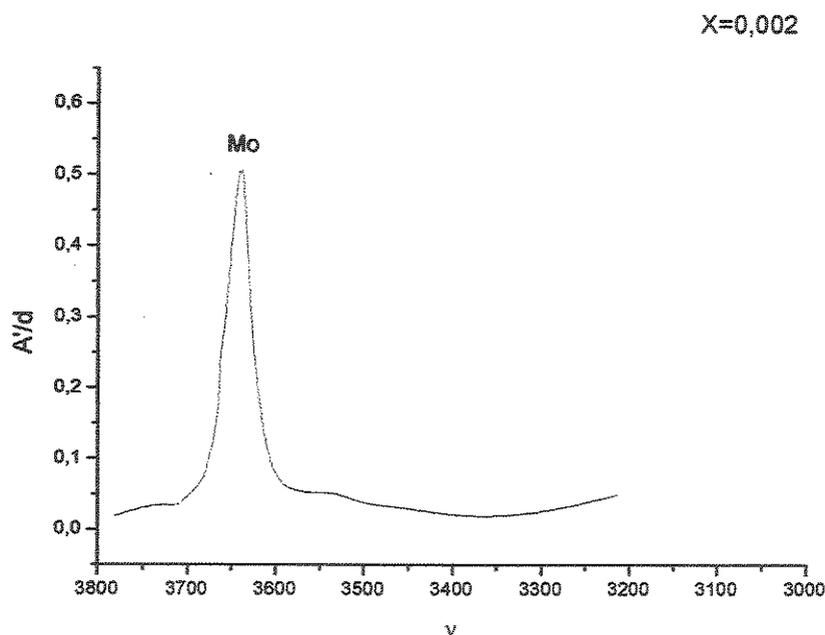


Figura 2.2-5a: Espectro de infravermelho da mistura etanol / hexano a 298K

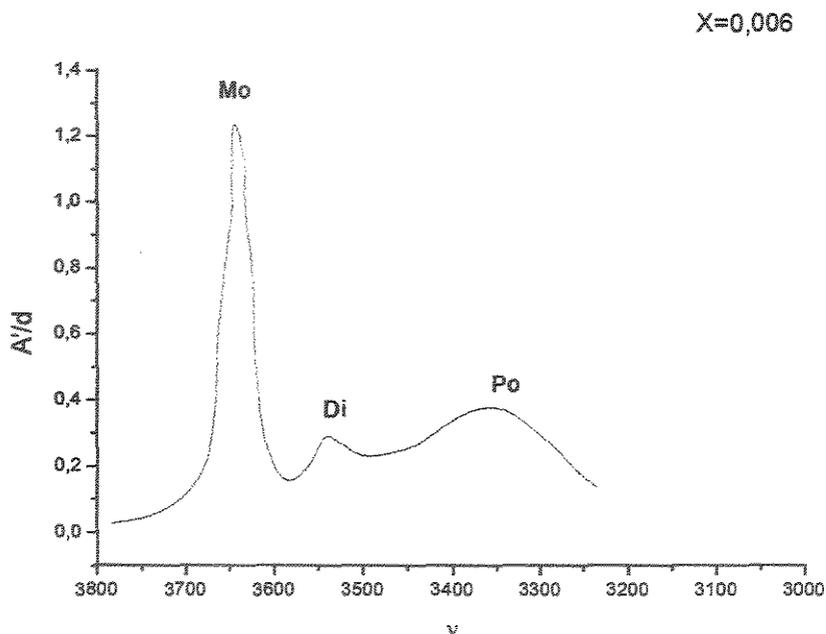


Figura 2.2-5b: Espectro de infravermelho da mistura etanol / hexano a 298K

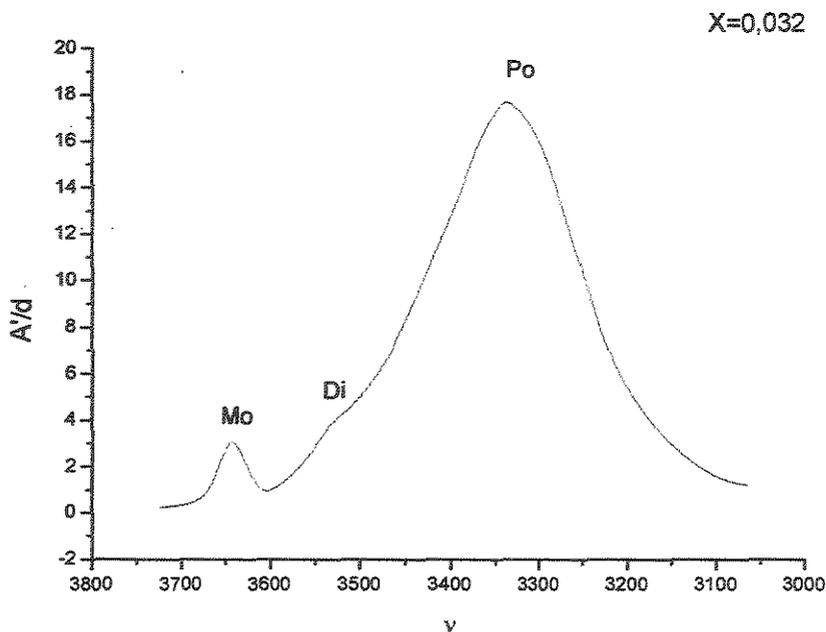


Figura 2.2-5c: Espectro de infravermelho da mistura etanol / hexano a 298K

Na Tabela 2.2-5, encontra-se o tamanho da cadeia, o número de moléculas de monômero no multímero mais representativo, para cada substância

estudada. Este valor foi obtido a partir da inclinação do gráfico do logaritmo natural da absorvância convertida do multímero, equação (2.2-40), em função do logaritmo natural da absorvância do monômero.

$$A_i^c = \frac{A_i/d}{\bar{c}_S \left(\frac{r_S}{r_A} \right) + \bar{c}_A} \quad (2.2-40)$$

em que A_i^c é a absorvância convertida de i , A_i a absorvância integrada em i , d a espessura da amostra, \bar{c}_S a concentração macroscópica do solvente, \bar{c}_A a concentração macroscópica do composto auto-associativo, r_S e r_A , os parâmetros da equação UNIQUAC para o solvente e para o composto auto-associativo, respectivamente.

A absorvância integrada é obtida a partir da transformada de Fourier da absorvância, correspondendo ao logaritmo com base 10 da transmitância. A transmitância (T) é a razão entre a intensidade da radiação após passar pela amostra (I_T) e a radiação incidente (I_0), representado nas equações (2.2-41) a (2.2-43).

$$A'(\tilde{\nu}) = -\log_{10} \left(T(\tilde{\nu}) \right) \quad (2.2-41)$$

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I_T(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \quad (2.2-42)$$

$$A = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A'(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.2-43)$$

O modelo pode ser considerado satisfatório, pois conseguiu representar bem os dados experimentais de absorvência calculados a partir da equação (2.2-40); a equação UNIQUAC foi utilizada para obter os valores das concentrações efetivas dos constituintes. O modelo foi testado apenas para fase líquida, não sendo ainda testado para predizer ou correlacionar o equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 2.2-5: Tamanho da cadeia encontrado por ASPRION ET AL. (2001).

Substância	N
Metanol	5
Etanol	5
1-Propanol	5
2-Propanol	5
1-Butanol	5
2-Metil-2-Propanol	3
Fenol	3

Uma outra abordagem utilizada na modelagem de substâncias associativas e suas misturas é a SAFT (teoria estatística do fluido associado). ECONOMOU (2002) revisou alguns modelos desenvolvidos e modificações da SAFT feitas na década passada. A SAFT é baseada na teoria da perturbação da cadeia de WERTHEIM (1984a, 1984b, 1986a e 1986b), no qual trata o fluido como um sistema de moléculas governado por um potencial repulsivo, tendo um potencial atrativo tratado como uma pequena perturbação (MCQUARRIE, 1976). A SAFT é mais complexa e precisa do que as equações cúbicas de estado, pois além de fornecer a base termodinâmica necessária para calcular o potencial químico ou fugacidades, também separa e quantifica os efeitos das interações moleculares nas propriedades do seio do fluido ("bulk") e no comportamento das fases.

Dois dos principais modelos SAFT, tratados por ECONOMOU (2002), foram os desenvolvidos por CHAPMAN ET AL (1990) e HUANG e RADOSZ (1990). Em ambos a equação de estado é apresentada como a soma de três termos da energia livre de helmholtz. O primeiro termo é devido às interações Lennard-Jones (segmento Lennard-Jones), que é a soma das interações de esferas rígidas e as forças de dispersão. O segundo termo é devido à presença de cadeias covalentes entre estes segmentos e o ultimo termo leva em consideração o aumento da energia livre de helmholtz causado pela presença de interações sitio-sítio entre os segmentos, como por exemplo, as pontes de hidrogênio.

$$\frac{a^{RES}(T, \rho)}{RT} = \frac{a(T, \rho)}{RT} - \frac{a^{IDEAL}(T, \rho)}{RT} \quad (2.2-44)$$

$$\frac{a^{RES}(T, \rho)}{RT} = \frac{a^{LJ}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{CHA}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{ASS}(T, \rho)}{RT} \quad (2.2-45)$$

em que

$$\frac{a^{LJ}(T, \rho)}{RT} = \frac{a^{HS}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{DISP}(T, \rho)}{RT} \quad (2.2-46)$$

portanto

$$\frac{a^{RES}(T, \rho)}{RT} = \frac{a^{HS}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{DISP}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{CHA}(T, \rho)}{RT} + \frac{a^{ASS}(T, \rho)}{RT} \quad (2.2-47)$$

Na Figura 2.2-6 pode-se observar que cada segmento (Lennard-jones) é caracterizado pelo diâmetro σ e cada molécula é caracterizada pelo número de segmentos m (cadeia). A Figura 2.2-7 ilustra um simples caso de associação molecular, na qual o desenho superior não tem interação devido à distância ser

superior a necessária, no desenho do meio, a orientação está errada e no desenho inferior demonstra a atração sitio-sítio (exemplo da contribuição de associação).

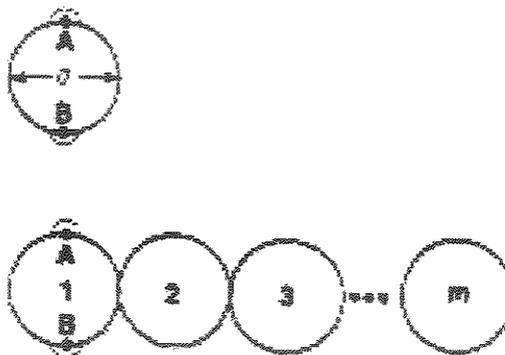


Figura 2.2-6: Modelos esferas rígidas ("hard-sphere"), monômeros e cadeia (i-mero)

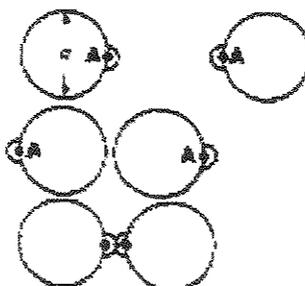


Figura 2.2-7: Modelos esferas rígidas ("hard-sphere") com um sítio de interação (A)

As diferenças existentes entre os dois trabalhos supra citados são:

- No calculo do termo de esferas rígidas, mas precisamente no volume "close-packed hard-core", enquanto para HUANG E HADOSZ (1990) é calculado por

$$v^0 = v^\infty \left[1 - C \exp\left(-3u^0/kT\right) \right]^3 \tag{2.2-48}$$

CHAPMAN ET AL. (1990) calcula por

$$v^0 = v^\infty \frac{\left[1 + \frac{0,2977}{\left(\frac{u^0}{kT} \right)} \right]}{\left[1 + \frac{0,33163}{\left(\frac{u^0}{kT} \right)} \right]} + \frac{\left(0,0010477 + 0,025337 \frac{(m-1)}{m} \right)}{\left(\frac{u^0}{kT} \right)^2} \quad (2.2-49)$$

- No cálculo da contribuição da associação, mas precisamente no termo da associação, no qual HUANG E HADOSZ (1990) calcula através de:

$$\Delta^{AB} = \sqrt{2} v^\infty \frac{1-0,5\eta}{(1-\eta)^3} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT} \right) - 1 \right] k^{AB} \quad (2.2-50)$$

em CHAPMAN ET AL.(1990) é calculado por

$$\Delta^{AB} = \sqrt{2} v^0 \frac{1-0,5\eta}{(1-\eta)^3} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT} \right) - 1 \right] k^{AB} \quad (2.2-51)$$

- No termo de dispersão, enquanto HUANG E HADOSZ (1990) calcula diretamente por:

$$\frac{a^{DISP}}{RT} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{\eta}{0,74084} \right)^j \quad (2.2-52)$$

CHAPMAN ET AL.(1990) utiliza dois sub-termos que são função da massa específica reduzida.

$$\frac{\alpha^{DISP}}{RT} = m \frac{u^0}{kT} \left(a_1^{disp} + \frac{u^0}{kT} a_2^{disp} \right) \quad (2.2-53)$$

em que

$$\alpha_1^{disp} = -11,604\eta - 6,132\eta^2 - 2,871\eta^3 + 13,885\eta^4 \quad (2.2-54)$$

$$\alpha_2^{disp} = -2,575\eta + 13,463\eta^2 - 29,992\eta^3 + 21,470\eta^4 \quad (2.2-55)$$

Em ambos os modelos de SAFT a extensão para mistura é direta e regras de misturas são apenas necessárias no termo de dispersão.

A conclusão básica de ECONOMOU (2002) é que o pioneirismo de WERTHEIM resultou no desenvolvimento de inúmeras equações de estado que tem sido aceitas pelo meio acadêmico e na indústria para o cálculo do equilíbrio de fase de sistemas aquosos, poliméricos e associativos que até então utilizavam modelos de coeficiente de atividade.

3. Modelagem da associação I (substância pura)

Com base nas evidências experimentais sobre o comportamento dos fluidos associativos e inspirado pelas sugestões de ASPRION ET AL. (2001) que foram implementadas por eles no modelo de energia livre de Gibbs excedente, procura-se neste capítulo o desenvolvimento de um modelo termodinâmico que possa descrever o comportamento volumétrico de compostos auto-associativos puros, nos quais a existência de interações químicas (pontes de hidrogênio) causam grandes desvios da idealidade, tornando as equações de estado cúbicas inadequadas para a predição das propriedades volumétricas para tais compostos. Por se tratar da primeira parte do desenvolvimento deste trabalho serão descritas as hipóteses assumidas para a obtenção do modelo, e a metodologia analítica utilizada. Em seguida são apresentados alguns resultados preliminares obtidos e as respectivas conclusões.

3.1 Hipóteses e considerações fundamentais

A abordagem química é utilizada para o desenvolvimento deste modelo. Esta abordagem incorpora o efeito das ligações de hidrogênio nas equações de estado pela consideração da formação de novas espécies, tratando o fenômeno como uma reação química.

A primeira hipótese a ser feita diz respeito à adoção da abordagem química.

Hipótese 1: O fluido auto-associativo puro é uma mistura do seu monômero com o multímero mais representativo (ASPRION ET AL., 2001), em equilíbrio químico seguindo a reação.



As grandezas envolvidas são:

- Grandeza macroscópica (aparente) definida como aquela obtida, em um estudo em que a abordagem química seja utilizada, pela consideração de que novas espécies não sejam formadas (PRIGOGINE E DEFAY, 1954). Por exemplo o número de moles macroscópico é:

$$\tilde{n}_A = n_{A1} + 2n_{A2} + \dots + in_{Ai} + \dots = \sum_j jn_{Aj} \quad (3.1-2)$$

- Grandeza efetiva (real) é definida como aquela obtida, em um estudo em que a abordagem química seja utilizada, pela consideração de que novas espécies são formadas. Por exemplo o número de moles real é:

$$n_A = n_{A1} + n_{A2} + \dots + n_{Ai} + \dots = \sum_j n_{Aj} \quad (3.1-3)$$

A partir dessa hipótese tem-se que:

- Em um estado de equilíbrio, os potenciais químicos do multímero e do monômero são relacionados pela equação (3.1-4) (PRIGOGINE E DEFAY, 1954), do que se conclui que para caracterizar o equilíbrio de fases deve-se

apenas verificar a igualdade das fugacidades do monômero, já que se a mesma for satisfeita, a dos multímeros é direta.

$$\mu_{Am} = m\mu_{A1} \quad (3.1-4)$$

- O potencial químico macroscópico do fluido auto-associativo é igual ao potencial químico do monômero no fluido associativo independentemente do modo de associação (PRIGOGINE E DEFAY, 1954).

$$\mu_{A1} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) \quad (3.1-5)$$

A adoção da abordagem química não acrescenta nenhum grau de liberdade aos sistemas formados por fluidos auto-associativos puros, o que significa que apesar de serem considerados como misturas, se comportam, mesmo em teoria, como substâncias puras, tendo pontos de fusão e ebulição definidos. Nota-se que, com isso, a realidade física não é afrontada.

3.2 Expressão da Pressão

Neste tópico deseja-se obter equações de estado escritas em termos de variáveis macroscópicas. São modificadas duas equações, pela incorporação da associação, a de Redlich-Kwong (REDLICH E KWONG, 1949) com as modificações do termo atrativo de SOAVE (1972) e GRABOSKI E DAUBERT (1978) e a de PENG-ROBINSON (PENG E ROBINSON, 1976). Em ambas a regra de mistura será a clássica, conforme mostrado no Apêndice A. Deve-se então fazer outras hipóteses para obter essas equações.

Hipótese 2: O fluido associativo comporta-se de acordo com as equações de estado citadas acima e descritas nos itens 3.2.1 e 3.2.2.

De acordo com a Hipótese 1 ocorre uma reação, com a existência de apenas duas espécies, portanto as equações (3.1-1) e (3.1-2) tornam-se, respectivamente:

$$\tilde{n}_A = n_{A1} + mn_{Am} \quad (3.2-1)$$

$$n_A = n_{A1} + n_{Am} \quad (3.2-2)$$

Definindo o grau de associação ζ , como sendo a razão entre o número de moles macroscópicos e o número de moles efetivo, representando a correção da influência da associação, de maneira geral:

$$\zeta = \frac{\tilde{n}}{n} \quad (3.2-3a)$$

ou para apenas uma substância associativa

$$\zeta = \frac{\tilde{n}_A}{n_A} \quad (3.2-3b)$$

Por ocorrer apenas uma reação, define-se o grau de avanço da reação (extensão da reação) ξ para calcular o número de moles (e por conseguinte as frações molares) do monômero e do multímero como:

$$\xi = \frac{N_A - N_{A,0}}{\nu_A} \quad (3.2-4)$$

em que N_A e $N_{A,0}$ são respectivamente o número de moles de A no equilíbrio e no início da reação e ν_A o coeficiente estequiométrico de A na reação.

$$n_{A1} = \tilde{n}_A (1 - m\xi) \quad (3.2-5)$$

$$n_{Am} = \tilde{n}_A \xi \quad (3.2-6)$$

em termos de frações molares

$$z_{A1} = \frac{(1 - m\xi)}{1 - (m-1)\xi} \quad (3.2-7)$$

$$z_{Am} = \frac{\xi}{1 - (m-1)\xi} \quad (3.2-8)$$

Substituindo as equações (3.2-5) e (3.2-6) na equação (3.2-3), o grau de avanço da associação torna-se:

$$\zeta = \frac{1}{(1 - (m-1)\xi)} \quad (3.2-9)$$

Pode-se também obter o volume macroscópico, observando que, tanto o volume aparente quanto o real deverão ter o mesmo valor.

$$\underline{V} = nV = \tilde{n}\tilde{V} \quad (3.2-10)$$

Portanto

$$V = \zeta \tilde{V} \quad (3.2-11)$$

Os parâmetros atrativo (a) e o repulsivo (b) da equação de estado são obtidos a partir da regra de mistura clássica, quadrática para a ,

$$n^2 a = \sum_j \sum_k n_j n_k a_{jk} \quad (3.2-12)$$

com a seguinte regra de combinação:

$$a_{jk} = \sqrt{a_j a_k} \quad (3.2-12a)$$

e linear para b :

$$nb = \sum_i n_i b_i \quad (3.2-13)$$

Hipótese 3: Os parâmetros do multímero são obtidos a partir da simplificação de HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1972).

$$\begin{aligned} a_{Am} &= m^2 a_{A1} \\ b_{Am} &= m b_{A1} \end{aligned} \quad (3.2-14)$$

Desenvolvendo, tem-se para o sistema associativo em questão:

$$n^2 a = n_{A1}^2 a_{A1} + 2n_{A1} n_{Am} m a_{A1} + n_{Am}^2 m^2 a_{A1} \quad (3.2-15)$$

colocando a_{A1} em evidência

$$n^2 a = a_{A1} (n_{A1}^2 + 2n_{A1} n_{Am} m + n_{Am}^2 m^2) \quad (3.2-16)$$

separando e colocando n_{A1} e mn_{Am} em evidência,

$$n^2 a = a_{A1} (n_{A1} (n_{A1} + mn_{Am}) + mn_{Am} (n_{A1} + n_{Am} m)) \quad (3.2-17)$$

pelo fato de que o número de moles macroscópico é $\tilde{n} = n_{A1} + mn_{Am}$, pode-se substituí-lo e colocá-lo em evidência, obtendo:

$$n^2 a = a_{A1} \left(\tilde{n} (n_{A1} + n_{Am} m) \right) \quad (3.2-18)$$

Substituindo outra vez:

$$n^2 a = a_{A1} \tilde{n}^2 \quad (3.2-19)$$

portanto

$$a = a_{A1}\zeta^2 \quad (3.2-20)$$

Analogamente, para o parâmetro repulsivo tem-se que:

$$b = b_{A1}\zeta \quad (3.2-21)$$

A partir deste ponto, por motivos didáticos, os próximos tópicos serão sempre divididos em duas partes, apresentando-se na primeira as expressões para a equação de Redlich-Kwong-Soave (RKS) e na segunda as da equação de Peng-Robinson (PR).

3.2.1 Equação de Redlich-Kwong-Soave

A equação de estado proposta por REDLICH E KWONG (1949) e modificada por SOAVE (1972) pode ser escrita na forma intensiva

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (3.2-21)$$

ou, na forma extensiva

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V(V+nb)} \quad (3.2-22)$$

Substituindo para \tilde{V} , a e b na equação (3.2-21) a partir das equações (3.2-11), (3.2-20) e (3.2-21), respectivamente tem-se:

$$P = \frac{RT}{\zeta(\tilde{V} - b_{A1})} - \frac{a_{A1}}{\tilde{V}(\tilde{V} + b_{A1})} \quad (3.2-23)$$

nota-se que esta equação depende apenas dos parâmetros do monômero e do grau de associação.

3.2.2 Equação de Peng-Robinson

De maneira análoga pode-se escrever a equação de estado proposta por PENG E ROBINSON (1976) em termos macroscópicos.

$$P = \frac{RT}{\zeta(\tilde{V} - b_{A1})} - \frac{a_{A1}}{\tilde{V}(\tilde{V} + b_{A1}) + b_{A1}(\tilde{V} - b_{A1})} \quad (3.2-24a)$$

ou

$$P = \frac{RT}{\zeta(\tilde{V} - b_{A1})} - \frac{a_{A1}}{(\tilde{V})^2 + 2b_{A1}\tilde{V} - (b_{A1})^2} \quad (3.2-24b)$$

3.3 Equilíbrio de fases

Como um dos objetivos é modelar o equilíbrio de fases, deve-se obter uma expressão que represente o potencial químico das espécies associadas (conseqüentemente as fugacidades), pois as condições de equilíbrio de fase são as igualdades de pressão, temperatura e fugacidade de cada componente da mistura nas fases líquida e vapor. Na prática, só ocorre a verificação da igualdade das fugacidades do monômero, já que a do multímero obedece à equação (3.1-4).

$$\begin{aligned} T^L &= T^V \\ P^L &= P^V \\ \hat{f}_{A1}^L &= \hat{f}_{A1}^V \end{aligned} \quad (3.3-1)$$

Inicia-se o desenvolvimento pela energia livre de Helmholtz de afastamento (TESTER E MODEL,1996), pois as equações de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson são explícitas na pressão e têm como variáveis independentes à temperatura, o volume e o número de moles

$$\underline{A}(T, \underline{V}, n) - \underline{A}^0(T, \underline{V}^0, n) = - \int_{\infty}^{\underline{V}} \left(P - \frac{nRT}{\underline{V}} \right) d\underline{V} + nRT \ln \left(\frac{\underline{V}^0}{\underline{V}} \right) \quad (3.3-2)$$

e por definição tem-se o potencial químico a partir da expressão:

$$\mu_{A1} - \mu_{A1}^0 = \left[\frac{\partial (\underline{A} - \underline{A}^0)}{\partial n_{A1}} \right]_{T, \underline{V}, n_{A2}} \quad (3.3-3)$$

Por definição, a fugacidade é relacionada ao potencial químico por:

$$\mu_{A1} - \mu_{A1}^0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_{A1}}{z_{A1}P} \right) = RT \ln \left(\hat{\phi}_{A1} \right) \quad (3.3-4)$$

Igualando as equações (3.3-4) e (3.3-3) obtém-se o coeficiente de fugacidade a partir da energia livre de Helmholtz.

$$RT \ln \left(\hat{\phi}_{A1} \right) = \left[\frac{\partial (A - A^0)}{\partial n_{A1}} \right]_{T, V, n_{A2}} \quad (3.3-5)$$

A partir deste ponto o desenvolvimento é novamente dividido em duas partes.

