



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

IMPLEMENTAÇÃO DO TERMO DE ASSOCIAÇÃO NAS EQUAÇÕES DE ESTADO SAFT E PC-SAFT

Neumara Bender¹, Nauro da Silveira Junior¹, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo¹

¹ Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros (LATEP)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {neumara, nauro, nilo}@enq.ufrgs.br

Resumo: A modelagem termodinâmica utilizando como ferramenta modelos matemáticos conhecidos como equações de estado, tem um papel fundamental no desenvolvimento e simulação de processos químicos. Com o desenvolvimento da mecânica estatística aplicada, novas equações de estado foram propostas para uso prático em engenharia. Entre elas, as equações SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) e PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory) tem mostrado um grande potencial de aplicação para vários tipos de sistemas contendo fluidos puros e misturas, incluindo casos nos quais estão presentes polímeros e misturas para produção de biodiesel. O presente trabalho teve por objetivo a implementação do termo de associação nos dois modelos citados e a validação das funções implementadas. Todas as funções foram desenvolvidas no software MATLAB e a validação dessas rotinas foi feita através da comparação de suas previsões com dados experimentais e numéricos da literatura para diferentes misturas binárias. Os resultados encontrados indicaram que a implementação dos referidos termos foi feita adequadamente. Adicionalmente, verificou-se que o modelo PC-SAFT descreveu com maior precisão os dados experimentais próximo a região crítica, enquanto que nas demais regiões, ambos os modelos geraram bons resultados.

Palavras-chave: SAFT, PC-SAFT, equação de estado, associação

1. Introdução

A predição de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fase com equações de estado continua sendo um objetivo importante na indústria química. Embora o uso de equações de estado tenha sido durante muito tempo restrito aos sistemas de fluidos simples, há uma crescente demanda por modelos que também sejam adequados a compostos complexos e macromoleculares. Evidentemente, o progresso mais aparente para equações de estado com tais capacidades foi conseguido por aplicação dos princípios da mecânica estatística. Durante os últimos anos, muitos estudos assumiram moléculas não-esféricas como sendo cadeias de segmentos esféricos unidos livremente. Apesar de sua simplicidade, este modelo molecular considera os efeitos de tamanho e forma das moléculas e tem sido utilizado com sucesso tanto para espécies simples quanto para fluidos poliméricos de cadeias longas e suas misturas (GROSS & SADOWSKI, 2001).

Dentre essas equações de estado, foram estudadas e implementadas a SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) e a PC-SAFT (Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory), sendo esta última uma modificação da primeira. O modelo SAFT é capaz de reproduzir com bastante exatidão as propriedades termodinâmicas da maioria dos fluidos, os quais podem

apresentar interações bastante distintas (GROSS & SADOWSKI, 2001). Entretanto, este modelo ainda apresenta limitações, principalmente se tratando da modelagem de sistemas poliméricos. O modelo PC-SAFT tem mostrado um grande potencial de aplicação, sendo capaz de vencer a grande maioria das limitações apresentadas por outros modelos e podendo ser aplicado para vários tipos de sistemas contendo fluidos puros e misturas, incluindo casos nos quais estão presentes polímeros e misturas para produção de biodiesel.

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, o modelo PC-SAFT foi implementado e testado, porém sem a incorporação do termo de associação (SILVEIRA, 2008). Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo a implementação do termo de associação nas equações de estado SAFT e PC-SAFT, o qual leva em consideração as ligações de hidrogênio e interações doador-receptor, fazendo com que os modelos possam ser utilizados com maior precisão na predição de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas polares, como álcoois, ácidos carboxílicos, aminas, entre outros.

2. Equações de Estado Utilizadas

A seguir são apresentadas as formulações matemáticas das equações de estado SAFT e PC-SAFT,

estudadas neste trabalho.

2.1 A Equação de Estado SAFT

A equação SAFT foi desenvolvida por HUANG & RADOSZ (1991) a partir da teoria de perturbação termodinâmica de WERTHEIM (1984 a, b; 1986 a, b) e CHAPMAN *et al.* (1990), tendo sido escrita em termos da energia livre de Helmholtz residual. O grande diferencial da equação SAFT em relação aos modelos propostos até a época é que o termo de contribuição da cadeia rígida impõe a formação de uma cadeia molecular pela união de segmentos esféricos, enquanto que os demais modelos consideravam as moléculas como esferas.