3.3.1 Utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave

Substituindo a expressão da pressão, equação (3.2-22) na equação (3.3-2), tem-se:

$$\begin{aligned} \underline{A}(T, \underline{V}, n) - \underline{A}(T, \underline{V}^0, n) &= - \int_{\infty}^{\underline{V}} \left(\frac{nRT}{\underline{V} - nb} - \frac{n^2 a}{\underline{V}(\underline{V} + nb)} - \frac{nRT}{\underline{V}} \right) d\underline{V} \\ &+ nRT \ln \left(\frac{\underline{V}^0}{\underline{V}} \right) \end{aligned} \quad (3.3-6)$$

Integrando-a, obtém-se:

$$\underline{A}(T, \underline{V}, n) - \underline{A}(T, \underline{V}^0, n) = nRT \ln \left(\frac{\underline{V}^0}{\underline{V} - nb} \right) + n \frac{a}{b} \ln \left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + nb} \right) \quad (3.3-7)$$

sendo \underline{V}^0 , o volume no estado padrão, é um gás ideal a temperatura e pressão do sistema.

$$\underline{V}^0 = \frac{nRT}{P} \quad (3.3-8)$$

A integração da equação (3.3-7) deve ser feita mantendo a composição constante (TESTER E MODEL, 1996).

$$P = - \left(\frac{\partial \underline{A}}{\partial \underline{V}} \right)_{T, n, A1} \quad (3.3-9)$$

Substituindo a equação (3.3-7) na equação (3.3-5), tem-se

$$RT \ln(\hat{\phi}_{A1}) = \left[\frac{\partial}{\partial n_{A1}} \left(nRT \left(\ln \left(\frac{nRT}{P(\underline{V} - nb)} \right) + n \frac{a}{b} \ln \left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + nb} \right) \right) \right) \right]_{T, \underline{V}, n_{A2}} \quad (3.3-10)$$

Calculando as derivadas

$$\begin{aligned}
 RT \ln(\hat{\phi}_{A1}) &= RT \left(\ln \left(\frac{RT}{P(V-b)} \right) \right) + RT \left(\frac{b_{A1}}{V-b} \right) - \frac{a}{RTb} \left(\frac{b_{A1}}{V+b} \right) \\
 &+ \ln \left(\frac{V}{V+b} \right) \left(\frac{2a_{A1}(z_{A1} + mz_{Am})}{RTb} - \frac{b_{A1}a}{RTb^2} \right)
 \end{aligned} \tag{3.3-11}$$

rearranjando e explicitando apenas em termos das propriedades do monômero, volume macroscópico e grau de associação:

$$\begin{aligned}
 \ln(\hat{\phi}_{A1}) &= \ln \left(\frac{RT}{P \zeta (\tilde{V} - b_{A1})} \right) + \left(\frac{b_{A1}}{\zeta (\tilde{V} - b_{A1})} \right) + \ln \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V} + b_{A1}} \right) \left(\frac{a_{A1}}{RTb_{A1}} \right) \\
 &- \frac{a_{A1}}{RT(\tilde{V} + b_{A1})}
 \end{aligned} \tag{3.3-12}$$

Realizando as mesmas etapas para o multímero:

$$\begin{aligned}
 \ln(\hat{\phi}_{Am}) &= \ln \left(\frac{RT}{P(V-b)} \right) + \left(\frac{b_{Am}}{V-b} \right) + \ln \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V} + b_{A1}} \right) \left(\frac{2z_{A1}ma_{A1} + 2z_{Am}a_{Am}}{RTb} \right) \\
 &- \frac{ab_{Am}}{RTb^2} \left(\ln \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V} + b_{A1}} \right) + \frac{b}{V+b} \right)
 \end{aligned} \tag{3.3-13}$$

Substituindo as propriedades do multímero segundo HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976) e explicitando em termos das propriedades do monômero, volume macroscópico e grau de associação:

$$\ln(\hat{\phi}_{Am}) = \ln\left(\frac{RT}{P\zeta(\tilde{V}-b_{A1})}\right) + m\left(\frac{b_{A1}}{\zeta(\tilde{V}-b_{A1})}\right) + \ln\left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}+b_{A1}}\right)\left(\frac{a_{a1}}{RTb_{A1}}\right) - \frac{mb_{A1}}{\tilde{V}+b_{A1}} \quad (3.3-14)$$

Generalizando para $i = 1, m$:

$$\ln(\hat{\phi}_{Ai}) = \ln\left(\frac{RT}{P\zeta(\tilde{V}-b_{A1})}\right) + \left(\zeta\frac{b_i}{q(\tilde{V}-b_{A1})}\right) + \ln\left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}+b_{A1}}\right)\left(\frac{2\sum_j z_j a_{ij}}{qRTb_{A1}}\right) - \frac{a_{Ai}b_i}{RTb_{A1}^2}\left(\ln\left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}+b_{A1}}\right) + \frac{b_{A1}}{\tilde{V}+b_{A1}}\right) \quad (3.3-15)$$

3.3.2 Utilizando a equação de Peng-Robinson

Utilizando as mesmas etapas obtém-se uma expressão genérica para a equação de Peng-Robinson (PENG E ROBINSON, 1972) , onde $i = 1, m$:

$$\begin{aligned} \ln(\hat{\phi}_{Ai}) = & \ln\left(\frac{RT}{P\zeta(\tilde{V}-b_{Ai})}\right) + \left(\frac{b_i}{\zeta(\tilde{V}-b_{Ai})}\right) \\ & + \frac{1}{2\sqrt{2}RT} \ln\left(\frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})}\right) \left(\frac{2\sum_j z_j a_{ij}}{qb_{Ai}}\right) \\ & - \frac{a_{Ai}b_i}{b_{Ai}^2 RT} \left(\frac{\tilde{V}b_{Ai}}{\tilde{V}^2 + 2\tilde{V}b_{Ai} - b_{Ai}^2}\right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln\left(\frac{\tilde{V}+b_{Ai}(1-\sqrt{2})}{\tilde{V}+b_{Ai}(1+\sqrt{2})}\right) \end{aligned} \quad (3.3-16)$$

3.4 Equilíbrio químico (modelo de associação)

Como dito anteriormente e utilizado na formulação, tem-se um modelo de associação em que apenas uma reação química é considerada. As outras abordagens citadas no capítulo 2 utilizam ou um modelo de associação infinita ou um modelo em que cada substância é representada por três ou mais espécies. A formação de um multímero por meio de uma reação de associação



Esta reação de associação poderá ocorrer em ambas as fases, dependendo das condições de temperatura e pressão; a uma mesma temperatura deve ocorrer de maneira mais extensa na fase líquida.

Por definição, a constante de associação (reação) para uma fase genérica é:

$$K = \frac{a_{Am}}{(a_{A1})^m} \quad (3.4-2)$$

$$K = \frac{\left(\frac{\hat{f}_{Am}}{f^0} \right)}{\left(\frac{\hat{f}_{A1}}{f^0} \right)^m} \quad (3.4-3)$$

em que a_i é a atividade de i e f^0 é a fugacidade no estado padrão, que foi considerado como sendo gás ideal à temperatura do sistema e pressão igual à unidade para ambas as fases. Devido à escolha deste estado padrão pode-se afirmar que a constante de reação é a mesma nas duas fases em equilíbrio, pois é uma função apenas da temperatura.

$$K = \frac{f_{Am}}{f_{A1}^m} \quad (3.4-4)$$

A relação exata entre a energia livre de Gibbs padrão de associação e a constante de equilíbrio químico é descrita por VINAGRADOV E LINNELL (1971), em que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (3.4-5)$$

como

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.4-6)$$

portanto a constante de equilíbrio também pode ser escrita como

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.4-7)$$

em que ΔH^0 e ΔS^0 são respectivamente, entalpia e entropia de associação, sendo obtidas a partir de regressão de dados experimentais. A entalpia de associação tem um significado físico bem definido, é a entalpia de ligação das pontes de hidrogênio, cujo valor encontra-se na faixa de 10 a 40 kJ.mol⁻¹ (QMCWEB, 2001). É muito difícil estabelecer valores únicos para compostos individuais ou misturas binárias (ANDERKO, 1989). A entropia de associação funciona como um parâmetro de ajuste para obtenção das composições reais da mistura.

3.5 Resultados e discussões

Em todo desenvolvimento anterior, o fluido auto-associativo foi tratado como uma mistura do seu monômero e do multímero mais representativo. Face à impossibilidade de obtenção de dados experimentais das constantes críticas e do fator acêntrico do monômero, que são utilizados no cálculo dos parâmetros das equações de estados a_{A1} e b_{A1} , procurou-se utilizar alguma aproximação.

Uma alternativa interessante para resolver este problema é o uso de um homomorfo para representar o monômero e obter a suas constantes críticas. O

homomorfo é um composto (hipotético) considerado idêntico ao composto auto-associativo exceto pela capacidade de se auto-associar. É aproximado por um composto de peso molecular próximo ou idêntico mas incapaz de formar ligações de hidrogênio. A aproximação do homomorfo é indubitavelmente um dos passos mais importantes no procedimento. Uma das técnicas utilizadas é aproximar álcoois por metil mono éteres, como em HOFMAN E NAGATA (1986) e originalmente realizado por AMBROSE ET AL. (1976). A técnica utilizada neste trabalho foi substituir o grupo hidroxila (OH) pelo grupo metila (CH₃) nos álcoois, transformando-os em alcanos. Nos ácidos carboxílicos além da substituição anterior é necessário trocar o oxigênio da ligação dupla pelo grupo (CH₂) transformando-os em alcenos (ELLIOTT ET AL., 1990).

A implementação do cálculo inicia-se pela determinação da constante de equilíbrio químico através da minimização da função objetivo (FO) do desvio relativo entre a pressão de saturação calculada e a experimental, conforme descrita na equação (3.5-1). Por meio desse procedimento, obtêm-se valores ótimos de ΔH^0 e ΔS^0 , assumidos constantes para toda faixa de temperatura.

$$FO = \frac{\sum_j^N \left| 1 - \frac{P_{CALC}^{SAT}(T_j)}{P_{EXP}^{SAT}(T_j)} \right|}{N} \quad (3.5-1)$$

Os valores absolutos dos desvios relativos no cálculo da pressão foram calculados via.

$$err = \sum_j^N \left| 1 - \frac{P_{CALC}^{SAT}(T_j)}{P_{EXP}^{SAT}(T_j)} \right| \quad (3.5-2)$$

Nas equações (3.5-1) e (3.5-2), N é o número de pontos experimentais.

O algoritmo de minimização utilizado foi uma versão discreta do método de Rosenbrock (BAZARRA ET AL., 1993), modificado de modo a fazer com que a minimização seja canalizada, isto é, em que a região factível é limitada inferior e superiormente em cada coordenada (PESSÔA FILHO, 1998). Para o cálculo do grau de avanço da reação de associação foi utilizado o método da bissecção (PRESS ET AL., 1992) tanto para fase líquida, quanto para a fase vapor, pois apesar das constantes de associação serem iguais, os graus de avanços ξ são diferentes. A diferença entre os graus de avanço pode ser explicada pelas diferenças nos volumes das fases .

As faixas de temperatura utilizadas tem limite inferior $T = 273$ e limite superior $T_R = 0.9$, uma vez que os mecanismos de ligação das pontes de hidrogênio diminuem drasticamente perto do ponto crítico (LUCK, 1968).

O fluxograma do algoritmo (APÊNDICE B) usa como estimativa inicial a pressão calculada pela equação de Antoine, apresentada no APÊNDICE C. Nos casos onde não foi possível obter os parâmetros da equação de Antoine, foi utilizada como estimativa inicial a pressão experimental.

Os dados experimentais de pressão de vapor e volume do líquido saturado foram obtidos de SMITH E SRIVASTAVA (1986) e KNAPP et al. (1982). As propriedades críticas para os compostos associativos considerados neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.5-1:

Na Tabela 3.5-2 apresentam-se os homomorfos utilizados com suas respectivas constantes críticas e seus respectivos fatores acêntricos.

Tabela 3.5-1: Propriedades críticas e fator acêntrico dos compostos

Composto	T _c (K)	P _c (bar)	w	Ref.
Ácido acético	594,75	57,90	0,4570	2
Ácido propiônico	n.d.	n.d.	n.d.	-
Metanol	512,6	79,88	0,5612	1
Etanol	513,9	60,58	0,6423	1
1-propanol	536,8	51,04	0,6162	1
2-propanol	508,3	47,62	0,6648	1
1-butanol	563,0	44,23	0,5901	1
2-butanol	536,0	41,79	0,5743	1
2-metil-1-propanol	547,8	43,00	0,5902	1
2-metil-2-propanol	506,2	39,73	0,6130	1
2-metil-1-butanol	n.d.	n.d.	n.d.	-
3-metil-1-butanol	n.d.	n.d.	n.d.	-
Fenol	694,3	61,30	0,4454	1

1-Smith e Srivastava (1986b); 2-Knapp et al. (1982); n.d. significa que as constantes críticas não estão disponíveis nas fontes de dados de equilíbrio líquido-vapor

Tabela 3.5-2: Propriedades críticas e fator acêntrico dos homomorfos

Composto	Homomorfo	T _c (K)	P _c (bar)	w	Ref
Ácido acético	2-metil-propeno	417,91	40,00	0,1984	1
Ácido propiônico	2-metil-1-buteno	465,00	35,05	0,2424	1
Metanol	Etano	305,43	48,84	0,0990	2
Etanol	Propano	369,82	42,50	0,1520	2
1-propanol	n-butano	425,16	37,97	0,2010	2
2-propanol	iso-butano	408,13	36,48	0,1850	2
1-butanol	n-pentano	469,49	33,60	0,2540	2
2-butanol	iso-pentano	460,39	34,11	0,2220	2
2-metil-1-propanol	iso-pentano	460,39	34,11	0,2220	2
2-metil-2-propanol	neo-pentano	433,77	31,96	0,1961	1
2-metil-1-butanol	3-metil pentano	504,35	31,24	0,2740	2
3-metil-1-butanol	2-metil pentano	497,45	30,10	0,2820	2
Fenol	Tolueno	593,95	40,53	0,2600	2

1-Smith e Srivastava (1986a); 2-Knapp et al. (1982)

A partir deste ponto, os resultados obtidos por ambas as equações, Redlich-Kwong-Soave (RKS) e Peng-Robinson (PR), suas respectivas modificações para os compostos associativos (ARKS2 e APR) e os resultados do modelo de Pessoa Filho (1998) desenvolvido supondo uma associação infinita (ARKS1) são divididos em três partes. Na primeira apresentam-se os resultados obtidos para os ácidos carboxílicos (ácido acético e ácido propiônico), e na segunda, para uma série de álcoois, variando o tamanho da cadeia e a localização do grupo hidroxila e a terceira e última será para a água, em que o esquema de associação não é linear como nos álcoois.

3.5.1 Ácidos Carboxílicos

Ácidos carboxílicos são compostos associativos que têm um esquema de associação definido, pois formam apenas dímeros.

Foram utilizados dados de dois ácidos para testar a capacidade correlativa do modelo desenvolvido, ácido acético e ácido propiônico. Na Figura 3.5-1, apresentam-se os dados experimentais da pressão de saturação do ácido acético entre 293 e 533 K e as respectivas pressões calculadas pelas equações originais, pelas equações modificadas neste trabalho e pela equação modificada por Pessoa Filho (1998) que utiliza a associação infinita.

Em todas as figuras e tabelas será utilizada a nomenclatura abaixo:

- RKS → a equação original de Redlich-Kwong-Soave
- ARKS1 → modificação de RKS conforme o modelo de associação linear infinita proposto por PESSOA FILHO (1998).
- ARKS2 → modificação de RKS conforme o modelo proposto neste trabalho.
- PR → a equação original de Peng-Robinson.
- APR → modificação da equação de Peng-Robinson conforme o modelo proposto neste trabalho.

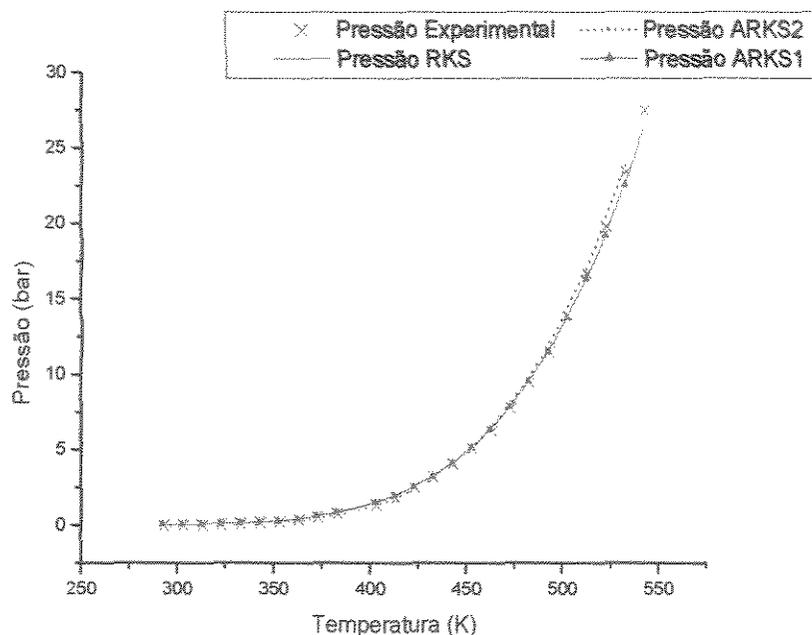


Figura 3.5-1: Gráfico da pressão de saturação do ácido acético em função da temperatura

Observa-se uma excelente correlação dos dados experimentais tanto pelo modelo proposto, quanto pelo modelo desenvolvido por PESSÔA FILHO (1998) que é baseado na associação infinita (representando a mistura de monômero-dímero que é equivalente ao modelo proposto para este caso). A pequena discrepância entre os resultados dos dois modelos deve-se a aspectos numéricos, chute inicial, a aproximação feita pelo computador ou ao fato de que, no modelo desenvolvido neste trabalho, o cálculo das raízes na equação de estado é feito de modo analítico, pois a equação continua cúbica, enquanto em PESSÔA FILHO (1998) o cálculo é feito numericamente, portanto obtendo valores de entalpia e entropia de associação diferentes. Os desvios na correlação das pressões de vapor e volume da fase líquida saturada estão apresentadas na Tabela 3.5-3 para a equação de Redlich-Kwong-Soave, enquanto na Tabela 3.5-4 para a equação de Peng-Robinson.

Tabela 3.5-3: Desvios calculados para a equação de Redlich-Kwong-Soave

Acido	$ \Delta P $ %	$ \Delta P $ %	$ \Delta P $ %	$ \Delta V $ %	$ \Delta V $ %	$ \Delta V $ %
	(RKS)	(ARKS2)	(ARKS1)	(RKS)	(ARKS2)	(ARKS1)
Acético	9,90	1,34	1,38	47,00	52,19	52,20
Propiônico	n.d.	1,07	1,11	n.d.	n.d.	n.d.

A Figura 3.5-2 é o gráfico da fração molar efetiva do monômero do ácido acético em função da temperatura calculada utilizando a modificação da equação de Redlich-Kwong-Soave. Pode-se observar que com o aumento da temperatura o efeito da associação diminui, ocasionando um aumento da fração molar efetiva do monômero do ácido acético. O aumento da temperatura é uma tensão térmica e para manter o equilíbrio esta tensão deve ser diminuída com a absorção de calor pelo rompimento das pontes de hidrogênio (VINOGRADOV E LINNELL, 1971), tornando a reação de associação exotérmica. Também é verificado que ao aproximar do limite de $T_r = 0.9$ a diminuição na formação do multímero é mais acentuada, embora não seja possível afirmar que associação pode ser desprezada (LUCK, 1968). A Figura 3.5-3 é o gráfico da derivada da fração molar efetiva do monômero do ácido acético em função da temperatura calculada utilizando a modificação da equação de Redlich-Kwong-Soave. A forma crescente da curva confirma a tendência do deslocamento da reação para a formação de monômero.

Tabela 3.5-4: Desvios calculados pela equação de peng-robinson e sua modificação

Acido	$ \Delta P $ %	$ \Delta P $ %	$ \Delta V $ %	$ \Delta V $ %
	(PR)	(APR)	(PR)	(APR)
Acético	7,34	0,91	30,06	32,49

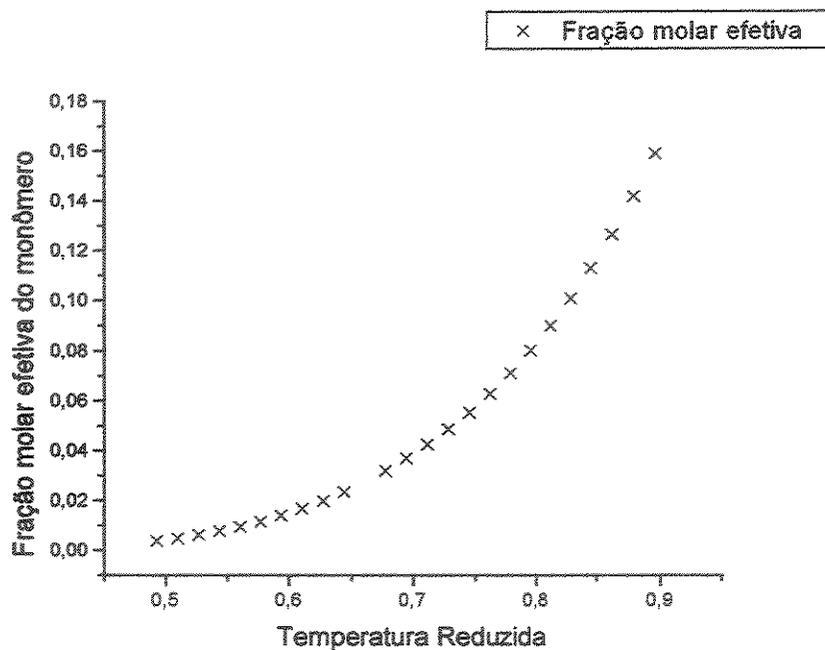


Figura 3.5-2: Gráfico da fração molar efetiva do monômero do ácido acético em função da temperatura reduzida

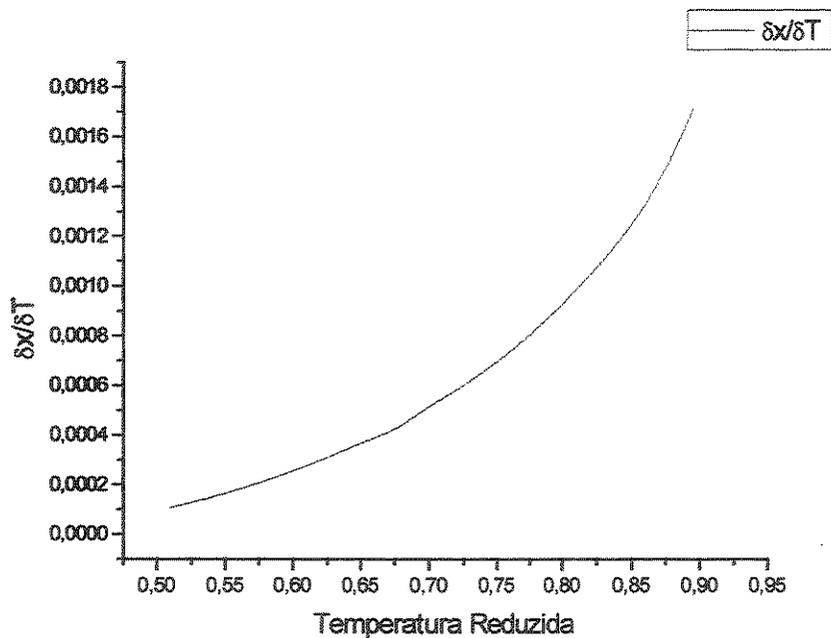


Figura 3.5-3: Gráfico da derivada da fração molar efetiva do monômero do ácido acético em função da temperatura reduzida

A Figura 3.5-4 é o gráfico da pressão de saturação do ácido acético, escala logarítmica, em função do inverso da temperatura conforme os cálculos realizados pelo modelo proposto. Observa-se uma relação linear entre o logaritmo da pressão e o inverso da temperatura reduzida, que está de acordo com os dados experimentais. A Figura 3.5-5 apresenta o gráfico da pressão de saturação do ácido acético como função do inverso da temperatura utilizando a equação de Peng-Robinson. De maneira análoga ao observado na equação de Redlich-Kwong-Soave, a modificação melhorou bastante a correlação dos dados experimentais, principalmente em baixas temperaturas, nas quais o efeito da associação é mais pronunciado.

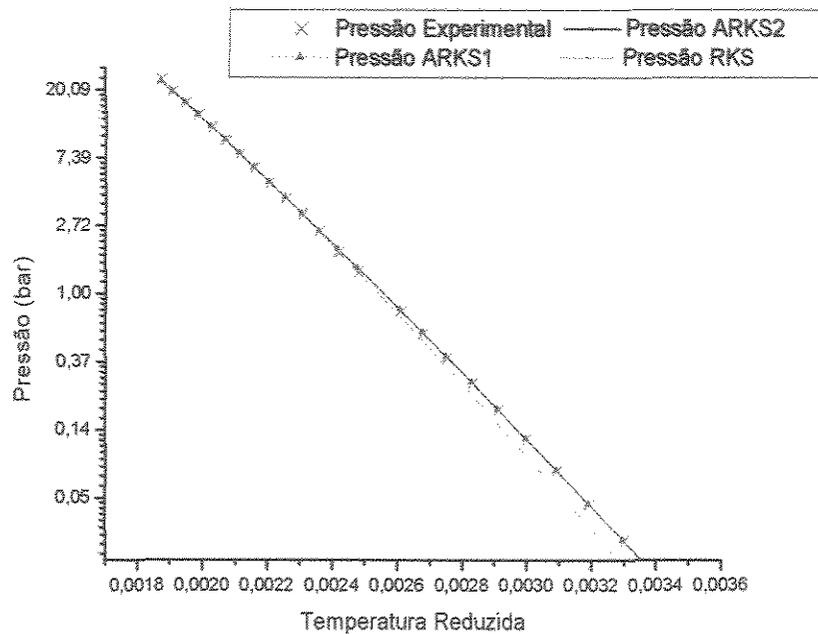


Figura 3.5-4: Gráfico da pressão de saturação do ácido acético em função do inverso da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave e suas modificações

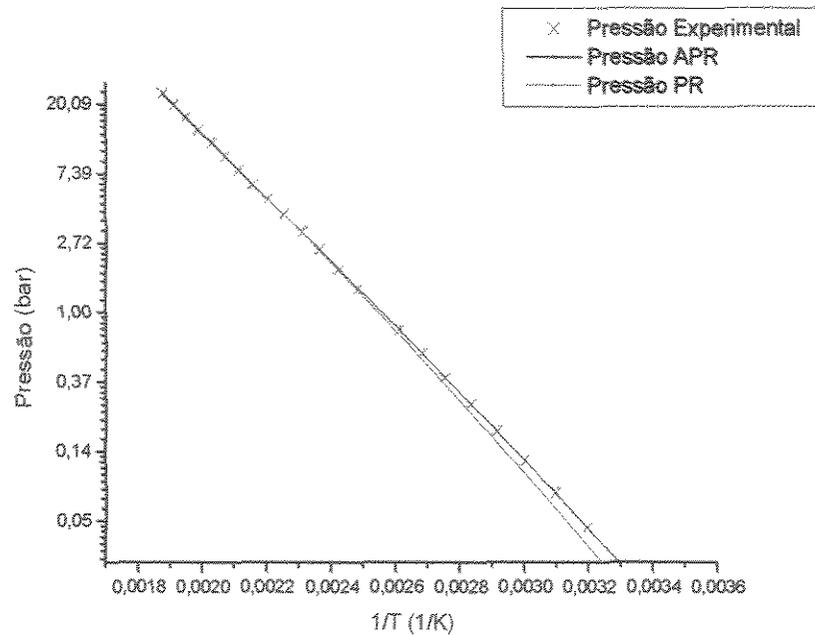


Figura 3.5-5: Gráfico da pressão de saturação do ácido acético em função do inverso da temperatura utilizando a equação de Peng-Ronbinson e sua modificação.

Na Figura 3.5-6 tem-se o volume molar macroscópico do líquido do ácido acético calculado pelo modelo proposto em função da temperatura. Verifica-se que a modificação introduzida na equação de Redlich-Kwong-Soave não foi suficiente para diminuir o desvio no cálculo do volume molar macroscópico da fase líquida. O modelo proposto tem um desvio superior ao da equação de estado sem associação, porém este desvio encontra-se distribuído uniformemente ao longo da toda faixa de temperatura, de maneira análoga ao desvio na pressão de vapor.

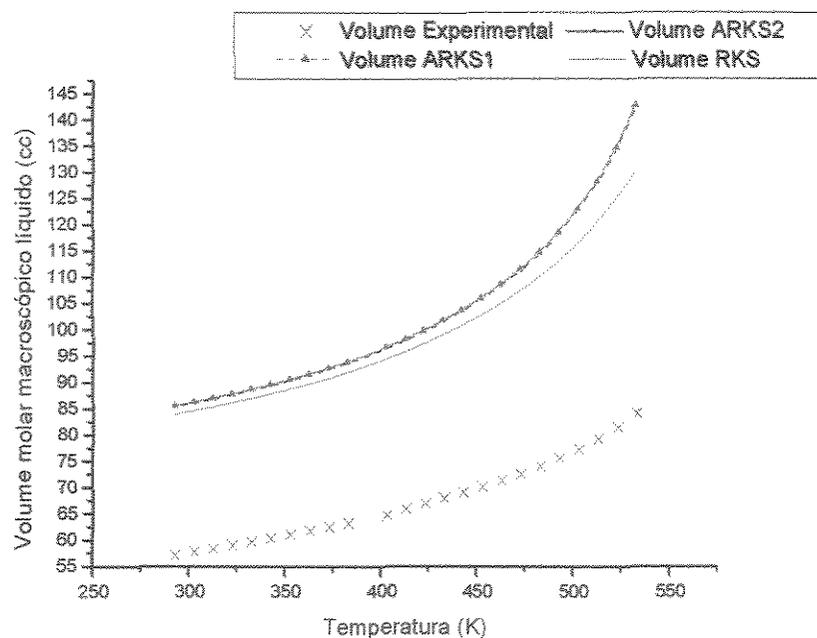


Figura 3.5-6: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado do ácido acético em função da temperatura

Na Figura 3.5-7 é apresentado o gráfico da diferença entre a pressão de saturação experimental do ácido acético e os valores calculados pelo modelo proposto e pela equação original. É observado que o erro no cálculo pela equação de estado modificada neste trabalho está distribuído uniformemente ao longo da faixa de temperatura, enquanto na equação original os maiores desvios concentram-se em baixas temperaturas e diminuem para temperaturas próximas de $T_R = 0,70$. Este comportamento é devido ao ajuste do valor do fator acêntrico, que é feito de modo que a pressão de saturação seja igual pressão experimental neste ponto:

$$w = -\log_{10} (p_{vp,R})|_{T_R=0,70} - 1 \tag{3.5-3}$$

em que

$$P_{vp,R} \equiv \frac{P_{vp}(T_R = 0,70)}{P_C} \quad (3.5-4)$$

é a pressão de saturação na temperatura reduzida de 0,70.

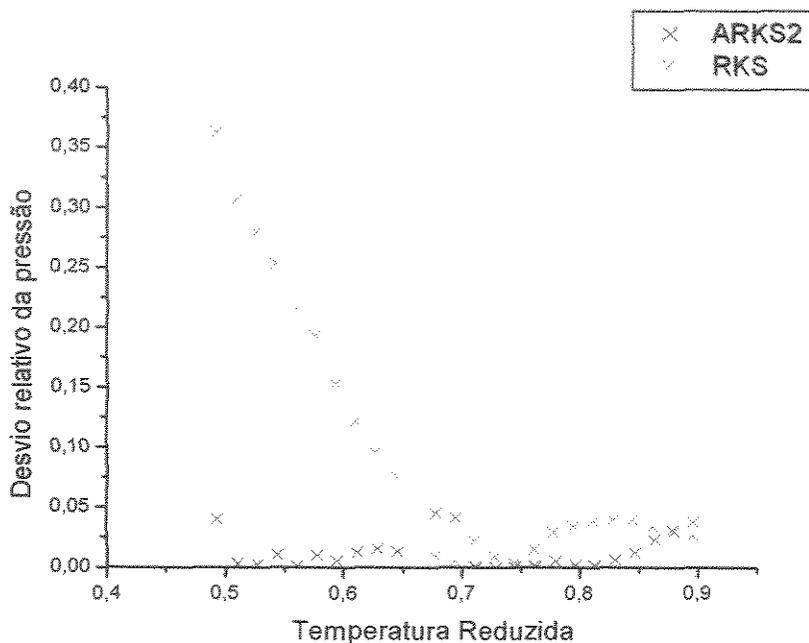


Figura 3.5-7: Gráfico do erro no cálculo da pressão de saturação do ácido acético em função da temperatura reduzida

Os valores de entalpia e entropia padrão de associação são apresentadas na Tabela 3.5-5 para ambas as equações. Os valores para a entalpia padrão estão próximos aos obtidos por GMEHLING ET AL. (1982), demonstrando a validade dos modelos.

Tabela 3.5-5: Valores de entalpia e entropia padrão de associação

Acido	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	$-\Delta H^0$
	ARKS2	ARKS2	ARKS1	ARKS1	(APR)	(APR)	GMEHLING ET AL. (1982)
Acético	8,353	20,374	8,352	20,373	8,531	21,902	6,290
Propiônico	9,626	25,494	9,592	25,404	n.c.	n.c.	6,588

Valores de entalpia em (kcal/mol) e entropia em (cal/mol.K); n.c. significa não calculado

3.5.2 Álcoois

Foram utilizados para a avaliação do modelo dez álcoois e o fenol. Inicialmente, escolheram-se os homomorfos utilizados para os álcoois e o fenol. Notou-se que a diferença entre os valores de temperatura e pressão críticas do homomorfo e do álcool diminui com o aumento do número de átomos de carbono. Esta observação está em concordância com as conclusões de PESSÔA FILHO (1998) que observou que com o aumento do número de carbono nas moléculas dos álcoois a relação entre o parâmetro energético do homomorfo e do álcool $a_{c,hom}/a_{c,alc}$ aproxima-se da unidade e esta mesma relação para o parâmetro de volume b_{hom}/b_{alc} é em torno da unidade para todos os álcoois estudados, podendo-se prever que o efeito da auto-associação será maior em álcoois mais leves. Isto se deve ao fato de que o aumento da cadeia carbônica, nos álcoois, diminui a polaridade e conseqüentemente a força de atração da molécula.

O número (m) de monômeros presentes no multímero mais representativo (tamanho da cadeia do multímero) foi obtido após várias corridas, testando diferentes valores para m , até ser encontrado o menor desvio para a pressão de saturação, considerando que m deve ser um número inteiro, de acordo com hipótese 1. Na Tabela 35-6 apresenta os valores de m para cada álcool e para o fenol. No cálculo para a equação de Peng-Robinson foram utilizados os mesmos valores encontrados para a equação de Redlich-Kwong-Soave.

Na tabela 3.5-7 são apresentados os desvios da pressão e do volume macroscópico para toda a faixa de temperatura, de $T = 273$ até $T_R = 0,90$, para a equação de Redlich-Kwong-Soave, podendo observar que de modo geral, quando comparadas as equações originais, a modificação resultou em melhorias significativas na correlação dos dados experimentais de pressão de vapor e predição do volume do líquido saturado. O mesmo pode ser observado, na Tabela 3.5-9, para a modificação da equação de Peng-Robinson.

Tabela 3.5-6: Tamanho da cadeia

Substância	m
Metanol	3
Etanol	4
1-propanol	4
2-propanol	3
1-butanol	3
2-butanol	3
2-metil-1-propanol	4
2-metil-2-propanol	4
2-metil-1-butanol	3
3-metil-1-butanol	3
Fenol	2

Na tabela 3.5-8 encontram-se valores da entalpia (kcal/mol) e entropia (cal/mol.K) padrão de associação. Os valores de entalpia de associação estão dentro da faixa prevista por QMCWEB (2001), sendo levemente superiores aos obtidos por PESSÔA FILHO (1998). Para a equação de Peng-Robinson os resultados são similares e estão apresentados na Tabela 3.5-10.

Tabela 3.5-7: Desvios relativos dos álcoois e fenol para equação de Redlich-Kwong-Soave

Substância	$ \Delta P $ %	$ \Delta P $ %	$ \Delta P $ %	$ \Delta V $ %	$ \Delta V $ %	$ \Delta V $ %
	RKS	ARKS1	ARKS2	RKS	ARKS1	ARKS2
Metanol	4,80	2,02	1,47	34,07	5,39	28,10
Etanol	2,19	2,68	3,05	22,07	4,40	9,50
1-propanol	5,34	4,05	5,15	17,19	3,97	7,41
2-propanol	4,48	3,84	5,08	18,51	3,98	9,52
1-butanol	10,16	4,90	6,81	14,76	3,36	10,34
2-butanol	13,50	5,33	7,44	16,70	3,45	6,67
2-metil-1-propanol	6,70	4,45	4,91	14,75	3,61	4,74
2-metil-2-propanol	6,37	2,82	3,61	14,23	3,06	3,90
2-metil-1-butanol	n.d.	1,62	2,57	n.d.	4,14	13,99
3-metil-1-butanol	n.d.	2,49	4,27	n.d.	4,08	10,95
Fenol	4,11	1,04	1,32	0,97	12,00	24,54

Na Figura 3.5-8 apresenta-se a pressão de saturação do etanol, em escala logarítmica, em função do inverso da temperatura. Verifica-se que o modelo proposto correlaciona bem a pressão de saturação em baixas temperaturas, exatamente na situação em que a equação de estado de Redlich-Kwong-Soave é deficiente. O seu comportamento volumétrico está descrito na Figura 3.5-9 em que se observa uma mudança na forma da curva, análoga à encontrada por PESSÔA FILHO (1998), porém com menor discrepância em relação à equação original mesmo sem incluir o desvio do volume na função objetivo.

Tabela 3.5-8: Valores de entalpia e entropia de associação dos álcoois

Substância	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	Faixa Temperatura
	ARKS1	ARKS1	ARKS2	ARKS2	
Metanol	5,369	21,542	8,428	25,92	280 – 459
Etanol	5,288	22,424	7,485	26,550	279 – 455
1-propanol	5,051	22,291	6,765	25,038	280 – 475
2-propanol	5,031	22,792	7,541	27,126	279 – 452
1-butanol	4,753	21,7063	7,068	25,226	295 – 497
2-butanol	4,555	22,149	6,709	25,720	281 – 481
2-metil-1-propanol	4,702	21,896	6,240	24,292	300 – 491
2-metil-2-propanol	4,496	22,370	5,707	24,196	304 – 443
2-metil-1-butanol	5,075	23,264	8,433	29,637	279 – 402
3-metil-1-butanol	5,223	26,240	7,758	28,177	283 – 423
Fenol	3,802	19,697	7,721	25,000	345 – 456

Valores de entalpia em (kcal/mol) e entropia em (cal/mol.K)

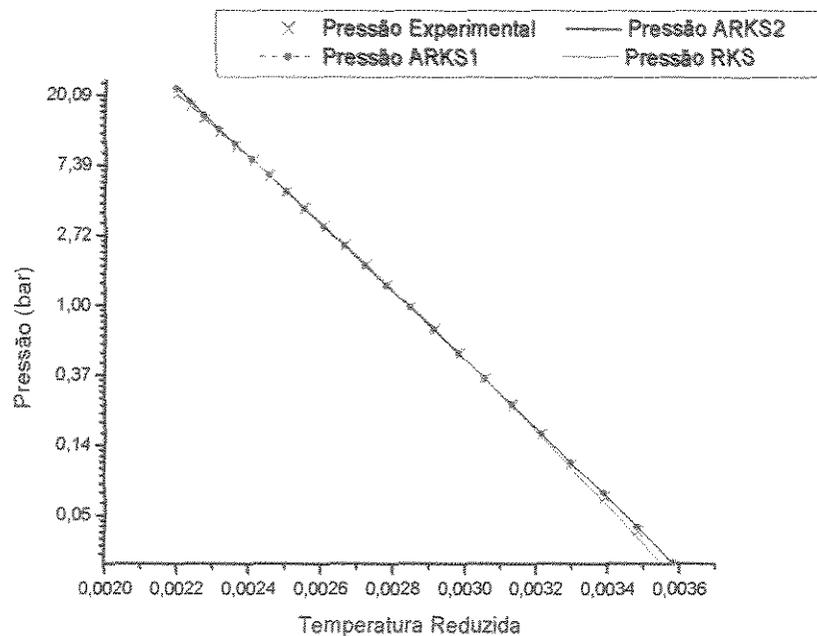


Figura 3.5-8: Gráfico da pressão de saturação do etanol em função do inverso da temperatura

Tabela 3.5-9: Desvios relativos dos álcoois e fenol para equação de Peng-Robinson

Substância	$ \Delta P $ % PR	$ \Delta P $ % APR	$ \Delta V $ % PR	$ \Delta V $ % APR
Metanol	2,46	1,17	19,22	11,60
Etanol	2,28	3,59	8,08	4,71
1-propanol	11,38	4,63	3,08	4,39
2-propanol	8,72	5,66	4,93	4,30
1-butanol	15,30	7,10	1,43	3,83
2-butanol	20,27	6,84	2,85	4,90
2-metil-2-propanol	8,57	3,87	1,06	9,60
Fenol	2,80	1,42	9,75	9,93

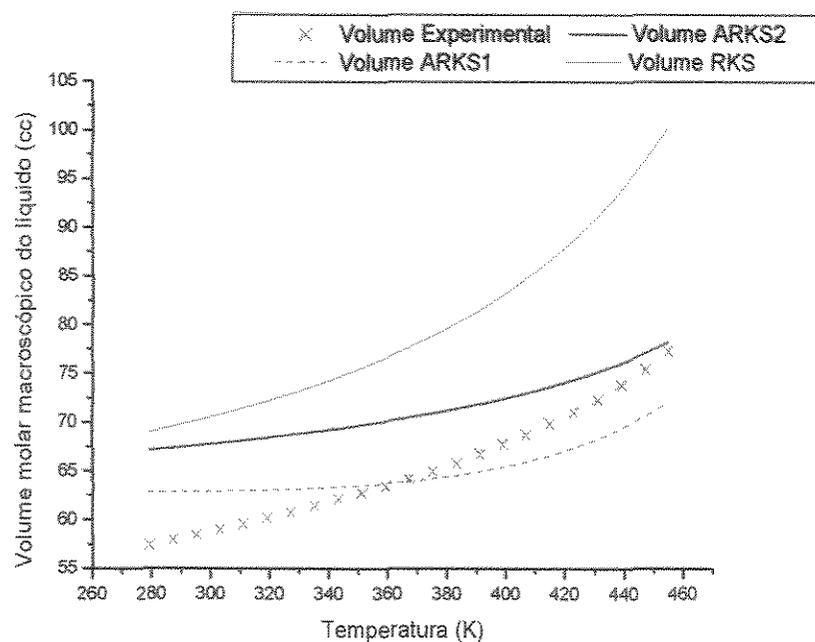


Figura 3.5-9: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado do etanol em função da temperatura

Tabela 3.5-10: Valores de entalpia e entropia de associação dos álcoois

Substância	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$	Faixa Temperatura
	APR	APR	
Metanol	8,388	26,533	280 – 459
Etanol	7,125	25,868	279 – 455
1-propanol	6,901	25,906	280 – 475
2-propanol	7,551	27,596	279 – 452
1-butanol	7,196	26,031	295 – 497
2-butanol	7,017	27,027	281 – 481
2-metil-2-propanol	5,735	24,722	304 – 443
Fenol	8,121	26,377	345 – 456

Valores de entalpia em (kcal/mol) e entropia em (cal/mol.K)

A Tabela 3.5-11 apresenta uma comparação dos resultados obtidos pelas equações de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson originais para o metanol e o etanol. Observa-se que, em relação à correlação dos dados de pressão de saturação, os resultados são similares. Porém na predição do volume do líquido saturado os resultados obtidos pela equação de Peng-Robinson são superiores, devido a uma dependência mais adequada do termo atrativo no parâmetro de volume. O mesmo pode ser observado na Figura 3.5-10 que apresenta o gráfico do volume molar do líquido saturado do 1-propanol calculado pelas duas equações originais em função da temperatura reduzida, enquanto na Figura 3.5-11 utiliza as equações modificadas.

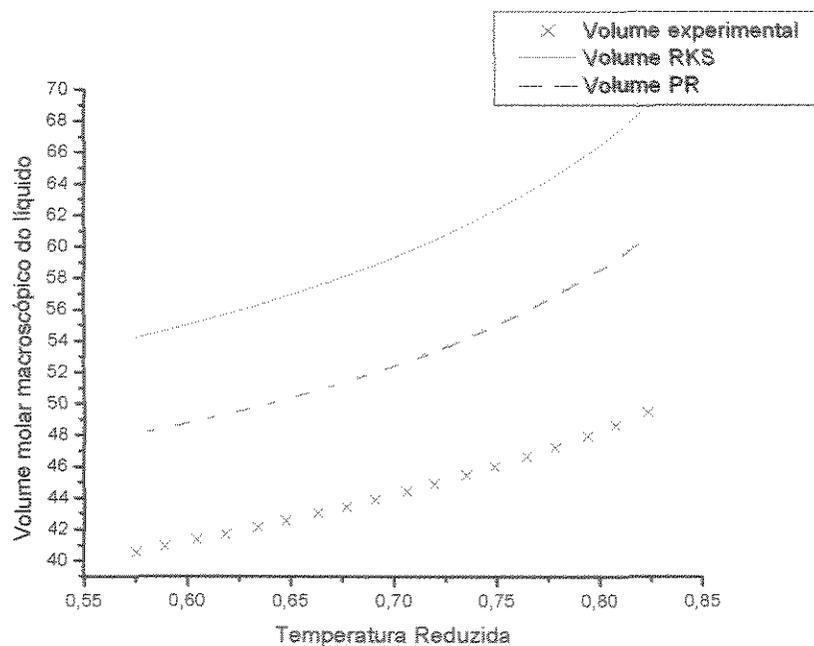


Figura 3.5-10: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado de metanol como função da temperatura reduzida utilizando as equações originais.

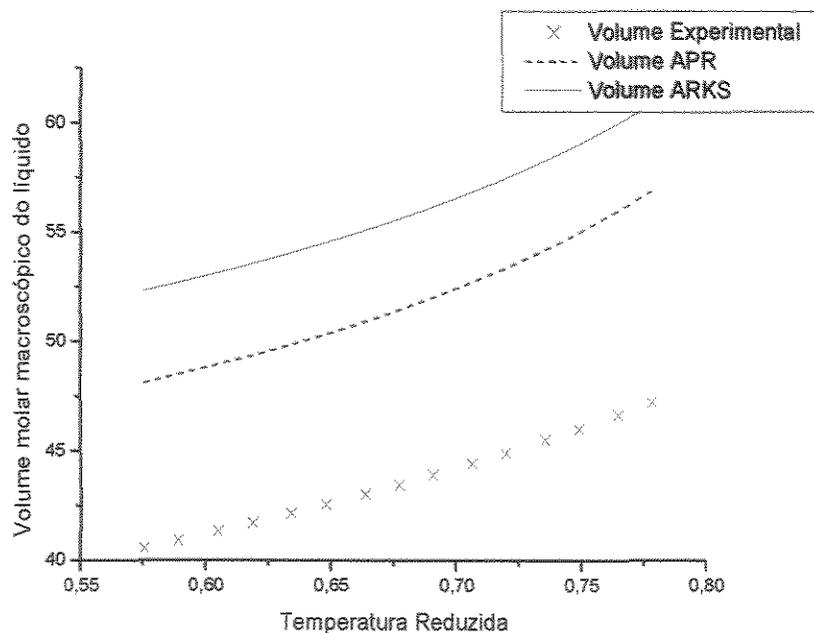


Figura 3.5-11: Gráfico do Volume molar macroscópico do líquido saturado de metanol como função da temperatura reduzida utilizando as equações modificadas.

Na Figura 3.5-12 encontra-se o gráfico da fração de monômero do etanol em função da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave. Observa-se um aumento da quantidade de monômero com o aumento da temperatura, conforme esperado, pois a associação é mais pronunciada em temperaturas mais baixas.

Tabela 3.5-11: Desvios relativos do metanol e do etanol para as equações de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson.

Substância	$ \Delta P $ % PR	$ \Delta P $ % RKS	$ \Delta V $ % PR	$ \Delta V $ % RKS
Metanol	2,46	4,80	19,22	34,07
Etanol	2,28	2,19	8,08	22,07

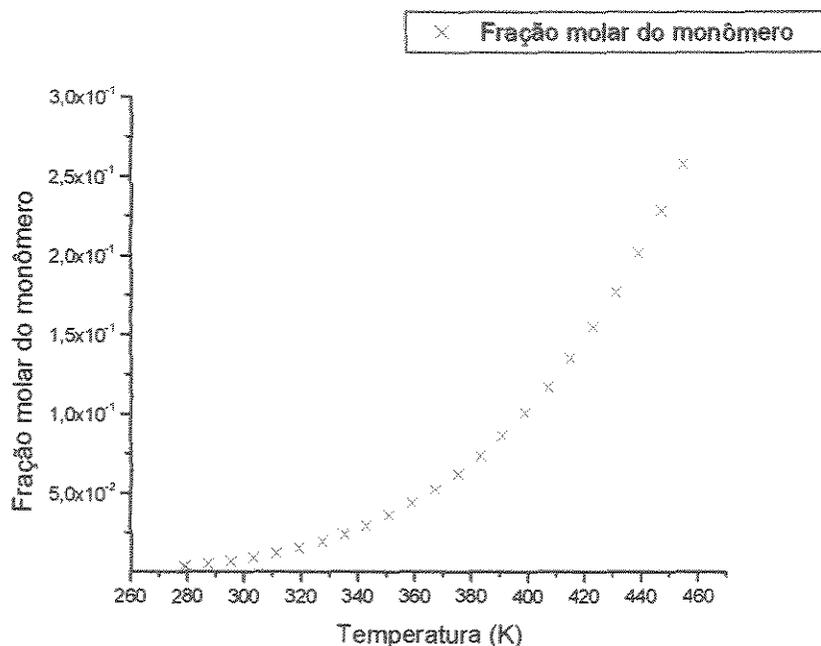


Figura 3.5-12: Gráfico da fração molar efetiva do monômero de etanol em função da temperatura

Na Figura 3.5-13 apresentam-se frações molares dos monômeros dos álcoois primários etanol, 1-propanol e 1-butanol em função da temperatura reduzida calculada pela equação de Redlich-Kwong-Soave modificada pelo modelo proposto. Verifica-se o aumento da concentração de monômero na medida

que aumenta a cadeia carbônica, diminuindo o efeito da associação, devido à diminuição na densidade de cargas e conseqüentemente polaridade, ocasionada pelo aumento da cadeia.

Na Figura 3.5-14 é apresentado o gráfico da fração molar macroscópica de monômero do 1-butanol e do 2-butanol em função da temperatura reduzida utilizando a modificação proposta da equação de Peng-Robinson. Pode-se observar que em uma dada temperatura reduzida o 2-butanol possui mais moléculas na forma monomérica do que o 1-butanol. Isto também pode ser explicada pela diferença de polaridade das moléculas. O 1-butanol possui uma maior constante dielétrica (DOS SANTOS, 2001), quando comparado ao 2-butanol, evidenciando um caráter mais polar.

Analogamente aos ácidos carboxílicos, os erros calculados pelo modelo proposto estão distribuídos de maneira uniforme ao longo da faixa de temperatura, enquanto para a equação original o erro é muito maior em baixas temperaturas, conforme pode ser visto na Figura 3.5-15 que é o gráfico dos desvios calculados para o metanol das pressões de saturação calculadas a partir da equação de Redlich-Kwong-Soave original e da equação modificada em função da temperatura.

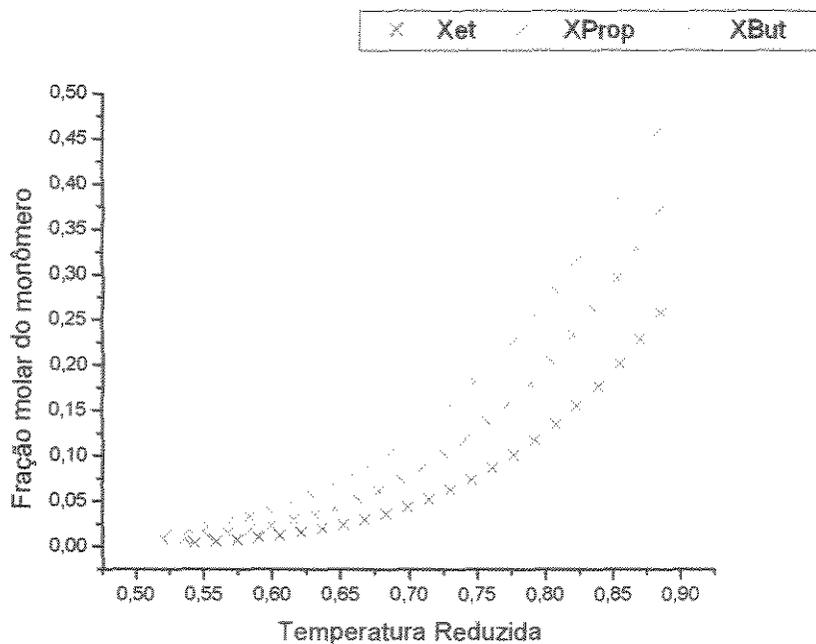


Figura 3.5-13: Gráfico da fração molar efetiva dos monômeros do etanol, 1-propanol e 1-butanol em função da temperatura reduzida.

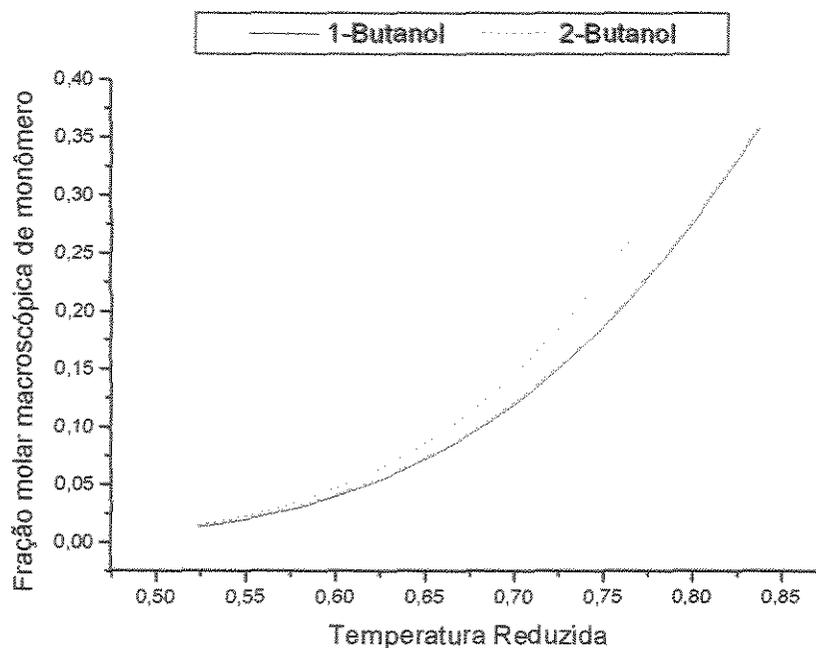


Figura 3.5-14: Gráfico da fração molar efetiva dos monômeros do 1-butanol e 2-butanol em função da temperatura reduzida

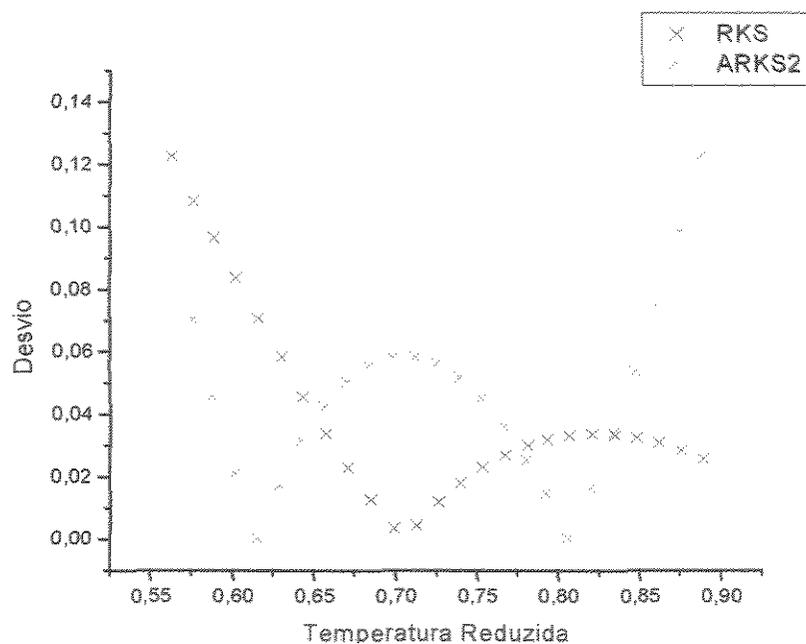


Figura 3.5-15: Gráfico dos desvios no cálculo da pressão de saturação do 1-propanol em função da temperatura reduzida

3.5.3 Água

Entre todos os compostos auto-associativos, a água é aquela que a auto-associação é mais pronunciada. Por exemplo, propriedades como a entalpia de ebulição, tensão superficial e temperatura de fusão têm valores incompatíveis com a sua massa e seu momento polar. O efeito das pontes de hidrogênio sobre os pontos de fusão e ebulição pode ser visto na Figura 3.5-16 (VINOGRADOV E LINELL, 1971), na qual o ponto de fusão esperado para água, caso não existisse pontes de hidrogênio, é mais de 100°C inferior. A auto-associação da água não ocorre em cadeias lineares como nos álcoois e ácidos carboxílicos, mas sim em redes tridimensionais com um arranjo quase tetraédrico, devido à presença simultânea de dois sítios doadores e dois sítios receptores de elétrons na mesma molécula (VINOGRADOV E LINELL, 1971).