A energia de Helmholtz residual é uma soma das partes de referência (maior contribuição) e dispersão (menor contribuição), como apresentado na Equação 1.

$$a^{res} = a^{ref} + a^{disp} \quad (1)$$

O termo a^{ref} , por sua vez, é a soma dos termos de esfera rígida (*hs*), cadeia (*chain*) e associação (*assoc*), conforme apresenta a Equação 2.

$$a^{ref} = a^{hs} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (2)$$

O termo de contribuição referente a esfera rígida está representado pela Equação 3:

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

com ζ_n definido como:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i^{ncomp} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (4)$$

O termo de cadeia, que representa a imposição da formação de uma cadeia por ligações covalentes entre segmentos esféricos (CHAPMAN *et al.*, 1990), é apresentado na Equação 5.

$$a^{chain}/RT = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln(g_{ihs}(d_{ii})) \quad (5)$$

onde x_i representa a fração molar do componente i na mistura, m_i é o parâmetro que representa o número de segmentos formadores da cadeia e $g_{ihs}(d_{ii})$ representa a função média de distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos do componente i e é dada pela Equação 6 (CHAPMAN *et al.* 1990).

$$g_{ihs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + 3 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (6)$$

onde ρ representa o número de moléculas por unidade de volume e d é o diâmetro de colisão efetiva entre segmentos esféricos, sendo função da temperatura.

A energia de Helmholtz devido a contribuição do termo de associação é dada pela Equação 7.

$$a^{assoc}/RT = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (7)$$

onde X^{A_i} , a fração molar de moléculas i não ligadas ao sítio A, na mistura com outros componentes, é dada por

$$X^{A_i} = \left[1 + N_{Av} \sum_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (8)$$

onde \sum_{B_j} representa o somatório sobre todos os sítios na molécula j e \sum_i representa o somatório sobre todos os componentes.

A força de associação, $\Delta^{A_i B_j}$, é dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{seg}(d_{ij}) \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \kappa^{A_i B_j}(d_{ij})^3 \quad (9)$$

onde $\epsilon^{A_i B_j}$ e $\kappa^{A_i B_j}$, obtidos experimentalmente, são a energia de associação e o volume de interação entre os sítios A_i e B_j por molécula, respectivamente.

O termo de dispersão para a mistura é dado por:

$$\frac{a^{disp}}{RT} = m \sum_i \sum_j D_{ij} \left[\frac{u}{kT} \right]^i \quad (10)$$

onde D_{ij} representa as constantes universais propostas por CHEN & KREGLEWSKI (1977), e as regras de misturas para m e u/kT são:

$$m = \sum_i x_i m_i \quad (11)$$

$$\frac{u}{kT} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{u_{ij}}{kT} \right] (v^0)_{ij}}{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j (v^0)_{ij}} \quad (12)$$

onde o volume de segmento dependente da temperatura (v^0), e a energia de dispersão entre segmentos dependente da temperatura, (u/k), são dados pelas Equações 13 e 14, respectivamente.

$$(v^0)_{ij} = \left\{ \frac{1}{2} \left[(v^0)_i^{\frac{1}{3}} + (v^0)_j^{\frac{1}{3}} \right] \right\}^3 \quad (13)$$

e

$$u_{ij} = (1 - k_{ij}) (u_{ii} u_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

onde k_{ij} é o parâmetro de interação binária.

Assim como os demais modelos termodinâmicos, outras propriedades podem ser calculadas através das relações termodinâmicas clássicas, como por exemplo, o fator de compressibilidade (Z), como mostra a Equação 15.

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (15)$$

Na Equação 15, η (ou ζ_3) representa a fração do volume ocupado pelas moléculas no sistema em relação ao volume total.

Assim, é possível calcular-se a pressão, de acordo com a Equação 16.

$$P = Z\rho RT \quad (16)$$

onde R é a constante universal dos gases.

2.2 A Equação de Estado PC-SAFT

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

O modelo PC-SAFT proposto por GROSS & SADOWSKI (2001) é baseado na teoria das perturbações termodinâmicas, onde as interações moleculares podem ser divididas em contribuições repulsivas e atrativas. Assim como na SAFT, a equação de estado é apresentada na forma da energia de Helmholtz residual, conforme a Equação 17.

$$a^{res} = a^{hs} + a^{chain} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (17)$$

onde o termo a^{disp} representa a contribuição dispersiva, sendo esse último a diferença fundamental entre o modelo SAFT apresentado anteriormente, e o modelo PC-SAFT.