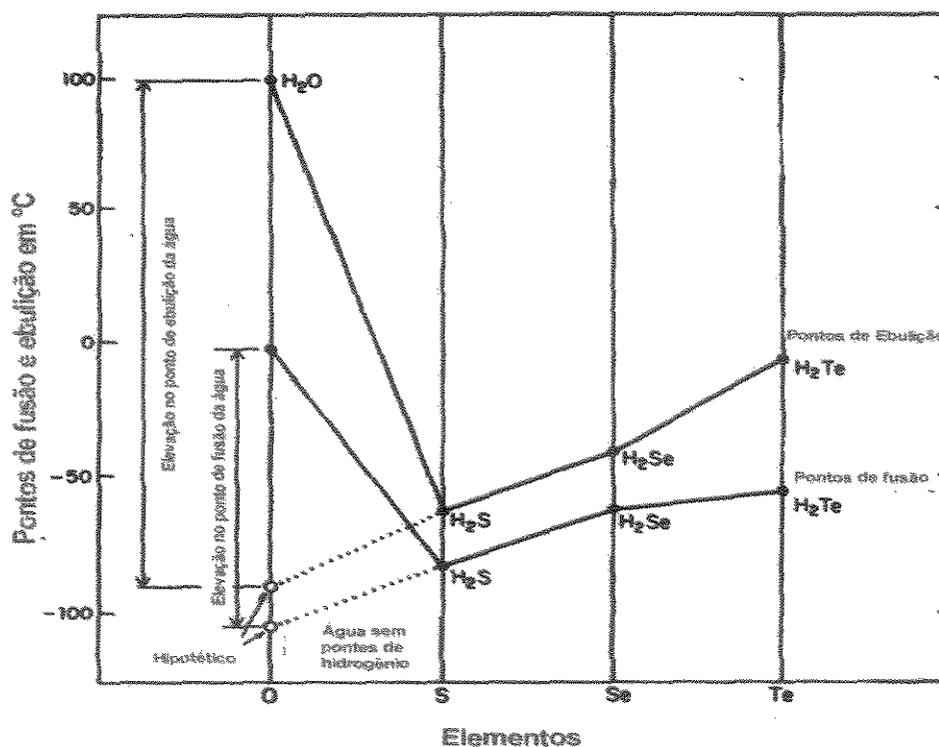


Figura 3.5-16: Gráfico do efeito das pontes de hidrogênio nos pontos de fusão e ebulição.

Devido a esse arranjo, não é possível utilizar a aproximação de homomorfo, usada para os álcoois e nem tampouco utilizar a abordagem de associação infinita na descrição da associação, a principal restrição está na simplificação na obtenção dos parâmetros do multímero (equações (3.2-14) e (3.2-15)). A solução encontrada foi obter os valores de fator acêntrico, temperatura e pressão críticas do monômero a partir da regressão de dados experimentais, com o mesmo algoritmo utilizado para o ajuste da entalpia e entropia padrão de associação.

Os valores ótimos encontrados para as constantes críticas e para o fator acêntrico, bem como os limites, inferior (LI) e superior (LS) utilizados na regressão estão descritos na Tabela 3.5-12, e são próximos aos encontrados por PESSÔA FILHO (1998) (Tabela 3.5-13) que utilizou a teoria da perturbação, sendo que foi utilizado como limite superior o correspondente às propriedades da água e como limite inferior ao metano.

Tabela 3.5-12: Valor ótimo das propriedades críticas e fator acêntrico para o monômero da água

Parâmetro	Valor	Valor	LI	Ref.	LS	Ref.
	RKS	PR				
Temperatura Crítica (K)	511,75	547,26	190,4	1	647,27	2
Pressão Crítica (bar)	190,45	200,14	46,0	1	221,14	2
Fator Acêntrico	0,2587	0,2156	0,011	1	0,3440	2

1-Reid e Prausnitz (1973); 2-Vargaftik (1975)

Tabela 3.5-13: Valor ótimo das propriedades críticas e fator acêntrico para o monômero da água encontrados por PESSÔA FILHO (1998)

Parâmetro	Teoria da Perturbação da cadeia
Temperatura Crítica (K)	418,86
Pressão Crítica (bar)	197,64
Fator Acêntrico	-0,09766
β	0,04680
ε (kcal/mol)	3,6282

Na Figura 3.5-17 encontra-se o gráfico da pressão de saturação da água em função da temperatura utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave e a modificada pelo modelo proposto, enquanto na Figura 3.5-18 utilizando as equações de Peng-Robinson e a modificação proposta. Pode-se observar, em ambas as equações, que a modificação proposta apresentou uma melhor correlação com os dados experimentais ao longo de toda faixa de temperatura. Na Figura 3.5-19, apresenta os desvios em função da temperatura reduzida, verifica-se que na equação original existem grandes desvios em baixas temperaturas, análogo aos álcoois e ácidos carboxílicos.

O comportamento volumétrico da água também foi bem representado com a modificação, podendo ser observado nas Figuras 3.5-20 e 3.5-21. Na Figura 3.5-20 é apresentado o volume molar experimental da água líquida saturada e os volumes molares macroscópicos calculados pelas equações e suas respectivas modificações. Pode-se observar que, analogamente aos álcoois, a equação de Peng-Robinson apresentou melhores resultados quando comparados com os resultados obtidos pela equação de Redlich-Kwong-Soave.

A Figura 3.5-21 é o gráfico dos desvios do volume molar macroscópico calculados para a água pelas equações de Redlich-Kwong-Soave original e modificada em função da temperatura. Pode-se observar que os desvios são menores e praticamente constante em toda faixa, isso ocorre sem que o desvio do volume faça parte da função objetivo.

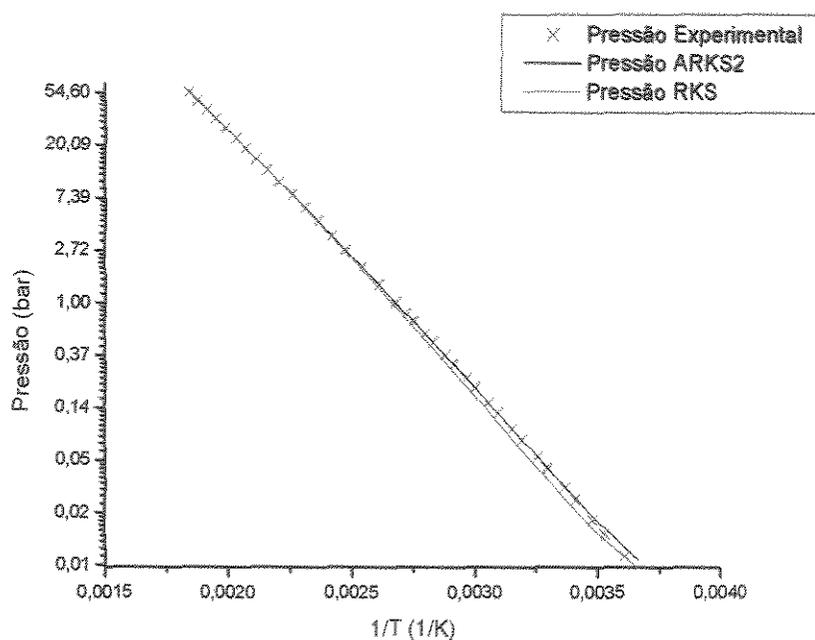


Figura 3.5-17. Gráfico da pressão da água em função do inverso da temperatura para as equações de Redlich-Kwong-Soave e a sua modificação.

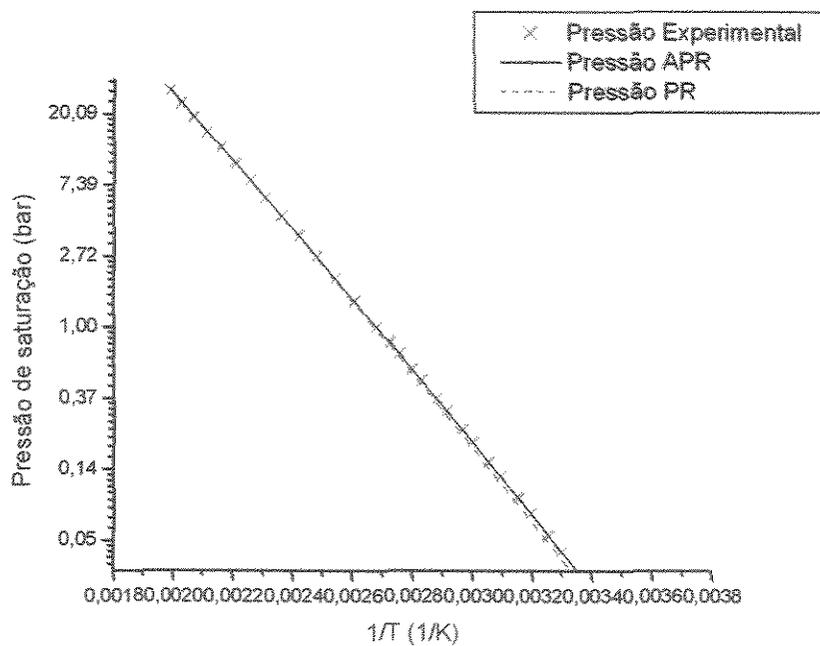


Figura 3.5-18. Gráfico da pressão da água em função do inverso da temperatura para as equações de Peng-Robinson e a sua modificação.

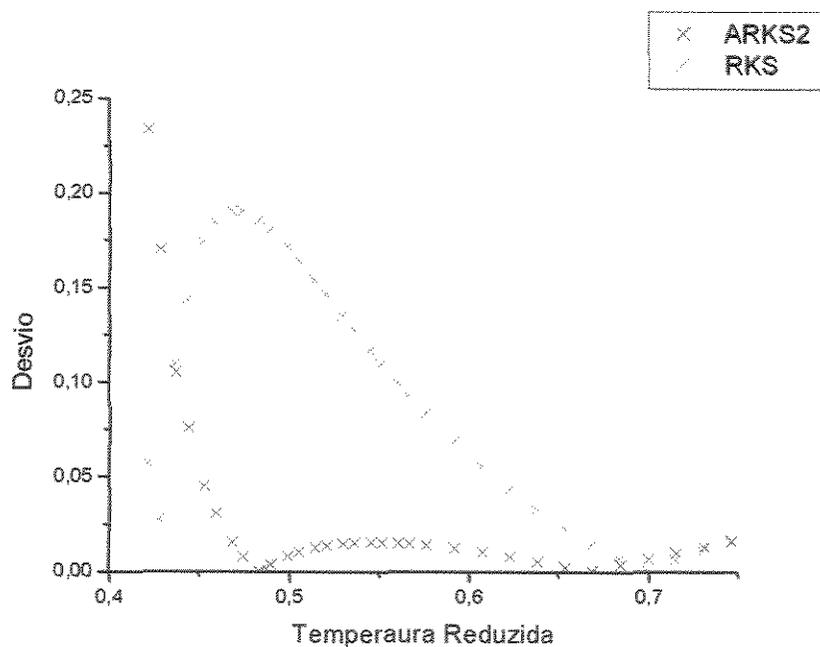


Figura 3.5-19: Gráfico do erro no cálculo da pressão de saturação da água em função da temperatura reduzida.

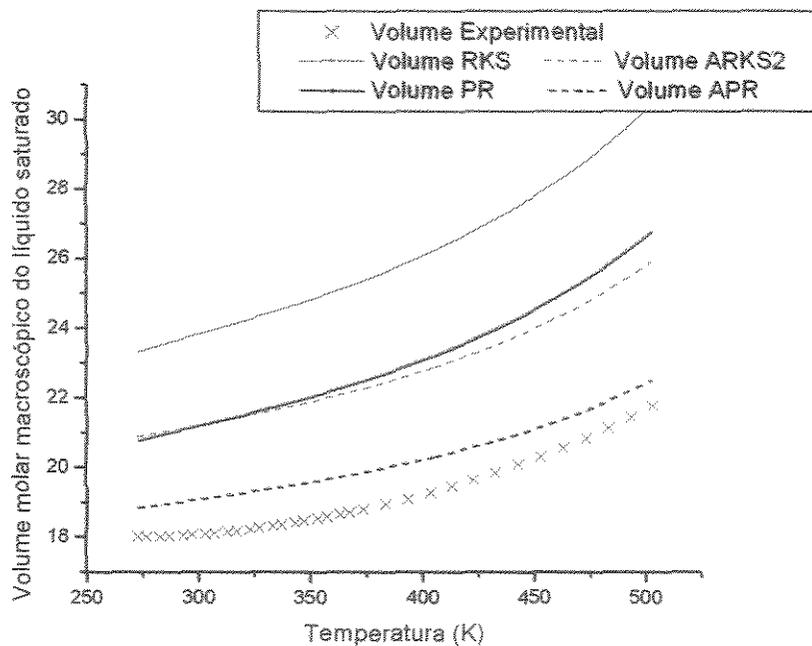


Figura 3.5-20: Gráfico do volume molar experimental da água líquida e dos volumes molares macroscópicos calculados pelas equações e suas respectivas modificações em função da temperatura

A Figura 3.5-22 apresenta o gráfico da fração molar macroscópica do monômero em função da temperatura calculado pela equação Redlich-Kwong-Soave modificada. Observa-se o aumento da fração molar do monômero com o aumento da temperatura, o que já era esperado, devido ao caráter exotérmico da reação de associação, de maneira análoga aos álcoois e ácidos carboxílicos.

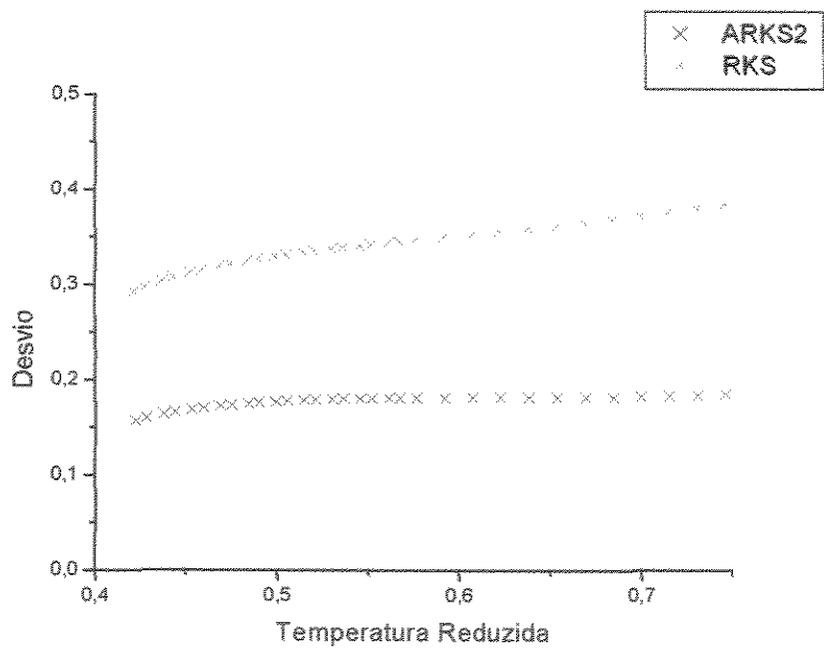


Figura 3.5-21: Gráfico do desvio no cálculo do volume molar macroscópico do líquido saturado de água em função da temperatura reduzida.

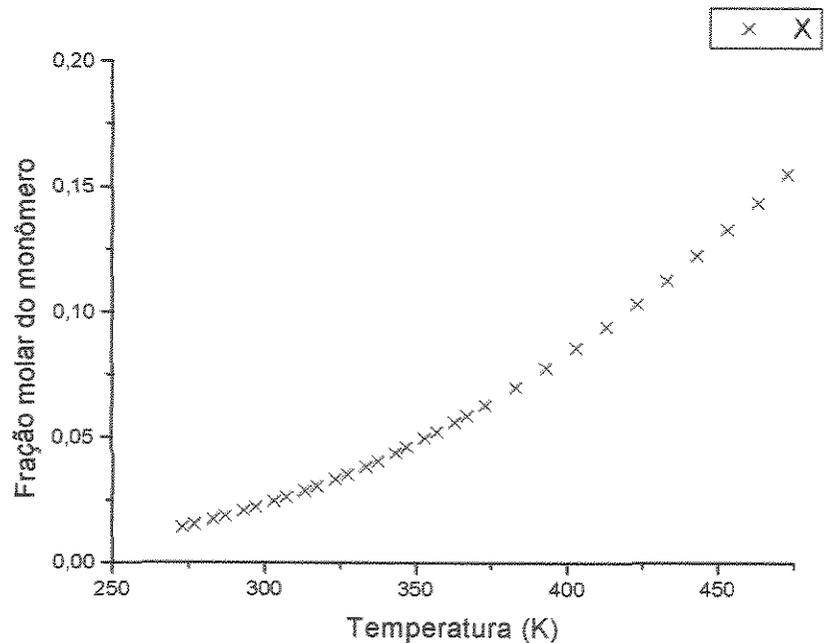


Figura 3.5-22: Gráfico da fração molar do monômero da água em função da temperatura.

Na Tabela 3.5-14 encontram-se os valores dos desvios na pressão e no volume, o número de monômeros presentes no multímero mais representativo e valores obtidos de entalpia e entropia padrão de associação. Os desvios encontrados no cálculo com a equação de Redlich-Kwong-Soave original foram 8,73% e 34,71% em comparação aos valores de 2,85% e 17,96% encontrados pela equação modificada para pressão de saturação e volume molar de líquido saturado, respectivamente. Os desvios encontrados para a equação de Peng-Robinson original foram 5,69% e 19,06% para pressão de saturação e volume molar de líquido saturado, respectivamente, maiores, quando comparados com os obtidos pela modificação. Pode-se concluir que, de maneira geral, a modificação proposta fornece resultados satisfatórios para a água para ambas as equações e que realmente a dependência quadrática, em relação ao parâmetro de co-volume, no termo atrativo da equação de Peng-Robinson melhora a predição do volume molar macroscópico do líquido saturado.

Tabela 3.5-14: Valores dos parâmetros e erros obtidos para água pelas equações ARKS2 e APR

Parâmetro	Valor	
	ARKS2	APR
Entalpia de Associação (Kcal/mol)	5,534	5,401
Entropia de Associação (cal/mol.K)	21,113	21,441
M	2	2
Desvio na Pressão (%)	2,857	3,836
Desvio no Volume (%)	17,964	5,079

3.6 Conclusões

O desenvolvimento demonstrou que a utilização da abordagem química, considerando apenas uma reação química, na incorporação do efeito das ligações de hidrogênio nas equações de estado é possível, não trás nenhum aumento nos graus de liberdade aos sistemas formados por fluidos auto-associativos e pode ser realizado em qualquer equação de estado tipo Van der Waals.

A aplicação de ambas as equações modificadas na correlação de dados de pressão de saturação para os compostos estudados (10 álcoois, 2 ácidos carboxílicos, fenol e água) mostrou uma melhora em relação aos modelos originais. Em relação à previsão do volume molar do líquido, os modelos também tiveram, na maioria dos casos, uma melhora significativa.

De maneira geral, a equação de Peng-Robinson obteve melhores resultados do que a de Redlich-Kwong-Soave, devido ao maior grau de dependência do parâmetro de volume no termo atrativo.

A aproximação pelo homomorfo, análogo a PESSOA FILHO (1998), foi eficiente para álcoois, fenol e ácidos carboxílicos. Para a água, devido ao arranjo quase tetraédrico, não foi possível utilizá-la, sendo necessário ajustar os valores da pressão crítica, da temperatura crítica e do fator acêntrico através da minimização do desvio da pressão saturação.

Finalmente, foi verificado que a diminuição da polaridade, seja pelo aumento da cadeia, seja pela modificação da posição do grupamento hidroxila na mesma, diminui o efeito da associação.

4. Modelagem da associação II (misturas com inertes)

Continuando o desenvolvimento do modelo proposto neste capítulo, estudar-se-ão misturas entre uma substância auto-associativa e um composto inerte. Inertes são compostos que não têm nem capacidade de auto-associar, nem de solvatar (associação cruzada). São utilizados os mesmos conceitos, nomenclaturas e ordem de desenvolvimento do capítulo anterior, com as devidas modificações.

4.1 Hipóteses e conceitos fundamentais

A hipótese 1, feita no capítulo anterior, é mantida, pois a abordagem química continuará a ser utilizada.

- O potencial químico macroscópico do composto auto-associativo em uma mistura é igual ao potencial químico do monômero na mesma mistura (PRIGOGINE E DEFAY, 1954):

$$\tilde{\mu}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right) = \mu_{A1} \quad (4.1-1)$$

A adoção da abordagem química também não acrescenta nenhum grau de liberdade a esses sistemas, pois se for aplicada à regra das fases encontrar-se-á a mesma relação dada para misturas não reacionais (PESSÔA FILHO, 1998).

4.2 Expressão da Pressão

Neste tópico, serão obtidas as modificações necessárias nas equações de Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson, colocando-as em termos de variáveis macroscópicas e levando-se em consideração os inertes presentes da mistura.

A hipótese 2, pela qual o fluido associativo comporta-se de acordo com as equações de estado citadas acima e descritas nos itens 3.2.1 e 3.2.2, também é mantida sem alteração, pois as equações utilizadas são as mesmas.

Define-se o número macroscópico de moles como:

$$\tilde{n} = \sum_j n_{Dj} + \sum_j j n_{Aj} = \sum_j n_{Dj} + n_{A1} + m n_{Am} \quad (4.2.1)$$

em que

$$\tilde{n}_A = \sum_j j n_{Aj} = n_{A1} + m n_{Am} \quad (4.2.2)$$

portanto

$$\tilde{n} = \sum_j n_{Dj} + \tilde{n}_A \quad (4.2-3)$$

sendo que n_{Dj} é definido como o número de moles de inertes presentes na mistura. As frações molares macroscópicas para o composto inerte são dadas por:

$$\tilde{z}_{Dj} = \frac{n_{Dj}}{\tilde{n}} = \frac{z_{Dj}}{\zeta} \quad (4.2-4)$$

e para o composto auto-associativo

$$\tilde{z}_A = \frac{\tilde{n}_A}{\tilde{n}} = \frac{(z_{.A1} + mz_{.Am})}{\zeta} \quad (4.2-5)$$

sendo ζ o grau de associação análogo ao definido no capítulo anterior.

Os parâmetros repulsivo e atrativo das equações de estado são

$$a = \sum_j \sum_k z_j z_k a_{jk} = \sum_j \sum_k z_{Dj} z_{Dk} a_{DjDk} + 2 \sum_j \sum_k z_{Dj} z_{Ak} a_{DjAk} + \sum_j \sum_k z_{Aj} z_{Ak} a_{AjAk} \quad (4.2-6)$$

$$b = \sum_j z_j b_j = \sum_j z_{Dj} b_{Dj} + \sum_j z_{Aj} b_{Aj} \quad (4.2-7)$$

A regra de combinação é a média geométrica, da qual pode-se obter o parâmetro cruzado:

$$a_{A1Am} = \sqrt{a_{A1} a_{Am}} \quad (4.2-8)$$

$$a_{A1Dj} = \sqrt{a_{A1} a_{Dj}} (1 - \delta_{A1Dj}) \quad (4.2-9)$$

$$a_{AmDj} = \sqrt{a_{Am} a_{Dj}} (1 - \delta_{AmDj}) \quad (4.2-10)$$

$$a_{DiDj} = \sqrt{a_{Di} a_{Dj}} (1 - \delta_{DiDj}) \quad (4.2-11)$$

considerando que os parâmetros de interação binária entre o composto inerte e qualquer uma das espécies associativas (monômero ou multímero) são iguais, $\delta_{DjA1} = \delta_{DjAm} = \delta_{Dj}$. Esta consideração embora não tenha fundamento teórico é razoável e permite a redução do número de parâmetros ajustáveis, agrupando todos os efeitos em apenas um parâmetro. δ_{jk} é o parâmetro de interação entre os inertes.. Assim os parâmetros das equações de estado são:

$$a = \sum_j \sum_k z_{Dj} z_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) + 2 \sum_j z_{Dj} z_{A1} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) \quad (4.2-12)$$

$$2 \sum_j z_{Dj} z_{Am} \sqrt{a_{Dj} a_{Am}} (1 - \delta_{Dj}) + z_{A1}^2 a_{A1} + 2 z_{A1} z_{Am} \sqrt{a_{A1} a_{Am}} + z_{Am}^2 a_{Am}$$

$$b = \sum_j z_{Dj} b_{Dj} + z_{A1} b_{A1} + z_{Am} b_{Am} \quad (4.2-13)$$

A hipótese 3, em que os parâmetros do multímero são obtidos a partir da simplificação de HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1972) também é mantida. Com isso, tem-se as seguintes expressões para os parâmetros a e b da mistura:

$$a = \sum_j \sum_k z_{Dj} z_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) + 2(z_{A1} + mz_{Am}) \sum_j z_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) \quad (4.2-14)$$

$$+ z_{A1}^2 a_{A1} + 2z_{A1} z_{Am} m a_{A1} + z_{Am}^2 m^2 a_{A1}$$

$$b = \sum_j z_{Dj} b_{Dj} + b_{A1} (z_{A1} + mz_{Am}) \quad (4.2-15)$$

como as frações macroscópicas são

$$z_{A1} + mz_{Am} = \tilde{z}_A q \quad (4.2-16)$$

$$z_{Dj} = q \tilde{z}_{Dj} \quad (4.2-17)$$

tem-se

$$a = q^2 \left(\sum_j \sum_k \tilde{z}_{Dj} \tilde{z}_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) + 2 \tilde{z}_A \sum_j \tilde{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) \right) + a_{A1} \left(q \tilde{z}_A \right)^2 \quad (4.2-18)$$

$$b = q \left(\sum_j \tilde{z}_{Dj} b_{Dj} + b_{A1} \tilde{z}_A \right) \quad (4.2-19)$$

Os termos entre parênteses não dependem do grau de associação e só possuem termos do monômero, parâmetros de interação e composição macroscópica que podem ser calculados.

Definindo

$$\tilde{a} = \sum_j \sum_k \tilde{z}_{Dj} \tilde{z}_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) + 2 \tilde{z}_A \sum_j \tilde{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) + a_{A1} \left(\tilde{z}_A \right)^2 \quad (4.2-20)$$

$$\tilde{b} = \sum_j \tilde{z}_{Dj} b_{Dj} + b_{A1} \tilde{z}_A \quad (4.2-21)$$

obtem-se

$$\tilde{a} = \frac{a}{q^2} \quad (4.2-22)$$

$$\tilde{b} = \frac{b}{q} \quad (4.2-23)$$

Para poder transformar as equações em termos de variáveis macroscópicas é necessário substituir o volume pelo volume macroscópico, de acordo com a equação 3.2-11.

$$\tilde{V} = \frac{V}{q} \quad (4.2-24)$$

A partir deste ponto a modelagem é dividida em duas partes, de maneira análoga ao capítulo anterior.

4.2.1 Equação de Redlich-Kwong-Soave

A equação descrita no tópico 3.2.1 em termos de propriedades macroscópicas torna-se:

$$P = \frac{RT}{q(\tilde{V}-\tilde{b})} - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}(\tilde{V}+\tilde{b})} \quad (4.2-25)$$

4.2.2 Equação de Peng-Robinson

De maneira análoga tem-se:

$$P = \frac{RT}{q(\tilde{V}-\tilde{b})} - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}(\tilde{V}+\tilde{b}) + \tilde{b}(\tilde{V}-\tilde{b})} \quad (4.2-26a)$$

ou

$$P = \frac{RT}{q(\bar{V}-\bar{b})} \frac{\bar{a}}{(\bar{V})^2 + 2\bar{b}\bar{V} - (\bar{b})^2} \quad (4.2-26b)$$

4.3 Equilíbrio de fases

As condições de equilíbrio líquido-vapor são a igualdade das pressões, temperaturas e as fugacidades de cada componente nas fases líquida e vapor. Como descrito na equação (4.1-1) o potencial químico macroscópico do composto auto-associativo em uma mistura é igual ao potencial químico do monômero na mesma mistura (PRIGOGINE E DEFAY, 1954), de maneira que se pode substituir como condição de equilíbrio a fugacidade do composto auto-associativo puro pela fugacidade do monômero.

$$\begin{aligned} T^L &= T^V \\ P^L &= P^V \\ \hat{f}_{A1}^L &= \hat{f}_{A1}^V \\ \hat{f}_{Dj}^L &= \hat{f}_{Dj}^V \end{aligned} \quad (4.3-01)$$

De maneira análoga à realizada no capítulo anterior, utilizou-se à energia de Helmholtz de afastamento (TESTER E MODEL, 1996) equação (3.3-2) para o desenvolvimento.

4.3.1 Utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave

Diferenciando a equação (3.3-7), já que:

$$RT \ln(\hat{\phi}_{A1}) = \left[\frac{\partial(A - A^0)}{\partial n_{A1}} \right]_{T, V, n_{Am}} \quad (3.3-5)$$

$$A(T, V, n) - A(T, V^0, n) = nRT \ln \left(\frac{V^0}{V - nb} \right) + n \frac{a}{b} \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) \quad (3.3-7)$$

tem-se para o monômero:

$$RT \ln(\hat{\phi}_{A1}) = \left[\frac{\partial}{\partial n_{A1}} \left(nRT \left(\ln \left(\frac{nRT}{P(V - nb)} \right) \right) + n \frac{a}{b} \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) \right) \right]_{T, V, n_{Am}, n_{Dj}} \quad (4.3-2)$$

$$RT \ln(\hat{\phi}_{A1}) = \ln \left(\frac{nRT}{P(V - nb)} \right) \frac{\partial}{\partial n_{A1}} (nRT)_{T, V, n_{Am}, n_{Dj}} + nRT \frac{\partial}{\partial n_{A1}} \left(\ln \left(\frac{nRT}{P(V - nb)} \right) \right)_{T, V, n_{Am}, n_{Dj}} \quad (4.3-3)$$

$$+ \ln \left(\frac{V}{V + b} \right) \frac{\partial}{\partial n_{A1}} \left(n \frac{a}{b} \right)_{T, V, n_{Am}, n_{Dj}} + \left(n \frac{a}{b} \right) \frac{\partial}{\partial n_{A1}} \left[\ln \left(\frac{V}{V + b} \right) \right]_{T, V, n_{Am}, n_{Dj}}$$

como

$$n = \sum_j n_{Dj} + \sum_j n_{Aj} = \sum_j n_{Dj} + n_{A1} + n_{Am} \quad (4.3.4)$$

e

$$\frac{na}{b} = \frac{n^2 a}{nb} = \frac{\sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij}}{\sum_i n_i b_i} \quad (4.3-5)$$

$$\frac{na}{b} = \frac{\sum_j \sum_k n_{Dj} n_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) + 2(n_{A1} + mn_{Am}) \sum_j n_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj})}{\sum_j n_{Dj} b_{Dj} + n_{A1} b_{A1} + n_{Am} b_{Am}} + \quad (4.3-6)$$

$$\frac{n_{A1}^2 a_{A1} + 2n_{A1} n_{Am} m a_{A1} + n_{Am}^2 m^2 a_{A1}}{\sum_j n_{Dj} b_{Dj} + n_{A1} b_{A1} + n_{Am} b_{Am}}$$

substituindo as equações (4.2-4) e (4.2-6) na equação (4.3-3) e resolvendo as derivadas tem-se:

$$RT \ln(\hat{\phi}_{A1}) = RT \left[\ln \left(\frac{V^0}{\bar{V} - nb} \right) \right] + nRT \left(\frac{b_{A1}}{\bar{V} - nb} - n \frac{a}{b} \left(\frac{b_{A1}}{\bar{V} + nb} \right) \right) \quad (4.3-7)$$

$$+ \ln \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V} + nb} \right) \left(\frac{2 \left(\sum_j n_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) + a_{A1} (n_{A1} + mn_{Am}) \right) nb}{(nb)^2} - \frac{n^2 ab_{A1}}{(nb)^2} \right)$$

em variáveis macroscópicas tem-se:

$$RT \ln(\hat{\phi}_{A1}) = RT \left[\ln \left(\frac{RT}{Pq(\bar{V} - \bar{b})} \right) \right] + RT \left(\frac{b_{A1}}{q(\bar{V} - \bar{b})} \right) + \ln \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V} + \bar{b}} \right) \left(\frac{2 \left(\sum_j \bar{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) + a_{A1} \bar{z}_A \right)}{\bar{b}} - \frac{\bar{a} \bar{b}_{A1}}{\bar{b}^2} \right) \quad (4.3-8)$$

$$- \frac{\bar{a}}{\bar{b}} \left(\frac{b_{A1}}{\bar{V} + \bar{b}} \right)$$

para o multímero:

$$\ln(\hat{\phi}_{A1}) = \left(\ln \left(\frac{RT}{Pq(\bar{V}-\bar{b})} \right) \right) + m \left(\frac{b_{A1}}{q(\bar{V}-\bar{b})} - \frac{\bar{a}}{\bar{b}RT} \left(\frac{b_{A1}}{\bar{V}+\bar{b}} \right) \right) + \frac{m}{RT} \ln \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}+\bar{b}} \right) \left(\frac{2 \left(\sum_j \bar{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1-\delta_{Dj}) + a_{A1} \bar{z}_A \right)}{\bar{b}} - \frac{\bar{a} b_{A1}}{\bar{b}^2} \right) \quad (4.3.9)$$

e para os inertes:

$$\ln(\hat{\phi}_{Dj}) = \left(\ln \left(\frac{RT}{Pq(\bar{V}-\bar{b})} \right) \right) + \left(\frac{b_{Dj}}{q(\bar{V}-\bar{b})} - \frac{\bar{a}}{\bar{b}RT} \left(\frac{b_{Dj}}{\bar{V}+\bar{b}} \right) \right) + \ln \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}+\bar{b}} \right) \left(\frac{2 \left(\sum_k \bar{z}_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1-\delta_{\mu}) + \bar{z}_A \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1-\delta_{Dj}) \right)}{\bar{b}RT} - \frac{\bar{a} b_{Dj}}{\bar{b}^2 RT} \right) \quad (4.3-10)$$

4.3.2 Utilizando a equação de Peng-Robinson

Utilizando o mesmo desenvolvimento proposto anteriormente obtém-se para o monômero

$$\ln(\hat{\phi}_{A1}) = \left(\ln \left(\frac{RT}{Pq(\bar{V}-\bar{b})} \right) \right) + \left(\frac{b_{A1}}{q(\bar{V}-\bar{b})} - \frac{\bar{a} b_{A1}}{\bar{b}RT} \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}\bar{b} - \bar{b}^2} \right) \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}RT} \ln \left(\frac{\bar{V}+\bar{b}(1-\sqrt{2})}{\bar{V}+\bar{b}(1+\sqrt{2})} \right) \left(\frac{2 \left(\sum_j \bar{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1-\delta_{Dj}) + a_{A1} \bar{z}_A \right)}{\bar{b}} - \frac{\bar{a} b_{A1}}{\bar{b}^2} \right) \quad (4.3-11)$$

para o multímero

$$\ln(\hat{\phi}_{Am}) = \left(\ln \left(\frac{RT}{Pq(\bar{V}-\bar{b})} \right) \right) + m \left(\frac{b_{A1}}{q(\bar{V}-\bar{b})} - \frac{\bar{a}b_{A1}}{\bar{b}RT} \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}\bar{b} - \bar{b}^2} \right) \right) \quad (4.3-12)$$

$$+ \frac{m}{2\sqrt{2}RT} \ln \left(\frac{\bar{V} + \bar{b}(1-\sqrt{2})}{\bar{V} + \bar{b}(1+\sqrt{2})} \right) \left(\frac{2 \left(\sum_j \bar{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj}a_{A1}}(1-\delta_{Dj}) + a_{A1}\bar{z}_A \right)}{\bar{b}} - \frac{\bar{a}b_{A1}}{\bar{b}^2} \right)$$

e para os inertes

$$\ln(\hat{\phi}_{Dj}) = \left(\ln \left(\frac{RT}{Pq(\bar{V}-\bar{b})} \right) \right) + \left(\frac{b_{Dj}}{q(\bar{V}-\bar{b})} \right) - \frac{\bar{a}b_{Dj}}{\bar{b}RT} \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}\bar{b} - \bar{b}^2} \right) \quad (4.3-13)$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{2}RT} \ln \left(\frac{\bar{V} + \bar{b}(1-\sqrt{2})}{\bar{V} + \bar{b}(1+\sqrt{2})} \right) \left(\frac{2 \left(\sum_k \bar{z}_{Dk} \sqrt{a_{Dj}a_{Dk}}(1-\delta_{jk}) + \bar{z}_A \sqrt{a_{Dj}a_{A1}}(1-\delta_{Dj}) \right)}{\bar{b}} - \frac{\bar{a}b_{Dj}}{\bar{b}^2} \right)$$

4.4 Resultados e discussões

Utilizando os valores de entalpia e entropia padrão de associação obtidos para os compostos auto-associativos puros, o parâmetro de interação binária é obtido pela correlação dos dados experimentais através da minimização da função objetivo da pressão de bolha em função da composição macroscópica da fase líquida (PESSOA FILHO, 1998) de acordo com a equação (4.5-1).

$$FO = \frac{\sum_j^N \left| 1 - \frac{P_{CALC}^{SAT}(T_j)}{P_{EXP}^{SAT}(T_j)} \right|}{N} \quad (4.5-1)$$

O algoritmo de minimização utilizado foi o método da seção áurea (BAZARRA ET AL. 1993), programado em conjunto com o algoritmo para o cálculo do ponto de bolha. Para o cálculo do grau de avanço da reação de associação continuou a ser utilizado o método da bissecção (PRESS ET AL., 1992) para ambas as fases.

Foram utilizadas isotermas de baixas temperaturas, onde os efeitos da associação são mais pronunciados, e próximo do ponto de miscibilidade parcial de algumas misturas, de modo a avaliar a performance do modelo.

O fluxograma do algoritmo para o cálculo do ponto de bolha está no APÊNDICE B. Foi utilizado o conceito de solução ideal para a estimativa inicial da pressão, ou seja, a soma das pressões de saturação dos compostos puros multiplicadas pelas respectivas frações molares, equação (4.5-2). As pressões de saturação dos compostos puros foram obtidas através da equação de Antoine, estando representadas no APÊNDICE C em conjunto com as suas constantes. Quando não for possível obter os parâmetros da equação de Antoine foi utilizada como estimativa inicial a pressão experimental.

$$P = \sum_i x_i P_i^{SAT} \quad (4.5-2)$$

Foram testadas mais de 100 isotermas, contemplando todas as substâncias auto-associativas estudadas no capítulo anterior. Os dados experimentais foram obtidos de GMEHLING, ONKEN E ARLT (1982), GMEHLING, ONKEN e WEIDLICH (1982), GMEHLING e ONKEN (1977) e GMEHLING, ONKEN E GRENZHEUSER (1982). A partir deste ponto o estudo é dividido em duas partes, de maneira análoga ao capítulo anterior,. Em ambas as partes

existem comparativos entre as equações e suas respectivas modificações, bem como um breve comparativo do desempenho das duas equações modificadas.

4.5.1 Ácidos Carboxílicos

Foram utilizados dados do ácido acético e do ácido propiônico para testar a capacidade correlativa do modelo desenvolvido para misturas binárias com hidrocarbonetos. Ácidos carboxílicos são compostos associativos que têm um esquema de associação definido, formam apenas dímeros, tornando esses sistemas (hidrocarboneto / ácido carboxílico) um excelente meio para avaliar a performance dos modelos. A Tabela 4.5-1 apresenta os valores dos desvios relativos da pressão de bolha, tanto da equação Redlich-Kwong-Soave original (RKS), quanto da modificada (ARKS2), bem como os desvios absolutos da composição de bolha e os parâmetros de interação binária obtidos com ARKS2 para alguns sistemas ácidos carboxílicos / hidrocarbonetos, enquanto a Tabela 4.5-2 apresenta as mesmas isotermas, porém utilizando a equação de Peng-Robinson (PR) e a sua modificação (APR). Para facilitar a leitura do texto, as tabelas completas estão listadas no APENDICE D. Pode-se observar que a modificação, em ambas as equações, permitiu uma correlação muito melhor dos dados experimentais, obtendo desvios bem menores que os obtidos pelas equações originais. Os valores dos parâmetros de interação binária são baixos (próximos a zero), demonstrando a adequação das regras de mistura utilizadas (clássicas), quadrática para o parâmetro energético e linear para o parâmetro de volume, e as modificações realizadas na equação de estado de Redlich-Kwong-Soave são adequadas na descrição do equilíbrio líquido-vapor desses sistemas.

Tabela 4.5-1: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações ARKS e RKS e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para ARKS

Ácido	Inerte	T (K)	ΔP %		ΔY	δ _D
			ARKS2	RKS		
Carboxílico						
Ácido	Heptano	303,15	2,05	14,78	0,0586	0,114787
Acético		313,15	1,90	11,88	0,0494	0,113146
	Benzeno	293,15	1,15	3,76	0,0249	0,033286
		323,15	1,89	6,36	0,0146	0,030204

ΔP é calculado pela equação (4.5-1) e ΔY é calculado por $\sum_i |Y^{EXP} - Y^{CALC}| / \lambda$

Tabela 4.5-2: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações APR e PR e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para APR

Ácido	Inerte	T (K)	ΔP %		ΔY	δ _D
			APR	PR		
Carboxílico						
Ácido	Heptano	303,15	1,48	10,92	0,00120	0,0988955
Acético		313,15	1,91	9,03	0,00214	0,1004123
	Benzeno	293,15	3,31	9,05	0,00197	0,0336412
		323,15	3,75	8,98	0,01147	0,0452301

ΔP é calculado pela equação (4.5-1) e ΔY é calculado por $\sum_i |Y^{EXP} - Y^{CALC}| / \lambda$

A Figura 4.5-1 apresenta o gráfico $P - \bar{x} - \bar{y}$ para o sistema ácido acético / heptano à 313,15 K utilizando as equações RKS e ARKS2. Pode-se observar a melhor correlação da equação modificada, inclusive no que diz respeito ao azeótropo existente nessas condições, além de visualizar uma previsão errada de miscibilidade parcial feita pela equação original.

A Figura 4.5-2 apresenta o gráfico $P - x - y$ para o sistema ácido acético / benzeno à 323,15 K utilizando as equações PR e APR. Pode-se observar a melhor correlação da equação modificada, análogo ao encontrado para a equação RKS e a sua modificação ARKS2, porém não foi observado miscibilidade parcial para este sistema. Uma observação adicional é que a equação original de Peng-Robinson não prevê bem a pressão de saturação do benzeno puro, prejudicando a performance da modificação para este sistema.

As tabelas completas contendo todos resultados encontram-se no APENDICE D.

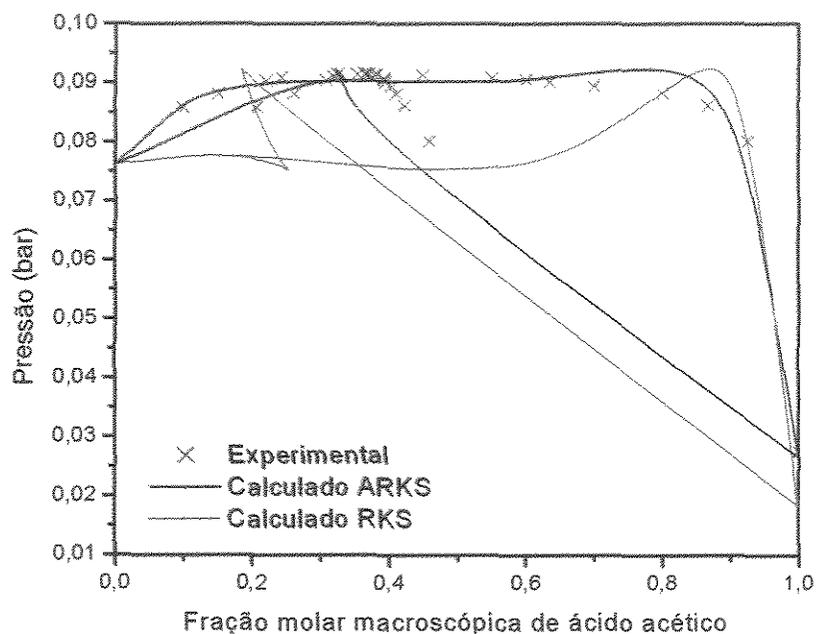


Figura 4.5-1. Gráfico para o sistema ácido acético / heptano a 313,15K calculado pelas equações RKS e ARKS2.

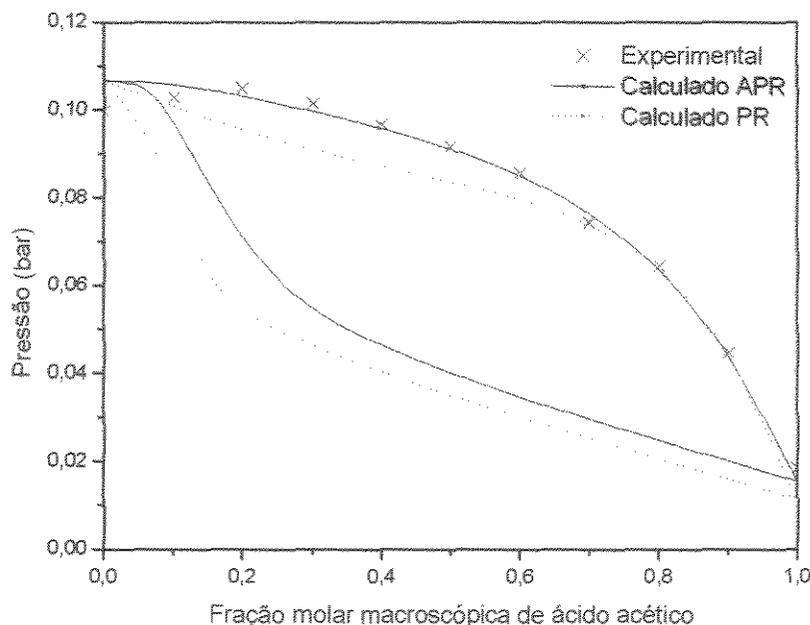


Figura 4.5-2. Gráfico para o sistema ácido acético / benzeno a 293,15K calculado pelas equações PR e APR.

4.5.2 Álcoois

Para testar a capacidade correlativa do modelo em misturas binárias com diversos hidrocarbonetos foram utilizados 10 álcoois e o fenol. Alguns dos resultados para sistemas álcoois / hidrocarbonetos estão descritos na Tabela 4.5-3, que apresenta valores dos desvios relativos da pressão de bolha, tanto da equação Redlich-Kwong-Soave original (RKS), quanto da modificada (ARKS2), bem como os desvios absolutos da composição de bolha e os parâmetros de interação binária. Na Tabela 4.5-4 apresentam-se as mesmas isotermas, porém utilizando a equação de Peng-Robinson (PR) e a sua modificação (APR). Tabelas completas com todos os resultados, estão apresentadas no APENDICE D.

Pode-se observar, analogamente ao obtido para os ácidos carboxílicos, que a modificação permitiu uma correlação muito melhor dos dados experimentais, obtendo desvios bem menores, tanto para pressão de bolha, quanto para a composição de bolha. Observou-se que no processo de

minimização utilizando a equação RKS original para os sistemas etanol / pentano e etanol / hexano, o parâmetro de interação binária teve a busca restringida pela possibilidade da equação prever erroneamente a separação da fase líquida. Outros sistemas para quais a equação prevê erroneamente a separação de fases estão no Apêndice D.

A Figura 4.5-3 apresenta o gráfico $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / hexano a 313,15K e mostra que a modificação produziu uma excelente correlação com os dados experimentais, inclusive no que diz respeito ao azeótropo existente nessas condições.

Tabela 4.5-3: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações ARKS e RKS e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para ARKS

ÁLCOOL	INERTE	T (K)	\Delta P %	\Delta P %	\Delta Y	\delta_D
			ARKS2	RKS	ARKS2	ARKS2
Etanol	Pentano	283,15	3,86	32,45	0,00482	0,065423
		293,15	2,78	36,59	0,00504	0,081471
	Hexano	298,15	2,00	26,79	0,01001	0,065705
		313,15	2,69	24,02	0,01566	0,068406
1-Propanol	Hexano	298,15	0,78	11,50	0,00525	0,039538
		Ciclo-hexano	298,15	2,13	10,06	0,00741

ΔP é calculado pela equação (4.5-01) e ΔY é calculado por $\sum_i |Y^{EXP} - Y^{CALC}| / N$

Tabela 4.5-4: Desvios relativos calculados da pressão de bolha para as equações APR e PR e absoluto da composição de bolha e parâmetros de interação binária para APR

ÁLCOOL	INERTE	T (K)	ΔP %		ΔY	δ _D
			APR	PR		
Etanol	Pentano	283,15	5,41	11,81	0,00582	0,0209957
		293,15	3,86	11,65	0,00579	0,0316371
	Hexano	298,15	0,57	11,36	0,00981	0,0508115
		313,15	1,83	12,21	0,01478	0,0590490
1-Propanol	Hexano	298,15	1,20	9,27	0,00331	0,0311172
		Ciclo-hexano	298,15	1,88	7,86	0,00898

ΔP é calculado pela equação (4.5-01) e ΔY é calculado por $\sum_i |y^{EXP} - y^{CALC}| / \Lambda$

Na Figura 4.5-4, apresenta-se o gráfico $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / pentano à 293,15K. Neste caso, existe um grande desvio na pressão de saturação calculada em relação a experimental, devido à péssima previsão da pressão de saturação do pentano puro na dada temperatura. Para diminuir este desvio o parâmetro atrativo da equação de estado foi corrigido de maneira análoga ao proposto por MOHAMED E HOLDER (1987), no qual obtiveram fatores de correção para os parâmetros atrativo e repulsivo da equação de estado de Peng-Robinson através da regressão de dados experimentais de pressão de vapor e volume molar do líquido dos compostos puros. A Figura 4.5-5 apresenta o gráfico do mesmo sistema utilizando a modificação. Com essa correção os desvios calculados da pressão de bolha diminuíram de 13,80% para 2,78% a 293,15K e de 14,98% para 3,86% a 283,15K.

A Figura 4.5-6 apresenta o gráfico $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / hexano a 298,15K comparando a equação original (RKS) e a modificada (ARKS2). Pode-se observar que a modificação melhorou muito a correlação dos dados experimentais, além de tornar capaz a predição do azeótropo.

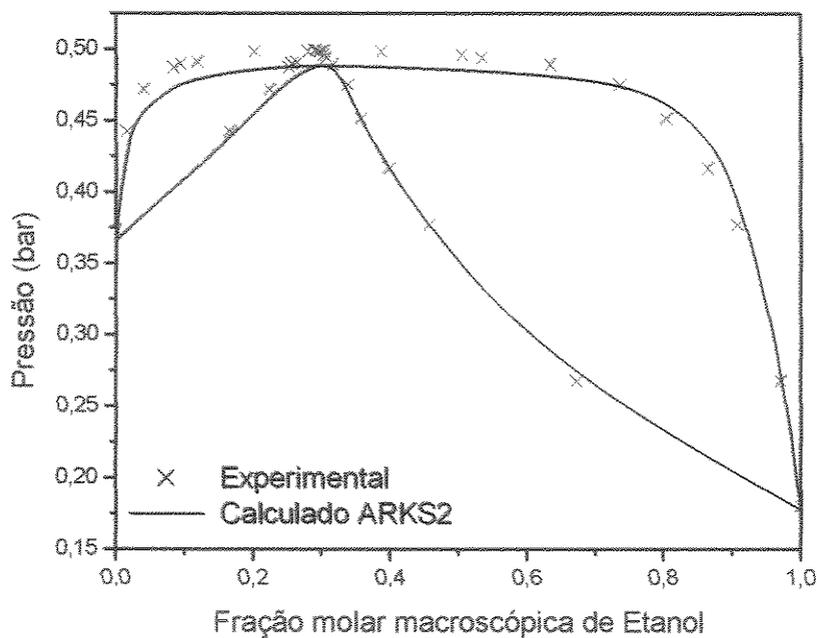


Figura 4.5-3. Gráfico para o sistema etanol / hexano a 313,15K calculado pela ARKS2.

O mesmo comportamento pode ser observado para os sistemas propanol-1 / hexano a 298,15K e propanol-1 / ciclo-hexano a 298,15K, apresentados respectivamente nas Figuras 4.5-7 e 4.5-8.

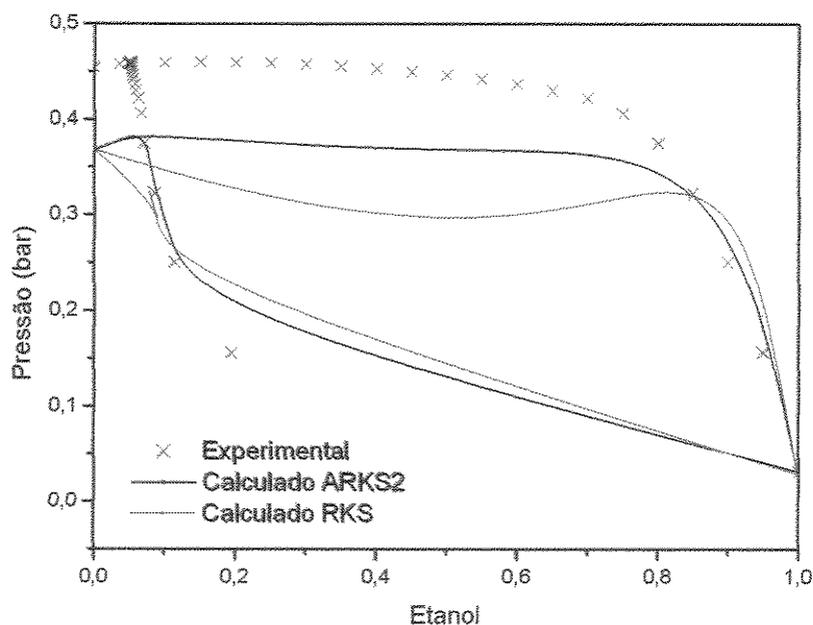


Figura 4.5-4. Gráfico para o sistema etanol / pentano a 283,15K.

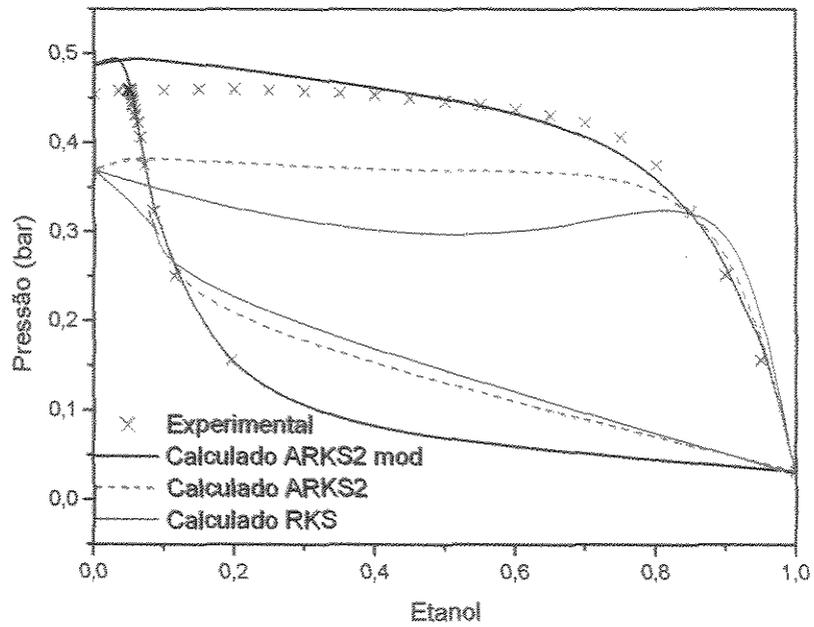


Figura 4.5-5. Gráfico para o sistema etanol / pentano a 283,15K, utilizando a modificação análoga a proposta por MOHAMED E HOLDER (1987).