A contribuição do termo de dispersão desenvolvido por GROSS & SADOWSKI (2001) sobre a energia de Helmholtz residual é dada pela Equação 18.

$$a^{disp}/RT = 2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\epsilon\sigma^3} - \pi\rho\bar{m}C_1 I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} \quad (18)$$

onde as abreviações $\overline{m^2\epsilon\sigma^3}$ e $\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3}$ representam as seguintes regras de mistura:

$$\overline{m^2\epsilon\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right] \sigma_{ij}^3 \quad (19)$$

$$\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right]^2 \sigma_{ij}^3 \quad (20)$$

Regras de misturas convencionais são empregadas para determinar os parâmetros para o diâmetro de segmentos:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (21)$$

e ϵ_{ij} é o mesmo parâmetro u_{ij} apresentado na Equação 14.

A abreviação para a expressão da compressibilidade, C_1 , é definida como:

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} =$$

$$\left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (22)$$

As integrais da teoria da perturbação são substituídas por séries de potências simples na densidade, conforme apresentado nas Equações 23 e 24:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (23)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (24)$$

onde os coeficientes a_i e b_i dependem do comprimento de cadeia:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (25)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (26)$$

Os termos a^{hs} , a^{chain} e a^{assoc} foram apresentados nas Equações 3, 5 e 7, respectivamente, pois são os mesmos para SAFT e PC-SAFT.

3. Metodologia

A implementação do termo de associação para ambas as equações de estado, SAFT e PC-SAFT, foi feita em MATLAB versão 5.3.

Adicionalmente, a fim de se aproveitar melhor as operações matriciais disponíveis no MATLAB, todos os termos da implementação foram reescritos, tornando-a mais flexível para aplicação para diferentes espécies de misturas binárias, apresentando ou não sítios de associação.

A validação da implementação foi feita através de comparação dos resultados obtidos através de ambos os modelos com os dados experimentais presentes na literatura para substâncias puras (NIST CHEMISTRY WEBBOOK, 2005; GROSS & SADOWSKI, 2001) e misturas com associação e sem associação (XU *et al.*, 2002).

4. Resultados e Discussões

A validação da implementação das equações de estado descritas anteriormente foi feita através de comparação dos resultados obtidos através do cálculo da pressão de vapor pelo MATLAB com os dados experimentais obtidos da literatura.

Numa primeira etapa, utilizou-se como exemplo o propileno, que não possui sítios de associação, para validar-se a implementação dos termos de esfera rígida, cadeia e dispersão para ambos os modelos. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por GROSS & SADOWSKI (2001). A Figura 1 apresenta os desvios entre as predições obtidas com as funções implementadas para as equações SAFT e PC-SAFT e os dados experimentais para o propileno. As pressões de saturação foram calculadas para diferentes temperaturas e

comparadas com dados de substância pura presentes na literatura (NIST CHEMISTRY WEBBOOK, 2005). Pode-se observar que para os cálculos com a equação PC-SAFT, o erro percentual esteve sempre abaixo de 2,5%, inclusive na região crítica. Com a equação SAFT, o erro percentual foi um pouco superior aquele obtido através da PC-SAFT, principalmente nas proximidades do ponto crítico, onde o erro atingiu até 18%.

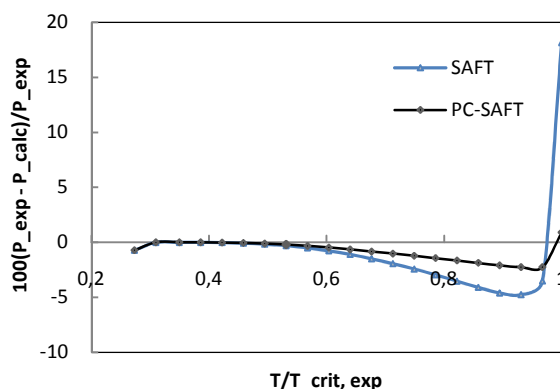


Figura 1. Desvios relativos entre os valores teóricos e experimentais para o propileno calculado através das equações SAFT e PC-SAFT.