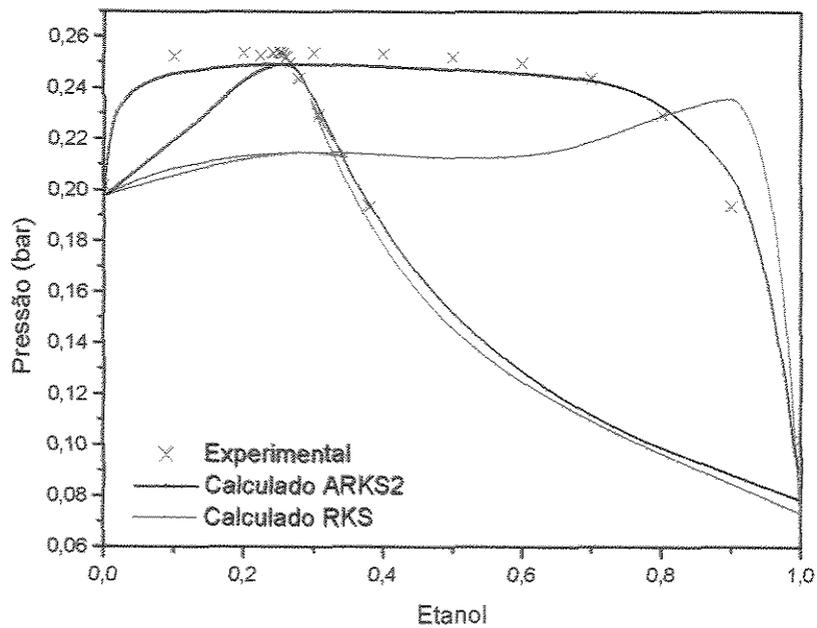


Figura 4.5-6. Gráfico para o sistema etanol / hexano a 298,15K.

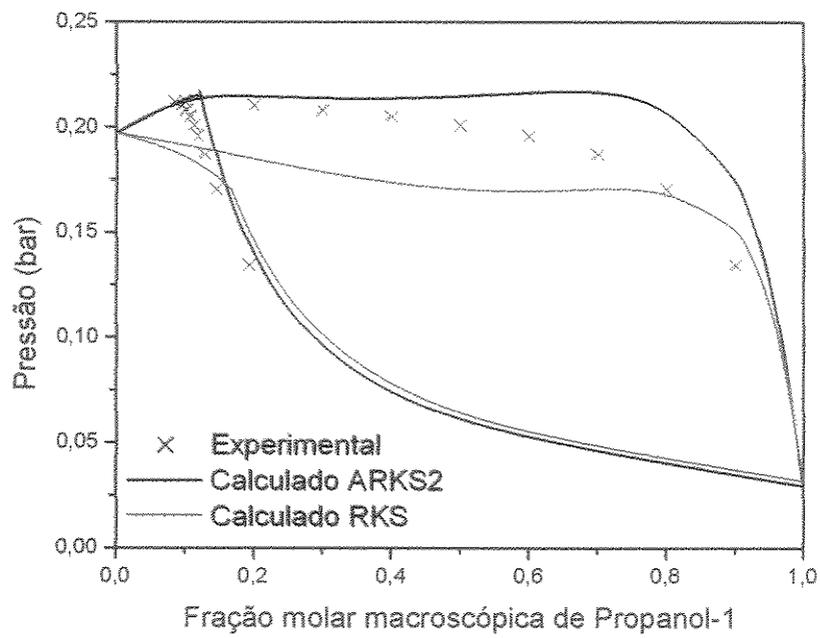


Figura 4.5-7. Gráfico para o sistema propanol-1 / hexano a 298,15K.

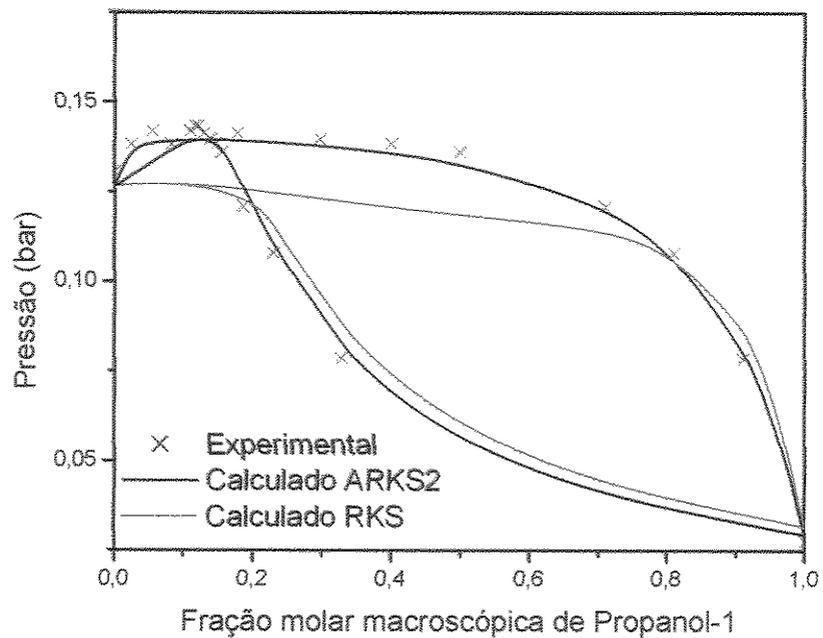


Figura 4.5-8. Gráfico para o sistema propanol-1 / ciclo-hexano a 298,15K.

A Figura 4.5-9 apresenta o gráfico $P-x-y$ para o sistema fenol / n-decano a 393,15K utilizando as equações de Peng-Robinson e a sua modificação. Pode-se observar que além de correlacionar melhor os dados experimentais, a modificação tem uma melhor previsão do azeótropo.

O mesmo comportamento pode ser observado para os sistemas 2-butanol / n-heptano a 338,15K e 2-metil-2-propanol / n-heptano a 338,15K, apresentados respectivamente nas Figuras 4.5-10 e 4.5-11.

No sistema etanol / pentano, o parâmetro atrativo da equação de Peng-Robinson também foi corrigido de maneira análoga ao proposto por MOHAMED E HOLDER (1987). Com essa correção os desvios calculados da pressão de bolha diminuíram de 13,78% para 5,41% a 283,15K e de 12,82% para 3,86% a 293,15K, podendo ser observado nas Figuras 4.5-12 e 4.5-13.

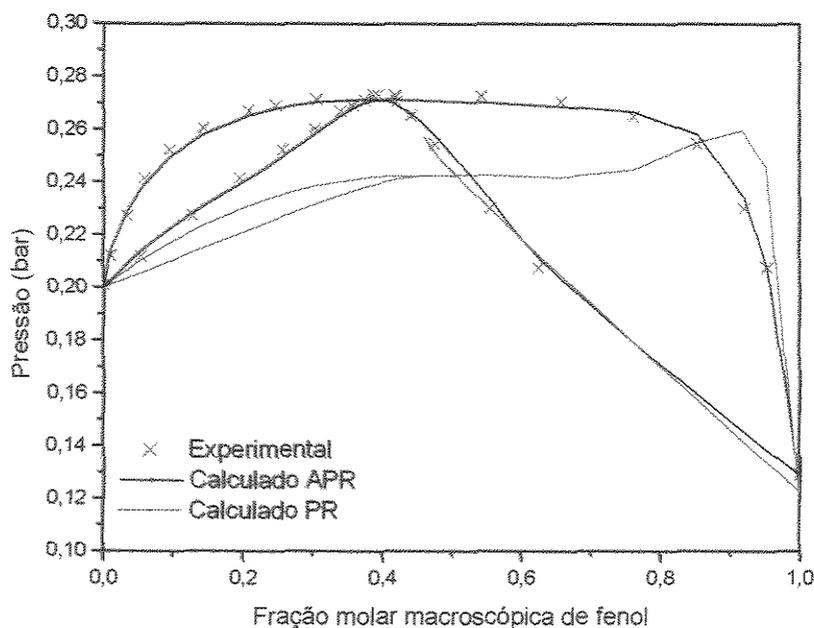


Figura 4.5-9. Gráfico para o sistema fenol / n-decano a 393,15K

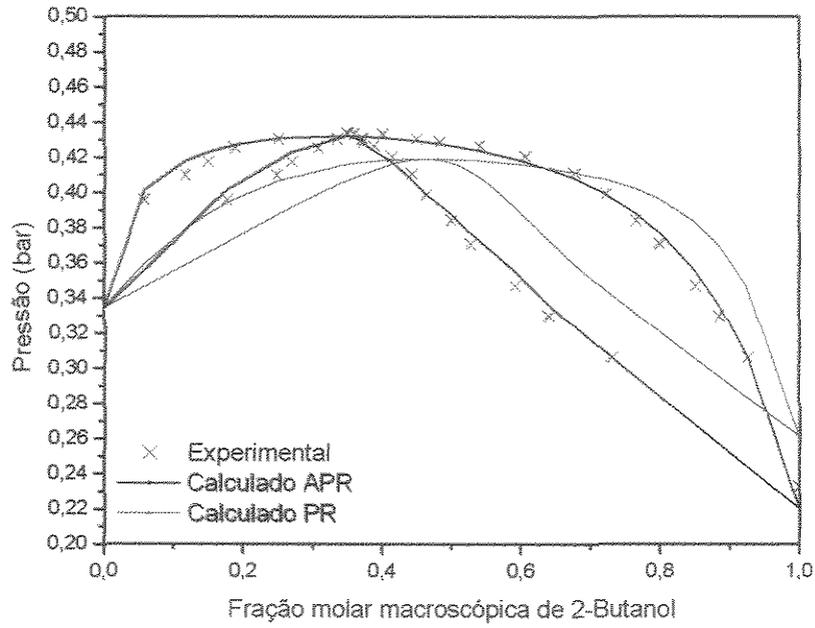


Figura 4.5-10. Gráfico para o sistema 2-Butanol / n-heptano a 338,15K

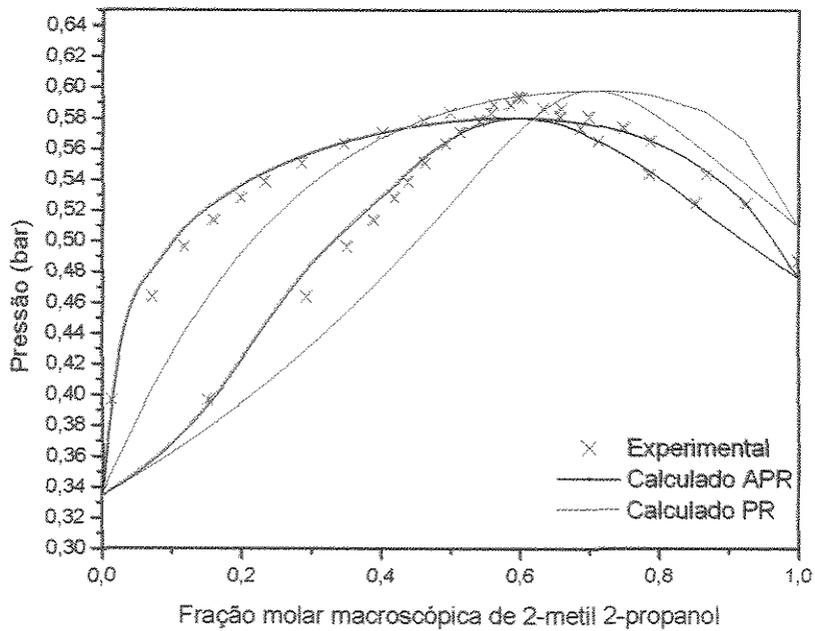


Figura 4.5-11. Gráfico para o sistema 2-metil 2-propanol / n-heptano a 338,15K

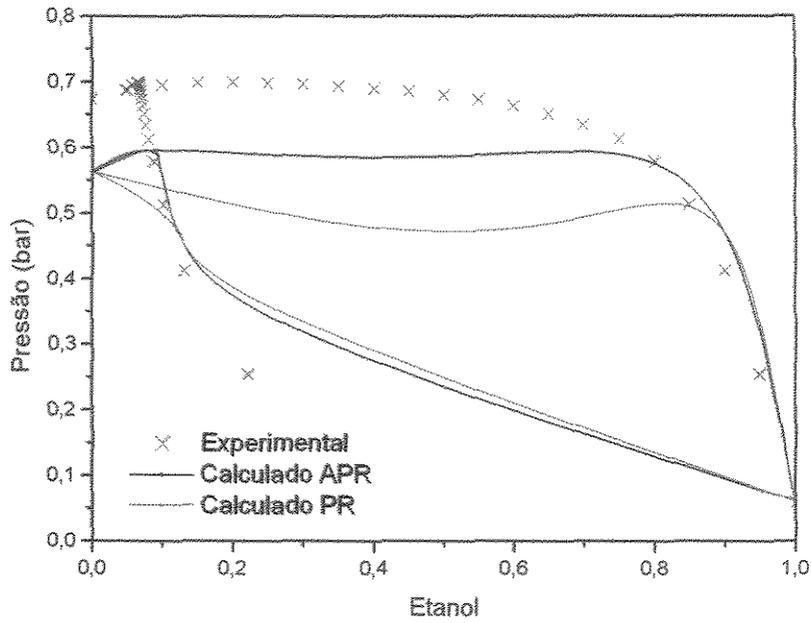


Figura 4.5-12. Gráfico para o sistema etanol / pentano a 293,15K.

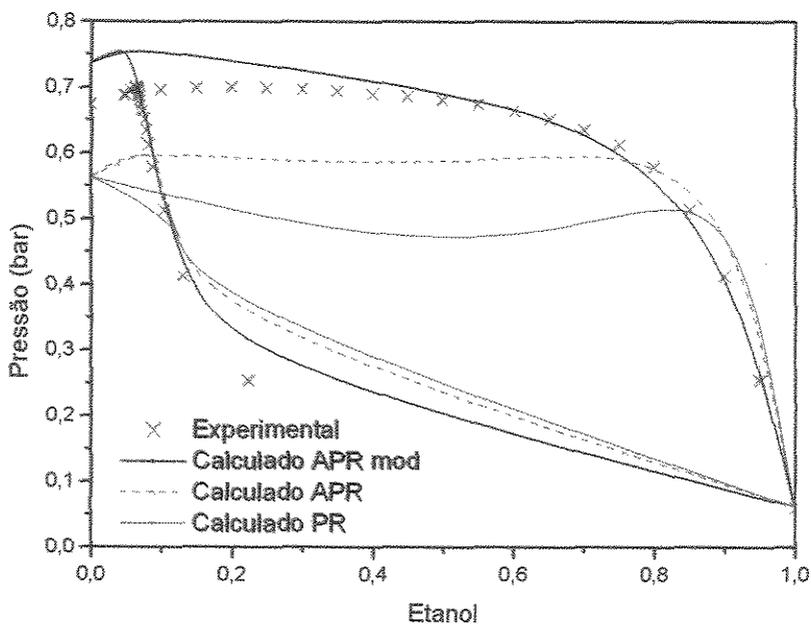


Figura 4.5-13. Gráfico para o sistema etanol / pentano a 293,15K, utilizando a modificação análoga a proposta por MOHAMED E HOLDER (1987).

4.6 Conclusões

A extensão dos modelos para misturas binárias contendo um composto auto-associativo e um composto inerte foi feita de maneira consistente e sem aumento do grau de liberdade.

As modificações melhoraram a correlação dos dados experimentais, além de tornar capaz a predição do azeótropo em todos os sistemas estudados e para ambas as equações, Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson.

Também foi possível verificar que em vários sistemas nos quais as equações originais previam separação da fase líquida, as modificações corrigiram esse comportamento.

Pode-se observar nas tabelas do APENDICE D que, de maneira geral, a equação modificada de Peng-Robinson (APR) produz resultados de composição da fase vapor sensivelmente superiores quando comparados com os obtidos pela equação modificada Redlich-Kwong-Soave (ARKS2), utilizando o modelo de associação obtido pela equação de Redlich-Kwong-Soave. No que diz respeito à pressão de saturação os resultados são similares. A principal razão é a melhor descrição do comportamento volumétrico pela equação de Peng-Robinson, como verificado e discutido no capítulo 3.

5. Sugestão para trabalhos futuros

Não foi possível esgotar as inúmeras possibilidades (oportunidades) de pesquisa que o tema abordado possui; portanto, têm-se como sugestões para trabalhos futuros:

Utilizar o modelo proposto com modificações na dependência do parâmetro atrativo com a temperatura, como a desenvolvida por AZNAR e TELLES (1995), o que poderá diminuir alguns desvios encontrados ou a utilização de outras regras de misturas, como por exemplo, a originalmente proposta por HURON E VIDAL (1979) e modificada MICHELSEN (1990a e 1990b), que incorpora a energia livre de Gibbs.

Recalcular o número de monômeros presentes no multímetro mais representativo utilizando a equação de Peng-Robinson e compará-los com o valor obtido pela equação de Redlich-Kwong-Soave.

Recalcular a entalpia e a entropia de associação da água, utilizando a equação de Peng-Robinson com os valores das propriedades críticas e o fator acêntrico do homomorfo da água encontrados pela equação de Redlich-Kwong-Soave e vice-versa, de modo a comparar a performance das duas equações.

A utilização do modelo 1-2-n proposto por ASPRION, N., HASSE, H. AND MAURER (2001), ao invés do proposto por este trabalho (modelo 1-n), para determinação do comportamento volumétrico e do equilíbrio de fases de compostos auto-associativos e misturas binárias deles com inertes.

O grande avanço da abordagem proposta é a facilidade da extensão para misturas contendo mais de um composto associativo, tendo uma maior simplicidade matemática e computacional, portanto sugere-se a modelagem e a implementação desta abordagem para misturas contendo mais de um composto associativo.

Outra grande utilidade das equações de estados é na predição de propriedades térmicas ou termodinâmicas, tais como calor de vaporização e

coeficiente de expansão térmico. Algumas dessas propriedades podem ser medidas através de experimentos simples, porém, modelos podem calculá-las para faixas largas de temperatura, pressão e composição, evitando um grande número de experimentos. Sugere-se a utilização do modelo proposto para avaliar essas propriedades.

NOMENCLATURA

- A* Composto auto-associativo / Energia livre de Helmholtz / Absorbância em ASPRION ET AL. (2001)
- a* Atividade / Parâmetro atrativo das equações de estados de Van der Waals, Redlich-Kwong-soave e Peng-Robinson / energia livre de helmoltz
- b* Parâmetro repulsivo das equações de estados de Redlich-Kwong-soave e Peng-Robinson
- C* Capacidade calorífica / constante em ECONOMOU (2002)
- c* Concentração em ASPRION ET AL. (2001)
- d* Espessura
- err* Desvio
- f* Fugacidade / Parâmetro ajustável em WENZEL E KROP (1990)
- FO* Função objetivo
- H* Entalpia
- G* Energia livre de Gibbs
- I* Intensidade da radiação
- K* Constante de equilíbrio químico
- k* Parâmetro de interação binária
- m* Número de monômeros presente no multímero mais representativo / número de segmentos na cadeia em ECONOMOU (2002)
- N* Número de moles / Número de pontos
- n* Número de moles
- P* Pressão
- R* Constante dos gases ideais

r	Parâmetro de UNIFAC em ASPRION ET AL. (2001)
S	Entropia
T	Temperatura / Transmitância em ASPRION ET AL. (2001)
u	Parâmetro da equação de estado em YU ET AL. (1987)
V	Volume
v	Volume
w	Parâmetro da equação de estado em YU ET AL. (1987) / Fator acêntrico
x	Fração molar aparente em ANDERKO (1989a)
Y	Fração molar da fase vapor
y	Fração molar da fase vapor
Z	Fator de compressibilidade
z	Fração molar

Letras Gregas

α	Estado de agregação (fase)
β	Estado de agregação (fase)
Δ	Variação
δ	Parâmetro de interação binária
ϕ	Coefficiente de fugacidade
η	Massa específica reduzida
μ	Potencial químico
ν	Coefficiente estequiométrico / Volume molar aparente (HEIDEMANN E PRAUSNITZ, 1976) / frequência de estiramento em ASPRION ET AL. (2001)

- Π Função utilizada por HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976)
- π Estado de agregação (fase)
- ρ Massa específica
- ξ Densidade reduzida em HEIDEMAAN E PRAUSNITZ (1976) / Grau de avanço da reação
- ζ Grau de associação na tese e em PESSÔA FILHO E MOHAMED (1999)

Índice

- A* Associativo, em ASPRION ET AL. (2001)
- A1* Monômero
- Am* Multímero
- ATT** Atrativo
- C* Crítico / Convertida, em ASPRION ET AL. (2001)
- CALC* Valor calculado
- D* Dímero, em GMEHLING ET AL. (1978)
- Dj* Inerte
- EXP* Valor experimental
- FIS* Físico
- HS* Esferas rígidas
- i* i-mero / integrada, em ASPRION ET AL. (2001)
- M* Monômero, em GMEHLING ET AL. (1978)
- m* Parâmetro para fluido puro não associativos em ECONOMOU (2002)
- P* Pressão constante
- QUI* Químico

- R* Número real de moles contido em um mol analítico, em WENZEL E KROP (1990) / Reduzida
- S* Solvente, em ASPRION ET AL. (2001)
- T* Número de moles real, calculado caso exista associação, em HEIDEMANN e PRAUSNITZ (1976) / transmitida em ASPRION ET AL. (2001)
- vp* Vapor
- 1 Monômero
- 0 Número de moles analítico ou aparente, calculado como se não existisse a associação, em HEIDEMANN E PRAUSNITZ (1976) / incidente, em ASPRION ET AL. (2001)

Expoente

- ASS* Contribuição da associação
- DIS* Termo de dispersão
- CHA* Contribuição da cadeia
- HS* Esferas rígidas
- IDEAL* Ideal
- L* Líquido
- LJ* Lennard-Jones
- R* Residual
- SAT* Saturação
- V* Vapor
- 0 Estado padrão / Gás ideal / "close-packed hard-core" em ECONOMOU (2002)

∞ Parâmetro para fluido puro não associativos em ECONOMOU (2002)

Outros símbolos

α_1^{disp} Parâmetro do termo de dispersão em ECONOMOU (2002)

α_2^{disp} Parâmetro do termo de dispersão em ECONOMOU (2002)

k^{AB} Volume da associação

η/k Parâmetro para fluido puro não associativos em ECONOMOU (2002)

u^0/k Parâmetro para fluido puro não associativos em ECONOMOU (2002)

Δ^{AB} Associação

ϵ^{AB}/k Energia de associação

- Sob a grandeza significa que remete ao seu valor extensivo

~ Sobre a grandeza significa que remete ao seu valor macroscópico / número de onda em ASPRION ET AL. (2001)

^ Sobre a grandeza significa que remete ao seu valor parcial molar

Referências bibliográficas

- AMBROSE, D., ELLENDER, J. H. SPRAKE, C. H. S. AND TOWNSEND, R., Thermodynamic properties of organics compounds. XLIII. Vapor pressures of some ethers, *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 8, pp. 165-178 (1976).
- ASPRION, N., HASSE, H. AND MAURER, G., FT-IR spectroscopic investigations of hydrogen bonding in alcohol-hydrocarbon solutions, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 186, pp. 1-25 (2001).
- ANDERKO, A., A simple equation of state incorporating associating, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 45, pp. 39-67 (1989a).
- ANDERKO, A., Extension of the AEOS model to systems containing any number of associating and inert components, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 50, pp. 21-52 (1989b).
- AZNAR, M. e TELLES, A. S., A databank of parameters for the attractive coefficients of the Soave-Redlich-Kwong equation of state, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 12, pp. 32-49 (1995).
- BAZARAA, M. S., SHERALI, H. D., SHETTY, C. M., *Nonlinear Programming: Theory and algorithms*, 1º Ed., New York: John Wiley & Sons, 1993, 656 p.
- CHAI KAO, C. P., PAULAITIS, M. E., SWEANY, G. A. AND YOKOZEKI, M. An equation of state/chemical association model for fluorinated hydrocarbons and HF. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 108, pp. 27-46 (1995).

CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K. E., JACKSON, G. AND RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, pp. 1709-1721, 1990.

DOS SANTOS, H. F., Análise conformacional de modelos de lignina, *Química nova*, vol. 24 , No. 4, pp. 480-490, 2001.

ECONOMOU, I. G. Statistical Associating Fluid Theory: A successful model for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties of complex fluid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 953-962, 2002.

ELLIOTT Jr, J. R., SURESH, S. J., DONOHUE, M. D. A simple equation of state for nonespherical and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, pp. 1476-1485, 1990.

FOGLER, H. S., *Elements of chemical reaction engineering*. 3. ed., Upper Sadler River: Prentice Hall PTR, 1999, 936 p.

FROMENT, F. G., BISCHOFF, K. B., *Chemical reactor analysis and design*, 2. ed., Singapore: John Wiley & Sons, 1990, 664 p.

GMEHLING, J., LIU, D. D. AND PRAUSNITZ, J. M., High-pressure vapor-liquid equilibria for mixtures containing one or more polar components, *Chemical Engineering Science*, Vol.34, pp. 951-958 (1978).

GMEHLING, J., ONKEN, U., Vapor-liquid equilibrium data collection, *chemistry data series*, Vol.1, part. 2a, Dortmund: Dechema, 1977.

GMEHLING, J., ONKEN, U. AND ARLT, W., Vapor-liquid equilibrium data collection, *chemistry data series*, Vol.1, part. 2c, Dortmund: Dechema, 1982a.

GMEHLING, J., ONKEN, U. AND WEIDLICH, U., Vapor-liquid equilibrium data collection, *chemistry data series*, Vol.1, part. 2d, Dortmund: Dechema, 1982b

GMEHLING, J., ONKEN, U. AND GRENZHEUSER, P., Vapor-liquid equilibrium data collection, *chemistry data series*, Vol.1, part. 5, Dortmund: Dechema, 1982.

HAUGHNEY, M., FERRARIO, M. E McDONALD, I. R. Molecular-dynamics simulation of liquid methanol. *J.Phys. Chem.*. Vol. 91, pp. 4943 – 4940 (1987).

HEIDEMANN, R. A. E PRAUSNITZ, J. M. A van der walls-type equation of state for fluids with associating molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 73, pp. 1773 – 1776 (1976).

HOFMAN, T. AND NAGATA, I. Determination of association constants for alcohols based on ethers as homomorphs. *Fluid Phase Equilibria*, vol.25, nº 2, pp. 113-128 (1986).

HURON, M. J. AND VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, vol.3, nº 4 pp. 255-271 (1979).

HUANG, S. H. AND RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res* , vol.29, pp 2284-2294 (1990).

KONTOGEORGIS, G. M., VOUTSAS, E. C., YAKOUMIS, I. V. AND TASSIOS, D. P.,
An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.35, pp. 4310-4318 (1996).

KRETCSCHMER, C. B. AND WIEBE, R. Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures. *J. of Chemical physics*, vol.22 n° 10, pp. 1697-1700 (1954).

LEE, Y. P., RANGAIAH, G. P. AND LUUS, R. Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization. *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 23, pp. 1183-1191(1999).

KNAPP, H., DÖRING, R., OELLRICH, L. et al. Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances. *Chemistry Data Series*, v.VI, Dortmund, Dechema, 1982.

MICHELSEN, M. L. A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, vol.60, n° 1-2, pp47-58 (1990a).

MICHELSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, vol.60, n° 1-2, pp213-219 (1990b).

MOHAMED, R. S., HOLDER, G. D., High-pressure phase-behavior in systems containing CO₂ and heavier compounds with similar vapor. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 32 (3), pp. 295-317 (1987).

MCQUARRIE, *Statistical mechanics*, 2° Ed., New York, Happer and Row, 1976 642p.

NAJJAR, Y. S. H. Determination of thermodynamic properties of some engineering fluids using two-constant equation of state, *Thermochimica Acta*, Vol. 303, pp. 137-143 (1997).

QMCWEB: *Artigo sobre forças intermoleculares*. Disponível em: http://www.quimica.matrix.com.br/artigos/forcas_intermoleculares.html, 21 de agosto de 2002.

PENG, D-Y. E ROBINSON, D. B., New two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, pp. 59-64 (1976).

PESSOA FILHO, P. A. *Equações de Estado para compostos auto-associativos: Modificação da equação de Redlich-Kwong-Soave por meio da abordagem química*. São Paulo: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 164 p. Tese (mestrado)

PESSÔA FILHO, P. A. E MOHAMED, R. S. A chemical theory based of equation of state for self-associating compounds, *Thermochimica acta*, Vol. 328, pp 65-71 (1999).

PRESS, W. H. (editor), TEUKOLSKY, S. A. (colaborador), VETTERLING, W. T. (colaborador), FLANNERY, B. P. (colaborador), *Numerical recipes in Fortran 77: the art of scientific computing*, 2º Ed., Cambridge: Cambridge Univ., 1992, 933 p.

PRAUSNITZ, J. M LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G., *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 3º Ed., Upper Sadler River: Prentice Hall PTR, 1999, 860 p.

- PRIGOGINE, I. DEFAY, R. *Chemical Thermodynamics*, 1º Ed., Hong Kong: Longman Group Ltd., 1954, 543 p.
- REDLICH, O., KWONG, J. N. S., On the thermodynamics solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions, *Chem. Rev.*, vol. 44, pp. 233-244 (1949).
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. *The properties of gases and liquids*, 4. Ed., Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1973, 741 p.
- RENON, H. AND PRAUSNITZ, J. M., On thermodynamics of alcohol-hydrocarbon solutions. *Chemical Engineering Science*, vol. 22, pp. 299-307 (1967).
- RENON, H. AND PRAUSNITZ, J. M., Local compositions in the thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, vol. 14, pp. 135-144 (1968).
- ROYER, D. J. *Bonding Theory*, 1º Ed., United State of America: McGraw-Hill Book Company, 1968, 275 p.
- SMITH, B. D. AND SRIVASTAVA, R. , *Thermodynamic data for pure compounds, part A: hydrocarbons and ketones*, Amsterdan: Elsevier, 1986a.
- SMITH, B. D. AND SRIVASTAVA, R. , *Thermodynamic data for pure compounds, part B: halogenated hydrocarbons and alcohols*, Amsterdan: Elsevier, 1986b.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, 1197-1203, 1972.

SURESH, S. J. AND ELLIOTT Jr, J. R., , *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 2783-, 1992.

TESTER, J. W. and MODELL, M.. *Thermodynamics and its applications*, 3. Ed., Upper Sadler River, Prentice Hall PTR, 1996, 936 p.

VARGAFTIK, N. *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*, Washington: Hemisphere, 1975.

VINOGRADOV, S. N., LINNELL, R. H., *Hydrogen Bonding*, 1. Ed., New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1971, 319 p.

VOUTSAS, E. C., YAKOUMIS, I. V. AND TASSIOS, D. P., Prediction of phase equilibria in water/alcohol/alkane systems . *Fluid Phase Equilibria*, vol. 158-160, pp. 151-163 (1999).

WENZEL, H. AND KROP, E. Phase equilibrium by equation of state: a short-cut method allowing for association, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 59, pp. 147-169 (1990).

WENZEL, H., MOORWOOD, R. A. S. AND BAUMGARTNER, M., Calculation of vapour-liquid equilibrium of associated systems by an equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 9, pp. 225-266 (1982).

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces 1. Statistical thermodynamics, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 35 (1-2), pp. 19-34 (1984).

- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces 2. Thermodynamic perturbation-theory and integral-equations, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 35 (1-2), pp. 35-47 (1984).
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces 3. Multiple attraction sites, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 42 (3-4), pp. 459-476 (1986).
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces 4. Equilibrium polymerization, *Journal of Statistical Physics*, Vol. 42 (3-4), pp. 477-492 (1986).
- WOOLEY, H. W., Representation of gas properties in terms of molecular clusters, *J. Chem. Phys.*, Vol. 21, pp. 236-241 (1953).
- YAKOUMIS, I. V., KONTOGEORGIS, G. M., VOUSAS, E. C. E TASSIOS, D. P., Vapor-liquid for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 130, pp. 31-47 (1997).
- YU, J. M., LU, B. C.-Y. E IWAY, Y., Simultaneous calculations of VLE and saturated liquid and vapor volumes by means of a 3P1T cubic EOS, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 37, pp. 207-222 (1987).

Apêndice A: Descrição das equações

A.1 Equação de Redlich-Kwong-Soave

A equação de Redlich-Kwong-Soave é escrita como

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T,w)}{V(V-b)} \quad (\text{A.1-1})$$

em que o parâmetro energético $a(T,w)$ é dado por

$$a(T,w) = a_c \alpha(T_R, w)$$
$$a_c = 0.42745 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{A.1-2})$$

$$\alpha(T_R, w) = \left[1 + (0.48508 - 1.5517w - 0.15613w^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

e o parâmetro de volume

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{A.1-3})$$

A.2 Equação de Peng-Robinson

A Equação de Peng-Robinson é escrita:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 - 2bV - b^2} \quad (\text{A.2-1})$$

ou

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (\text{A.2-2})$$

com

$$\begin{aligned} a(T) &= a(T_R, w) * a(T_C) \\ a(T_R, w) &= [1 + \kappa(1 - T_R^{0.5})]^2 \\ \kappa &= 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2 \\ a(T_C) &= \frac{0.45724(RT_C)^2}{P_C} \end{aligned} \quad (\text{A.3-3})$$

e o parâmetro de volume

$$b = 0.778 \frac{RT_C}{P_C} \quad (\text{A.2-4})$$

A.3 Regra de Mistura

A regra de mistura utilizada neste trabalho é a regra clássica, quadrática para o parâmetro energético

$$n^2 a = \sum_j \sum_k n_j n_k a_{jk} \quad (\text{A.3-1})$$

com a seguinte regra de combinação para os multímeros:

$$a_{jk} = \sqrt{a_j a_k} \quad (\text{A.3-2a})$$

e para espécies quaisquer:

$$a_{jk} = \sqrt{a_j a_k} (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{A.3-2b})$$

Para o parâmetro de volume:

$$nb = \sum_j n_j b_j \quad (\text{A.3-3})$$

Escrevendo as equações acima em função de frações molares

$$a = \sum_j \sum_k z_j z_k a_{jk} \quad (\text{A.3-4})$$

$$b = \sum_j z_j b_j \quad (\text{A.3-5})$$

A.4 Propriedades Reduzidas

$$T_R = \frac{T}{T_C} \quad (\text{A.4-1})$$

$$P_R = \frac{P}{P_C} \quad (\text{A.4-2})$$

Apêndice B: Fluxogramas de cálculos

B.1 Substância Pura

Fluxograma utilizado para o cálculo para substância pura em uma dada temperatura e equação de estado.

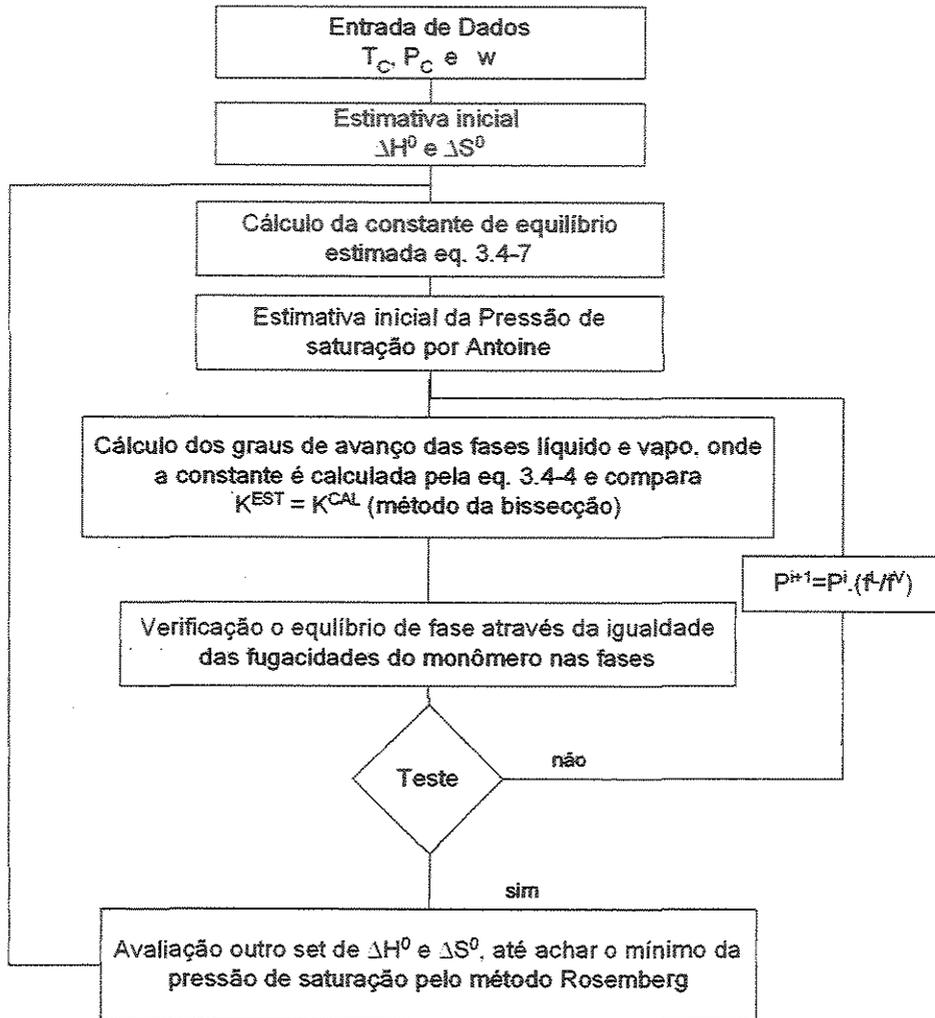


Figura B.1-1: Fluxograma utilizado para o cálculo para substância pura em uma dada temperatura e equação de estado.

B.2 Mistura com inertes

Fluxograma utilizado para o cálculo de uma mistura binária de um composto auto-associativo e um composto inerte em uma dada temperatura e equação de estado

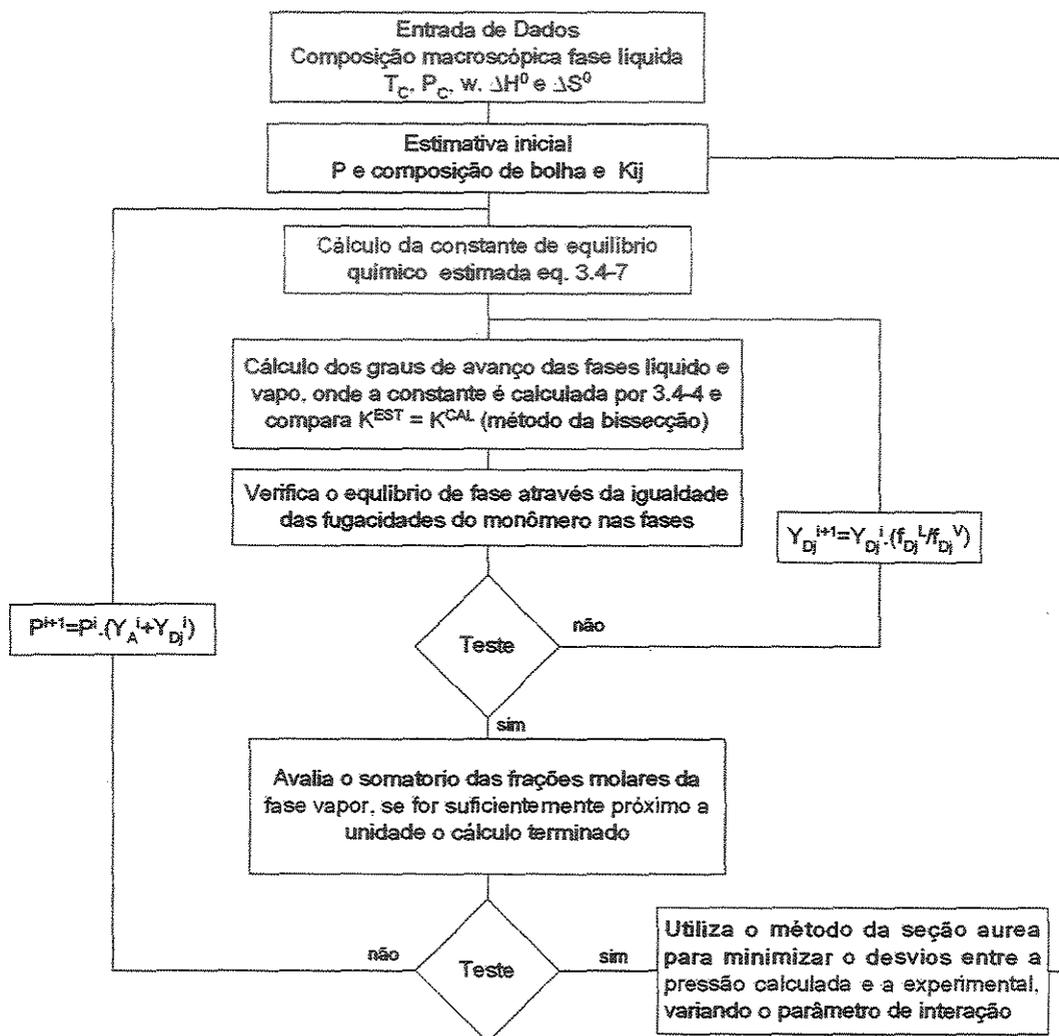


Figura B.2-1: Fluxograma utilizado para o cálculo de uma mistura binária de um composto auto-associativo e um composto inerte em uma dada temperatura e equação de estado

Apêndice C: Constantes de Antoine e Propriedades Críticas

Este apêndice é dividido em três partes. A primeira refere-se às equações utilizadas na estimativa inicial da pressão de saturação; a segunda, aos valores das constantes das equações para cada substância e indicando também qual a equação foi usada. Na terceira e última parte estão os valores de temperatura e pressão crítica das substâncias utilizadas.

C.1 Equações tipo Antoine utilizadas

Equação tipo 1

$$\ln\left(\frac{P^{SAT}}{P_C}\right) = (1-x)^{-1} \left[(VP_A)x + (VP_B)x^{1.5} + (VP_C)x^3 + (VP_D)x^6 \right] \quad (C.1-01)$$

$$x = 1 - \frac{T}{T_C} \quad (C.1-02)$$

Equação tipo 2

$$\ln(P^{SAT}) = (VP_A) - \frac{(VP_B)}{T + VP_C} \quad (C.1-03)$$

C.2 Valores das constantes nas equações de pressão de saturação

Tabela C.2-1: Constantes e equação utilizada na estimativa inicial da pressão de saturação para os álcoois

Composto	VP _A	VP _B	VP _C	VP _D	Eq.
ácido acético	-7,831830	0,000055	0,247090	-8,504620	1
ácido propiônico	-8,699580	1,494600	-4,503350	1,068980	1
Metanol	-8,547960	0,769820	-3,108500	1,544810	1
Etanol	-8,518380	0,341630	-5,736830	8,325810	1
1-propanol	-8,055940	0,004252	-7,512960	6,890040	1
2-propanol	-8,169270	-0,094321	-8,100400	7,850000	1
1-butanol	-7,805780	0,324560	-9,412650	2,646430	1
2-butanol	-8,007560	-0,537830	-9,342400	6,686920	1
2-metil-1-propanol	10,2510	2874,73	-100,30	-	2
2-metil-2-propanol	10,2346	2658,29	-95,50	-	2
2-metil-1-butanol	-9,263100	3,870000	-15,36000	12,14640	1
3-metil-1-butanol	10,0925	3026,43	-104,10	-	2
Fenol	-8,755000	2,926510	-6,316010	-1,368890	1
Água	-7,64510	1,458380	-2,775800	-1,233030	1

* Obtido de Reid e Prausnitz (1987)

Tabela C.2-2: Constantes e equação utilizada na estimativa inicial da pressão de saturação para os hidrocarbonetos

Composto	VP _A	VP _B	VP _C	VP _D	Eq.
Propano	-6,72219	1,33236	-2,13868	-1,38551	1
Butano	-6,88709	1,50090	-2,52717	-1,49776	1
Pentano	-7,28936	1,53679	-3,08367	-1,02456	1
Hexano	-7,46765	1,44211	-3,28222	-2,50941	1
Ciclo-hexano	-6,96009	1,31328	-2,75683	-2,45491	1
Metil-ciclo-hexano	-7,01915	1,09615	-2,37009	-3,37562	1
Heptano	-7,62477	1,47806	-3,53611	-2,70794	1
Octano	-7,91211	1,38007	-3,80435	-4,50132	1
Decano	-8,56523	1,97756	-5,81971	-0,29982	1
Benzeno	-6,98273	1,33213	-2,62863	-3,33399	1
Tolueno	-7,25607	1,38091	-2,62863	-2,79168	1
Etilbenzeno	-7,48645	1,45488	-3,37538	-2,23048	1
2-metil butano	-7,12727	1,38996	-2,54302	-2,45657	1
2-metil 1-buteno	-6,82990	0,72660	-2,15363	-3,62225	1

* Obtido de Reid e Prausnitz (1987)

C.3 Propriedades Críticas e fator acêntrico

Tabela C.3-1: Propriedades críticas dos álcoois.

Composto	T _c (K)	P _c (bar)
ácido acético	592,7	57,9
ácido propiônico	612,	54,
Metanol	512,6	80,92
Etanol	513,9	61,3
1-propanol	536,8	51,7
2-propanol	508,3	47,6
1-butanol	536,1	41,8
2-butanol	563,1	44,2
2-metil-1-propanol	547,8	43,
2-metil-2-propanol	506,2	39,7
2-metil-1-butanol	571,0	33,4
3-metil-1-butanol	579,4	n.d.
Fenol	694,2	61,3
Água	647,3	221,2

* Obtido de Reid e Prausnitz (1987)

Tabela C.3-2: Propriedades críticas e fator acêntrico dos hidrocarbonetos.

Composto	T _c (K)	P _c (bar)	w
Propano	369,8	42,5	0,153
Butano	425,2	38,0	0,199
Pentano	469,7	33,7	0,251
Hexano	507,5	30,1	0,299
Ciclo-hexano	553,5	40,7	0,212
Metil-ciclo-hexano	572,2	34,7	0,236
Heptano	540,3	27,4	0,349
Octano	568,8	24,9	0,398
Decano	617,7	21,2	0,489
Benzeno	562,2	48,9	0,212
Tolueno	591,8	41,0	0,263
Etilbenzeno	617,17	36,09	0,304
2-metil butano	460,34	33,9	0,227
2-metil 1-buteno	465	34,5	0,236

* Obtido de Reid e Prausnitz (1987)

Apêndice D

D.1 Desvios no cálculo do ponto de bolha de misturas binárias com apenas uma substância associativa utilizando a equação de Redlich-Kwong-Soave original (RKS) e a modificada (ARKS2)

A Tabela D.1-1 apresenta os desvios na pressão de saturação, composição de bolha e o valor do parâmetro de interação binária nas misturas álcool / substâncias inertes utilizando a equação modificada (ARKS2), já a Tabela D.1-2 apresenta os mesmos desvios utilizando a equação original de Redlich-Kwong-Soave. As Tabelas D.1-3 e D.1-4 são análogas as Tabelas D.1-1 e D.1-2, apenas com a diferença que são para as misturas ácido / substância inerte.

Tabela D.1-1: Desvios e parâmetros utilizando ARKS2

Álcool	Inertes	T (K)	Ref.	$\frac{ \Delta P }{P}$ (%)	$ \Delta y $	δ_D	Misc. Parc.	
Metanol	Butano	323,15	1	4,50	0,03123	0,1534034	Não	
		308,15	3	7,35	n.d.	0,1555755	Sim	
		333,15	1	4,40	0,06778	0,1589195	Sim	
	ciclo hexano	348,15	3	5,47	n.d.	0,1819749	Sim	
		318,15	3	3,66	0,04225	0,1465475	Sim	
		328,15	3	4,96	0,03394	0,1518523	Sim	
	Metil ciclo hexano	333,15	1	6,81	0,03735	0,1645307	Sim	
		Benzeno	298,15	1	3,61	n.d.	0,1105633	Sim
			308,15	3	2,14	0,03866	0,077944	Não
	318,15		3	3,58	0,04430	0,0864186	Não	

Metanol	Benzeno	328,15	3	1,80	0,06556	0,0877601	Não
		363,15	3	0,71	0,01751	0,0943690	Não
Etanol	Pentano	283,15	1	3,86	0,00482	0,0333456	Não
		293,15	1	2,79	0,00504	0,0421699	Sim
	Hexano	298,15	1	1,99	0,01001	0,0657035	Não
		303,15	1	2,48	n.d.	0,0657773	Não
		313,15	1	2,16	n.d.	0,0653650	Não
		323,15	1	1,60	n.d.	0,0648994	Não
		333,15	1	1,49	n.d.	0,0633474	Não
		343,15	1	1,42	n.d.	0,0593675	Não
		353,15	1	1,59	n.d.	0,0557637	Não
	Heptano	303,15	3	3,46	0,02268	0,0714494	Não
		313,15	1	0,48	0,01400	0,0652083	Não
		333,15	1	1,37	0,01208	0,0641787	Não
	Octano	318,15	1	2,37	0,01171	0,0663583	Não
		328,15	1	3,84	0,02080	0,0662653	Não
		338,15	1	3,50	0,01989	0,0651553	Não
348,15		1	4,83	0,02583	0,0605465	Não	
Ciclo hexano	283,15	3	2,12	0,01019	0,0576952	Não	
	293,15	1	1,95	n.d.	0,0660893	Não	
	298,15	1	1,13	0,00890	0,0677983	Não	
	303,15	3	2,51	0,02241	0,0661949	Não	
	323,15	1	1,57	n.d.	0,0692000	Não	
	338,15	1	1,16	n.d.	0,0681230	Não	

Etanol	Metil ciclo hexano	283,15	3	3,02	0,07031	0,0847423	Sim
		293,15	3	2,30	0,05994	0,0833816	Sim
		303,15	3	1,55	0,05092	0,0819565	Sim
		308,15	3	1,81	0,04549	0,0802783	Sim
		328,15	3	1,21	0,03361	0,0781126	Sim
Benzeno		293,15	3	1,25	n.d.	0,0164292	Não
		298,15	3	0,46	0,00864	0,0166192	Não
		308,15	1	3,33	n.d.	0,0306111	Não
		313,15	3	1,26	0,01254	0,0162730	Não
		318,15	3	0,64	0,00951	0,0150966	Não
		323,15	3	1,36	0,01671	0,0154235	Não
		328,15	3	0,66	0,01043	0,0160265	Não
		333,15	3	1,13	0,02087	0,0122696	Não
Tolueno		308,15	3	1,57	0,02380	0,0347329	Não
		318,15	1	4,68	0,04596	0,0336174	Não
		323,15	3	1,06	0,00887	0,0374294	Não
		328,15	3	1,52	0,01781	0,0319766	Não
		343,15	3	3,63	0,00722	0,0405134	Não
		348,15	3	3,51	0,00894	0,0371962	Não
		358,15	3	3,92	0,01431	0,0320308	Não
1-Propanol	Hexano	298,15	1	0,78	0,00525	0,0395375	Não
		308,15	1	3,17	n.d.	0,0295506	Não
		323,15	1	1,76	0,01003	0,0269397	Não
	Heptano	298,15	1	2,55	n.d.	0,0393253	Não

1-Propanol	Heptano	333,15	1	2,08	0,02260	0,0370935	Não	
	Decano	368,15	3	12,0	0,02832	0,0293031	Não	
	Ciclo hexano	298,15	1	2,14	0,00741	0,0325645	Não	
		328,15	3	2,23	0,01830	0,0343601	Não	
		338,15	3	1,83	0,01577	0,0352516	Não	
	Benzeno	293,15	3	1,61	n.d.	0,0091543	Não	
		303,15	3	1,23	n.d.	0,0096336	Não	
		313,15	3	1,41	n.d.	0,0131207	Não	
		318,15	3	1,24	0,01449	-0,003335	Não	
		323,15	3	2,15	n.d.	0,0106431	Não	
		333,15	3	1,69	n.d.	0,0042340	Não	
		343,15	3	1,46	n.d.	0,0006697	Não	
	2-Propanol	Hexano	303,15	2	2,69	0,01278	0,0302266	Não
313,15			2	2,79	0,01915	0,0327571	Não	
328,21			2	1,03	0,00883	0,0577507	Não	
331,15			2	1,76	0,02935	0,0545492	Não	
Heptano		303,15	2	2,87	0,03581	0,0306470	Não	
		313,15	2	1,07	0,00955	0,0330068	Não	
		331,15	2	2,57	0,03527	0,0528305	Não	
Tolueno		298,15	2	1,88	n.d.	0,0293228	Não	
		303,15	2	1,70	n.d.	0,0301440	Não	
		313,15	2	1,03	n.d.	0,0311484	Não	
1-butanol		Ciclo hexano	308,15	2	7,06	0,00807	0,0286970	Não
		Tolueno	333,31	2	1,53	0,02079	0,0199292	Não

1-butanol	Tolueno	343,15	2	0,89	0,02344	0,0191220	Não	
		353,15	2	1,06	0,02493	0,0167541	Não	
2-butanol	Heptano	338,15	2	1,11	0,01957	0,0335164	Não	
	Tolueno	333,31	2	1,20	0,03091	0,0178850	Não	
		343,40	2	2,30	0,03945	0,0164048	Não	
		353,44	2	2,33	0,03969	0,0131667	Não	
Fenol	Octano	383,15	2	1,31	0,00573	0,0635462	Não	
	Decano	393,15	2	0,79	0,01192	0,0567430	Não	
		418,15	2	1,38	n.d.	0,0496215	Não	
		433,15	2	1,43	n.d.	0,0411462	Não	
		Benzeno	353,15	2	1,57	0,00192	0,0065800	Não
2-metil	Heptano	338,15	2	0,87	0,00870	0,0231634	Não	
1-propanol	Ciclo hexano	298,15	2	4,78	0,02643	-0,007337	Não	
		Tolueno	333,31	2	1,09	0,02152	0,0026741	Não
			343,40	2	1,67	0,38052	0,0019965	Não
			353,44	2	2,32	0,02544	-0,003927	Não
2-metil	Heptano	338,15	2	1,17	0,00980	-0,000006	Não	
2-propanol	Benzeno	343,15	2	1,47	0,01884	-0,040720	Não	
		Tolueno	333,31	2	3,10	0,02935	-0,013657	Não
			343,40	2	3,33	0,02331	-0,015983	Não
		353,44	2	4,42	0,03404	-0,019338	Não	

Tabela D.1-2: Desvios e parâmetros utilizando RKS

Álcool	Inertes	T (K)	Ref.	$\overline{ \Delta P }$ (%)	$\overline{ \Delta y }$	δ_D	Misc. Parc.	
Metanol	Butano	323,15	1	12,3	0,02490	0,0448664	Sim	
		308,15	3	21,5	n.d.	0,0256298	Sim	
	Hexano	333,15	1	16,0	0,12419	0,0435256	Sim	
		348,15	3	17,1	n.d.	0,0786869	Sim	
		ciclo hexano	318,15	3	11,5	0,09828	0,0875446	Sim
	Metil Ciclo hexano	328,15	3	14,9	0,11568	0,0947113	Não	
		333,15	1	16,9	0,10282	0,0904813	Sim	
	Benzeno	Benzeno	298,15	1	12,0	n.d.	0,1176972	Sim
			308,15	3	8,44	0,09216	0,0988315	Sim
		318,15	3	8,98	0,07285	0,1063100	Sim	
328,15		3	8,42	0,08505	0,1034895	Sim		
363,15		3	5,46	0,3869	0,1203703	Não		
Etanol	Pentano	283,15	1	13,5	0,01498	0,0048241	Sim	
		293,15	1	13,1	0,01798	0,0189450	Sim	
	Hexano	298,15	1	13,8	0,05530	0,0474191	Sim	
		303,15	1	14,6	n.d.	0,0507975	Sim	
		313,15	1	13,9	n.d.	0,0581903	Sim	
		323,15	1	12,9	n.d.	0,0765818	Sim	
		333,15	1	11,9	n.d.	0,0835394	Sim	
		343,15	1	10,9	n.d.	0,0958370	Sim	
		353,15	1	9,95	n.d.	0,1036524	Sim	

Etanol	Heptano	303,15	3	19,6	0,13428	0,0430872	Sim
		313,15	1	6,56	0,09043	0,0540360	Sim
		333,15	1	7,55	0,07238	0,0621900	Sim
	Octano	318,15	1	12,6	0,08463	0,0414569	Sim
		328,15	1	14,5	0,09306	0,0458370	Sim
		338,15	1	12,3	0,07378	0,0510176	Sim
		348,15	1	13,2	0,07574	0,0643843	Sim
Ciclo hexano		283,15	3	12,4	0,06121	0,0775789	Sim
		293,15	1	9,17	0,06333	0,0985494	Sim
		298,15	1	10,1	n.d.	0,0863987	Sim
		303,15	3	10,8	0,07985	0,0995640	Sim
		323,15	1	6,79	n.d.	0,1201854	Sim
		338,15	1	5,68	n.d.	0,1268610	Sim
Metil ciclo hexano		283,15	3	12,7	0,12124	0,0871727	Sim
		293,15	3	10,4	0,11294	0,0904514	Não
		303,15	3	8,60	0,10267	0,0925594	Sim
		308,15	3	10,7	0,10454	0,0928789	Sim
		328,15	3	11,0	0,08824	0,1002103	Sim
Benzeno		293,15	3	7,63	n.d.	0,0938283	Sim
		298,15	3	6,66	0,04587	0,0872113	Não
		308,15	1	8,26	n.d.	0,1045127	Sim
		313,15	3	5,98	0,05215	0,0955158	Não
		318,15	3	5,71	0,05862	0,1008370	Não
		323,15	3	6,06	0,04835	0,0981647	Não

Etanol	Benzeno	328,15	3	5,65	0,05027	0,1053692	Não
		333,15	3	5,03	0,05019	0,1071689	Não
	Tolueno	308,15	3	10,1	0,07949	0,0823506	Sim
		318,15	1	12,4	0,07388	0,0935950	Sim
		323,15	3	3,05	0,04567	0,0853081	Não
		328,15	3	6,72	0,05634	0,0860932	Não
		343,15	3	2,77	0,04124	0,0962541	Não
		348,15	3	3,26	0,03874	0,0968108	Não
		358,15	3	3,93	0,03297	0,1021648	Não
1-Propanol	Hexano	298,15	1	11,5	0,03254	0,0480662	Sim
		308,15	1	11,2	n.d.	0,0481910	Não
		323,15	1	10,2	0,04106	0,0452366	Não
	Heptano	298,15	1	11,5	n.d.	0,0454945	Sim
		333,15	1	9,69	0,06881	0,0608201	Não
	Decano	368,15	3	13,2	0,03033	0,0611617	Não
	Ciclo hexano	298,15	1	9,40	0,03862	0,073618	Não
		328,15	3	7,98	0,04658	0,0902880	Não
		338,15	3	9,04	0,04349	0,0975277	Não
	Benzeno	293,15	3	7,24	n.d.	0,0808488	Não
		303,15	3	6,49	n.d.	0,0856128	Não
		313,15	3	5,19	n.d.	0,0891682	Não
		318,15	3	5,80	0,02708	0,0791178	Não
		323,15	3	4,29	n.d.	0,1050596	Não
		333,15	3	3,94	n.d.	0,0931700	Não

1-Propanol	Benzeno	343,15	3	3,75	n.d.	0,1012845	Não	
2-Propanol	Hexano	303,15	2	7,13	0,03542	0,0444249	Não	
		313,15	2	5,10	0,04090	0,0598469	Não	
		328,21	2	7,11	0,05241	0,0865786	Não	
		331,15	2	6,80	0,04404	0,0838940	Não	
	Heptano	303,15	2	7,24	0,08234	0,0378573	Não	
		313,15	2	6,36	0,05756	0,0499677	Não	
		331,15	2	7,08	0,05951	0,0689356	Não	
	Tolueno	298,15	2	8,14	n.d.	0,0740074	Não	
		303,15	2	8,31	n.d.	0,0757188	Não	
		313,15	2	7,50	n.d.	0,0787138	Não	
	1-butanol	Ciclo hexano	308,15	2	13,5	0,02464	0,0700066	Não
		Tolueno	333,31	2	7,97	0,03706	0,0745096	Não
343,40			2	5,99	0,03987	0,0739110	Não	
353,44			2	5,23	0,03102	0,0777571	Não	
2-butanol	Heptano	338,15	2	5,82	0,05576	0,0695627	Não	
	Tolueno	333,31	2	6,25	0,03807	0,0730939	Não	
		343,40	2	5,30	0,02898	0,0760077	Não	
		353,44	2	4,20	0,02635	0,0782888	Não	
Fenol	Octano	383,15	2	11,2	0,02737	-0,003476	Sim	
	Decano	393,15	2	10,1	0,06307	-0,012560	Sim	
		418,15	2	7,10	n.d.	0,0036534	Sim	
		433,15	2	5,33	n.d.	0,0072682	Sim	
	Benzeno	353,15	2	3,72	0,00130	0,0173709	Sim	

2-metil	Heptano	338,15	2	7,11	0,06883	0,0784136	Não
1-propanol	Ciclo hexano	298,15	2	11,4	0,05264	0,0646378	Não
	Tolueno	333,31	2	6,49	0,04427	0,0666420	Não
		343,40	2	4,83	0,04802	0,0757188	Não
		353,44	2	7,39	0,02559	0,0836920	Não
2-metil	Heptano	338,15	2	4,80	0,04793	0,0747281	Não
2-propanol	Benzeno	343,15	2	2,54	0,02659	0,0748796	Não
		Tolueno	333,31	2	4,86	0,02796	0,0737668
		343,40	2	3,24	0,02155	0,0780482	Não
		353,44	2	2,67	0,01224	0,0823506	Não

Tabela D.1-3: Desvios e parâmetros utilizando ARKS

Ácido	Inertes	T (K)	Ref.	$\frac{ \Delta P }{P}$ (%)	$ \Delta y $	δ_D	Misc. Parc.
Acético	2 metil butano	343,15	5	3,55	n.d.	0,1119643	Não
		343,15	5	4,34	n.d.	0,0704366	Não
	Heptano	303,15	5	1,65	0,04735	0,1147868	Sim
		313,15	5	1,90	0,05289	0,1132479	Sim
	Benzeno	293,15	5	1,15	0,02486	0,0332860	Não
		303,15	5	3,64	n.d.	0,0485085	Não
		313,15	5	4,74	n.d.	0,051642	Não
		323,15	5	1,89	0,01456	0,0302044	Não

Acético	Benzeno	333,15	5	5,38	n.d.	0,0606897	Não
		343,15	5	4,51	n.d.	0,0613591	Não
	Tolueno	303,15	5	0,88	0,0354	0,0467248	Não
		343,09	5	0,98	0,01856	0,0497004	Não
		353,20	5	0,82	0,1253	0,0575414	Não
		373,15	5	1,38	0,01835	0,0632725	Não
Etil benzeno	333,15	5	3,62	0,01259	0,0489097	Não	
Propiônico	Heptano	323,15	5	0,88	0,02954	0,0546548	Não
	Benzeno	313,15	5	4,37	0,092046	-0,019483	Não

Tabela D.1-4: Desvios e parâmetros utilizando RKS

Ácido	Inertes	T (K)	Ref.	$\overline{ \Delta P }$ (%)	$\overline{ \Delta y }$	δ_D	Misc. Parc.
Acético	2 metil butano	343,15	5	5,45	n.d.	0,0553911	Não
		343,15	5	11,3	n.d.	0,0155240	Não
	Heptano	303,15	5	14,6	0,15154	0,0404382	Sim
		313,15	5	11,9	0,15465	0,0416194	Sim
	Benzeno	293,15	5	3,76	0,08800	0,0580225	Não
		303,15	5	11,1	n.d.	0,0697431	Não
		313,15	5	11,0	n.d.	0,0762433	Não
		323,15	5	6,36	0,06438	0,0782933	Não
		333,15	5	10,7	n.d.	0,0877155	Não

Acético	Benzeno	343,15	5	9,70	n.d.	0,0953166	Não
	Tolueno	303,15	5	6,04	0,12018	0,0728964	Não
		343,09	5	1,57	0,05905	0,0810091	Não
		353,20	5	2,50	0,05870	0,0872930	Não
		373,15	5	2,03	0,06543	0,0922105	Não
	Etil benzeno	333,15	5	5,77	0,070285	0,0713176	Sim

Os desvios dos sistemas ácido propiônico / heptano e ácido propiônico / benzeno para a equação original não puderam ser calculados devido a falta de dados de temperatura e pressão crítica do ácido propiônico.

D.2 Desvios no cálculo do ponto de bolha de misturas binárias com apenas uma substância associativa utilizando a equação de Peng-Robinson original (PR) e a modificada (APR)

A Tabela D.2-1 apresenta os desvios na pressão de saturação, composição de bolha e o valor do parâmetro de interação binária nas misturas álcool / substâncias inertes utilizando a equação modificada (APR), já a Tabela D.2-2 apresenta os mesmos desvios utilizando a equação original de Peng-Robinson. As Tabelas D.2-3 e D.2-4 são análogas as Tabelas D.2-1 e D.2-2, apenas com a diferença que são para as misturas ácido / substância inerte.

Tabela D.2-1: Desvios e parâmetros utilizando APR

Álcool	Inertes	T (K)	Ref.	$\frac{ \Delta P }{\rho}$ (%)	$\frac{ \Delta y }{\rho}$	δ_D	Misc. Parc.	
Metanol	Butano	323,15	1	4,72	0,02243	0,1411594	Sim	
		308,15	3	9,70	n.d.	0,1665428	Sim	
		333,15	1	6,14	0,04816	0,1495315	Sim	
	ciclo hexano	348,15	3	7,48	n.d.	0,2044431	Sim	
		318,15	3	4,40	0,05174	0,1627156	Sim	
		328,15	3	5,41	0,05932	0,1733483	Não	
	Metil ciclo hexano	333,15	1	6,06	0,02960	0,1589241	Sim	
		Benzeno	298,15	1	2,84	n.d.	0,0873214	Não
	308,15		3	2,60	0,03472	0,1050563	Sim	
	318,15		3	5,26	0,05576	0,1156737	Sim	
	328,15		3	1,85	0,06702	0,118144	Sim	
	363,15		3	2,02	0,02822	0,1337879	Não	
	Etanol	Pentano	283,15	1	5,41	0,00582	0,0209957	Não
			293,15	1	3,86	0,00579	0,0316370	Não
Hexano		298,15	1	0,57	0,00981	0,0508115	Não	
		303,15	1	1,27	n.d.	0,0541599	Não	
		313,15	1	1,39	n.d.	0,0558805	Não	
		323,15	1	1,31	n.d.	0,0575754	Não	
		333,15	1	1,52	n.d.	0,0584752	Não	
		343,15	1	1,63	n.d.	0,0570851	Não	
		353,15	1	1,83	n.d.	0,0563974	Não	

Etanol	Heptano	303,15	3	3,21	0,06567	0,0861076	Sim
		313,15	1	0,54	0,01113	0,0537917	Não
		333,15	1	1,44	0,01955	0,0619356	Não
Octano	Octano	318,15	1	2,49	0,01076	0,0589259	Não
		328,15	1	4,16	0,02156	0,0638803	Não
		338,15	1	3,74	0,02473	0,0692937	Não
		348,15	1	5,27	0,03095	0,0679091	Não
Ciclo hexano	Ciclo hexano	283,15	3	1,23	0,04609	0,0572054	Não
		293,15	1	1,18	n.d.	0,0479175	Não
		298,15	1	0,57	0,01015	0,0522823	Não
		303,15	3	2,66	0,03573	0,0684692	Não
		323,15	1	0,97	n.d.	0,0611883	Não
		338,15	1	1,09	n.d.	0,0653511	Não
Metil ciclo hexano	Metil ciclo hexano	283,15	3	3,97	0,05485	0,0903385	Sim
		293,15	3	3,14	0,05365	0,0927467	Sim
		303,15	3	1,91	0,05309	0,0968692	Sim
		308,15	3	1,27	0,05648	0,0977635	Sim
		328,15	3	0,76	0,04750	0,1002846	Sim
Benzeno	Benzeno	293,15	3	4,03	n.d.	0,0216494	Não
		298,15	3	0,77	0,05565	0,0232956	Não
		308,15	1	2,69	n.d.	0,0161395	Não
		313,15	3	2,90	0,05258	0,0308987	Não
		318,15	3	1,67	0,05607	0,0306105	Não
		323,15	3	3,26	0,05947	0,0333887	Não

Etanol	Benzeno	328,15	3	1,27	0,05781	0,0364875	Não
		333,15	3	2,25	0,05458	0,0346319	Não
	Tolueno	308,15	3	4,69	0,03751	0,0536090	Não
		318,15	1	4,94	0,03259	0,0291680	Não
		323,15	3	3,40	0,05982	0,0706470	Não
		328,15	3	5,60	0,04866	0,0608734	Não
		343,15	3	6,40	0,05293	0,076031	Não
		348,15	3	6,09	0,05437	0,0771227	Não
		358,15	3	5,74	0,05810	0,0812616	Não
1-Propanol	Hexano	298,15	1	1,20	0,00331	0,0311172	Não
		308,15	1	2,17	n.d.	0,0239181	Não
		323,15	1	1,50	0,01037	0,0224977	Não
	Heptano	298,15	1	0,96	n.d.	0,0267643	Não
		333,15	1	2,09	0,02245	0,0295766	Não
	Decano	368,15	3	19,1	0,03413	0,0250189	Não
	Ciclo hexano	298,15	1	1,88	0,00898	0,0233222	Não
		328,15	3	2,76	0,04490	0,0380474	Não
		338,15	3	3,16	0,05557	0,0470902	Não
	Benzeno	293,15	3	2,90	n.d.	0,0059096	Não
		303,15	3	3,20	n.d.	0,0077964	Não
		313,15	3	3,44	n.d.	0,0106813	Não
		318,15	3	4,08	0,03878	0,0014768	Não
		323,15	3	4,22	n.d.	0,0143969	Não
		333,15	3	3,44	n.d.	0,0100633	Não

1-Propanol	Benzeno	343,15	3	3,20	n.d.	0,0111642	Não	
2-Propanol	Hexano	303,15	2	3,90	0,01675	0,0210939	Não	
		313,15	2	3,84	0,02447	0,0281875	Não	
		328,21	2	1,35	0,02200	0,0569189	Não	
		Heptano	331,15	2	2,05	0,04025	0,0537633	Não
	303,15		2	3,48	0,04576	0,0187140	Não	
	313,15		2	0,94	0,01948	0,0271803	Não	
		Tolueno	331,15	2	2,90	0,04059	0,0538541	Não
	298,15		2	1,79	n.d.	0,0178538	Não	
	303,15		2	1,09	n.d.	0,0208368	Não	
			313,15	2	1,21	n.d.	0,0275650	Não
	1-butanol	Ciclo hexano	308,15	2	4,11	0,01429	0,0247931	Não
		Tolueno	333,31	2	2,39	0,04043	0,0216034	Não
343,40			2	1,88	0,05404	0,0242284	Não	
353,44			2	3,39	0,05515	0,0246058	Não	
2-butanol	Heptano	338,15	2	2,00	0,05676	0,0412370	Não	
	Tolueno	333,31	2	3,65	0,05211	0,0271252	Não	
		343,40	2	4,87	0,06637	0,0288338	Não	
		353,44	2	4,97	0,06945	0,0285070	Não	
Fenol	Octano	383,15	2	1,74	0,01120	0,0607485	Não	
	Decano	393,15	2	1,67	0,03212	0,0559843	Não	
		418,15	2	2,47	n.d.	0,0529195	Não	
		433,15	2	2,01	n.d.	0,0488980	Não	
	Benzeno	353,15	2	2,12	0,00199	0,0033902	Não	

2-metil	Heptano	338,15	2	2,00	0,03916	0,0290982	Não
1-propanol	Ciclo hexano	298,15	2	3,20	0,01539	-0,01011077	Não
	Tolueno	333,31	2	3,30	0,05425	0,0140967	Não
		343,40	2	3,91	0,08026	0,0146999	Não
		353,44	2	5,21	0,06173	0,0125992	Não
2-metil	Heptano	338,15	2	1,54	0,01575	0,0004678	Não
2-propanol	Benzeno	343,15	2	1,99	0,03121	-0,041578	Não
	Tolueno	333,31	2	3,94	0,02614	-0,021444	Não
		343,40	2	2,57	0,01677	-0,019495	Não
		353,44	2	2,49	0,02019	-0,024449	Não

Tabela D.2-2: Desvios e parâmetros utilizando PR

Álcool	Inertes	T (K)	Ref.	$\frac{ \overline{\Delta P} }{\overline{\Delta y}}$ (%)	$\overline{\Delta y}$	δ_D	Misc. Parc.
Metanol	Butano	323,15	1	11,9	0,02916	0,0462190	Sim
		308,15	3	19,7	n.d.	0,0191769	Sim
	Hexano	333,15	1	15,3	0,12228	0,0368835	Sim
		348,15	3	16,7	n.d.	0,0699295	Sim
	Ciclo hexano	318,15	3	10,9	0,08821	0,0776607	Sim
		328,15	3	14,6	0,10677	0,0848791	Não
	Metil ciclo hexano	333,15	1	16,6	0,10258	0,0768436	Sim
	Benzeno	298,15	1	11,9	0,02916	0,0462190	Sim
308,15		3	7,67	0,08764	0,0826417	Sim	

Metanol	Benzeno	318,15	3	8,46	0,07459	0,0899225	Sim
		328,15	3	8,28	0,08326	0,0906744	Não
		363,15	3	5,66	0,03950	0,1122912	Não
Etanol	Pentano	283,15	1	11,8	0,01672	0,0045073	Sim
		293,15	1	11,7	0,02023	0,0184681	Sim
		Hexano	298,15	1	11,4	0,06147	0,0420777
	303,15	1	12,4	n.d.	0,0442337	Sim	
	313,15	1	12,2	n.d.	0,0586112	Sim	
	323,15	1	11,7	n.d.	0,0686167	Sim	
	333,15	1	11,2	n.d.	0,0755929	Sim	
	343,15	1	10,5	n.d.	0,0885344	Sim	
	353,15	1	9,79	n.d.	0,0953372	Sim	
	Heptano	303,15	3	18,1	0,12916	0,0270296	Sim
		313,15	1	6,14	0,07955	0,0372478	Sim
		333,15	1	7,50	0,06997	0,0529143	Sim
	Octano	318,15	1	14,6	0,08800	0,0170152	Sim
		328,15	1	15,8	0,09458	0,0344645	Sim
		338,15	1	13,6	0,07433	0,0434873	Sim
348,15		1	14,1	0,07713	0,0521155	Sim	
Ciclo hexano	283,15	3	8,72	0,05662	0,0653466	Sim	
	293,15	1	7,36	n.d.	0,0740046	Sim	
	298,15	1	6,70	0,05722	0,0842061	Sim	
	303,15	3	8,64	0,07536	0,0853189	Sim	
	323,15	1	5,82	n.d.	0,1050012	Sim	

Etanol	Ciclo hexano	338,15	1	5,51	n.d.	0,1132893	Sim
	Metil ciclo hexano	283,15	3	10,1	0,10448	0,068411	Sim
		293,15	3	9,23	0,09782	0,0689980	Sim
		303,15	3	8,35	0,09303	0,0725843	Sim
		308,15	3	10,7	0,09436	0,0730865	Sim
		328,15	3	11,5	0,08940	0,0838214	Sim
	Benzeno	293,15	3	5,55	n.d.	0,0758703	Não
		298,15	3	4,78	0,04376	0,0776947	Não
		308,15	1	6,88	n.d.	0,0892467	Não
		313,15	3	5,49	0,04752	0,0813241	Não
		318,15	3	5,09	0,05248	0,0856798	Não
		323,15	3	5,60	0,04499	0,0899197	Não
		328,15	3	5,24	0,04659	0,0914172	Não
	Tolueno	333,15	3	4,69	0,05332	0,0934344	Não
		308,15	3	11,4	0,08148	0,0668633	Não
318,15		1	13,0	0,07847	0,0804445	Não	
323,15		3	4,74	0,04640	0,0677962	Não	
328,15		3	8,22	0,05775	0,0725797	Não	
343,15		3	4,10	0,04627	0,0819153	Não	
348,15		3	4,48	0,04351	0,0837930	Não	
1-Propanol	Hexano	298,15	1	9,27	0,04454	0,0441696	Não
		308,15	1	11,1	n.d.	0,0442229	Não
		323,15	1	10,1	0,05588	0,0416336	Não

1-Propanol	Heptano	298,15	1	10,2	n.d.	0,0324972	Não	
		333,15	1	9,38	0,06834	0,0503257	Não	
	Decano	368,15	3	14,2	0,03275	0,0513182	Não	
		Ciclo hexano	298,15	1	7,86	0,05029	0,0665007	Não
			328,15	3	7,36	0,05239	0,0822643	Não
	Benzeno	338,15	3	9,03	0,04199	0,0892660	Não	
		293,15	3	7,00	n.d.	0,0698225	Não	
		303,15	3	6,36	n.d.	0,0749210	Não	
		313,15	3	5,16	n.d.	0,0788075	Não	
		318,15	3	5,27	0,03343	0,0694185	Não	
		323,15	3	4,45	n.d.	0,0904798	Não	
		333,15	3	3,62	n.d.	0,0878650	Não	
	343,15	3	3,66	n.d.	0,0911794	Não		
	2-Propanol	Hexano	303,15	2	7,00	0,04396	0,0383237	Não
313,15			2	5,13	0,04639	0,0516479	Não	
328,21			2	7,05	0,05606	0,0786752	Não	
331,15			2	6,88	0,04472	0,0763533	Não	
Heptano		303,15	2	8,32	0,10736	0,0181108	Não	
		313,15	2	7,17	0,07207	0,0332088	Não	
		331,15	2	7,77	0,06292	0,0537174	Não	
Tolueno		298,15	2	10,6	n.d.	0,0534796	Não	
		303,15	2	10,3	n.d.	0,0562175	Não	
		313,15	2	9,27	n.d.	0,0612388	Não	
1-butanol	Ciclo hexano	308,15	2	12,6	0,03623	0,0642145	Não	

1-Butanol	Tolueno	333,31	2	7,65	0,05012	0,0617989	Não	
		343,40	2	5,73	0,05620	0,0622239	Não	
		353,44	2	5,48	0,04110	0,0667073	Não	
2-butanol	Heptano	338,15	2	5,87	0,06357	0,0619816	Não	
	Tolueno	333,31	2	6,32	0,04431	0,0597725	Não	
		343,40	2	5,54	0,03594	0,0643127	Não	
353,44		2	4,30	0,02769	0,0681304	Não		
Fenol	Octano	383,15	2	9,92	0,02890	-0,001716	Sim	
	Decano	393,15	2	8,21	0,06186	-0,019734	Sim	
		418,15	2	6,27	n.d.	-0,004446	Sim	
		433,15	2	4,82	n.d.	-0,000629	Sim	
	Benzeno	353,15	2	3,06	0,00173	0,0171303	Não	
2-metil	Heptano	338,15	2	2,01	0,03916	0,0290982	Não	
1-propanol	Ciclo hexano	298,15	2	3,20	0,01539	-0,011077	Não	
		Tolueno	333,31	2	6,29	0,05700	0,0555922	Não
			343,40	2	5,04	0,05831	0,0627023	Não
353,44	2		4,77	0,03173	0,0720435	Não		
2-metil	Heptano	338,15	2	5,33	0,05232	0,0644018	Não	
2-propanol	Benzeno	343,15	2	2,61	0,03376	0,0648994	Não	
	Tolueno	333,31	2	6,05	0,03291	0,0620174	Não	
		343,40	2	4,30	0,02488	0,0678779	Não	
353,44		2	3,34	0,01511	0,0740432	Não		

Tabela D.2-3: Desvios e parâmetros utilizando APR

Ácido	Inertes	T (K)	Ref.	$\overline{ \Delta P }$ (%)	$\overline{ \Delta y }$	δ_D	Misc. Parc.
Acético	2 metil butano	343,15	5	3,22	n.d.	0,1063784	Não
	2 metil buteno	343,15	5	4,38	n.d.	0,0682745	Não
Heptano		303,15	5	1,48	0,06925	0,0988955	Sim
		313,15	5	1,91	0,06807	0,1004123	Não
Benzeno		293,15	5	4,19	0,02742	0,025142	Não
		303,15	5	2,29	n.d.	0,0396964	Não
		313,15	5	3,86	n.d.	0,0413306	Não
		323,15	5	3,65	0,01880	0,0235600	Não
		333,15	5	4,15	n.d.	0,0560127	Não
		343,15	5	3,51	n.d.	0,0555655	Não
Tolueno		303,15	5	2,29	0,04427	0,0301752	Não
		343,09	5	2,11	0,02615	0,0368887	Não
		353,20	5	1,57	0,01990	0,0466430	Não
		373,15	5	1,41	0,02199	0,0582172	Não
Etil benzeno		333,15	5	4,57	0,02982	0,0368960	Não
Propiônico	Heptano	323,15	5	0,88	0,02954	0,0546548	Não
	Benzeno	313,15	5	4,37	0,09246	-0,019483	Não

Tabela D.2-4: Desvios e parâmetros utilizando PR

Ácido	Inertes	T (K)	Ref.	$\frac{ \Delta P }{P}$ (%)	$ \Delta y $	δ_D	Misc. Parc.
Acético	2 metil butano	343,15	5	5,27	n.d.	0,0570894	Não
	2 metil buteno	343,15	5	11,1	n.d.	0,0175259	Não
Heptano		303,15	5	10,9	0,14197	0,0345427	Sim
		313,15	5	9,03	0,14310	0,0376371	Sim
Benzeno		293,15	5	1,66	0,07859	0,0515781	Não
		303,15	5	8,69	n.d.	0,0677457	Não
		313,15	5	8,98	n.d.	0,0689237	Não
		323,15	5	4,62	0,05179	0,0616905	Não
		333,15	5	8,86	n.d.	0,0812497	Não
		343,15	5	8,26	n.d.	0,0892274	Não
Tolueno		303,15	5	3,07	0,010865	0,0569915	Não
		343,09	5	0,76	0,04949	0,0677117	Não
		353,20	5	1,98	0,04751	0,0757115	Não
		373,15	5	1,73	0,05618	0,0828601	Não
Etil benzeno		333,15	5	5,30	0,07071	0,0504744	Não

Os desvios dos sistemas ácido propiônico / Heptano e ácido propiônico / Benzeno para a equação original não puderam ser calculados devido a falta de dados de temperatura e pressão crítica do ácido propiônico.

OBS.: O item Misc. Parcial representa quando a equação apresentou como resultado miscibilidade parcial, separação em duas fases líquidas.

Quando aparece n.d. significa não disponível, isto é, os dados experimentais não continham dados de composição da fase vapor.

As referencias seguem o indexação abaixo

- 1 – GMEHLING, ONKEN E ARLT, 1982
- 2 – GMEHLING, ONKEN E WEIDLICH, 1982
- 3 - GMEHLING E ONKEN, 1977
- 4 – GMEHLING, ONKEN E GRENZHEUSER, 1982