Adicionalmente, erros apresentados na Figura 1 são aproximadamente da mesma ordem que aqueles apresentados por GROSS & SADOWSKI (2001) para o mesmo composto, indicando que as funções em questão foram implementadas adequadamente.

Posteriormente, avaliou-se o desempenho do termo de associação implementado para o cálculo da pressão de vapor para algumas misturas e comparou-se os resultados com aqueles obtidos por XU *et al.* (2002). Além dos dados de entrada, todos os demais parâmetros do modelo SAFT utilizados nos cálculos foram retirados do mesmo artigo, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros SAFT para os compostos das misturas 1-4.

Composto	v^{00} mL/mol	m	u^0/k (K)	ϵ/k (K)	$10^2\kappa$	Tipo de associação
Ác. acético	14,5	2,132	290,73	3941	3,926	1A
1-Butanol	12,0	3,971	225,96	2605	1,639	2B
Eicosano	12,0	13,94	211,25	-	-	-
Etanol	12,0	2,457	213,48	2759	2,920	2B
Eteno	18,187	1,464	212,06	-	-	-
Heptano	12,282	5,391	204,61	-	-	-
Propanol	12,0	3,240	225,68	2619	1,969	2B

Fonte: XU *et al.* (2002).

A Tabela 2 apresenta os dados de entrada para quatro misturas binárias utilizadas por XU *et al.* (2002).

Na Mistura 1, composta por dois álcoois (1-butanol e etanol), tem-se um sistema de Associação Cruzada, pois ambos os componentes apresentam associação do tipo 2B. Isto significa que existem dois sítios de associação, A1 e B1 sobre o hidrogênio e oxigênio, respectivamente, do grupo hidroxila do 1-butanol e A2 e B2 sobre o hidrogênio e oxigênio, respectivamente, do grupo hidroxila do etanol.

Para este caso, não há associação entre os sítios de mesmo tipo.

Tabela 2. Dados de entrada para o cálculo da pressão através do modelo SAFT.

Mistura	T (K)	P (mol/L)	Composição
1. 1-Butanol+Etanol	343	0,0125	[0.265 0.735]
2. Ác. Acético+1-Butanol	308	0,0012	[0.950 0.050]
3. Propanol+Heptano	333	0,013	[0.025 0.975]
4. Eteno+Eicosano	423	7,968	[0,850 0,150]

Na Mistura 2, composta por ácido acético e 1-butanol, o ácido acético é tratado como tendo associação do tipo 1A e 1-butanol como 2B. Na SAFT, o grupo ácido carboxílico é normalmente tratado como um único sítio de associação forte (A1), que pode sofrer auto-associação. Assim, o ácido acético é considerado como tendo associação do tipo 1A. E como descrito acima, o 1-butanol apresenta os sítios A2 e B2. Para esta mistura, também ocorre associação cruzada entre os componentes.

Na Mistura 3, composta por n-heptano e 1-propanol, não há sítios de associação de moléculas de n-heptano, mas as moléculas de 1-propanol, que são do tipo 2B, apresentam auto-associação.

A mistura 4, composta por eteno e n-eicosano, é tratada como um sistema sem associação, já que nenhum dos componentes apresenta sítios de associação. Para estes casos, $\bar{a}^{assoc} = 0$.

Com os dados de entrada e parâmetros apresentados nas Tabelas 1 e 2, foi possível calcular a pressão do sistema nessas condições através da Equação 16. Os resultados obtidos para as quatro misturas descritas anteriormente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados para as pressões de equilíbrio calculadas para as misturas apresentadas na Tabela 2 e o erro percentual.

Mistura	P (bar)	P calculada (bar)	% Erro
1	0,35	0,3487	0,371
2	0,02664	0,0277	-3,979
3	0,35	0,3542	-1,2
4	250	252,1144	-0,846

Analisando os resultados e o erro percentual apresentados na Tabela 3, conclui-se que as funções implementadas geraram resultados satisfatórios para todas as misturas estudadas. É interessante salientar que os parâmetros e dados de entrada utilizados não apresentavam muitas casas decimais significativas, o que pode estar causando essa pequena diferença, já que o modelo é bastante sensível. Isso pode ser observado de forma mais acentuada para a Mistura 2, que foi o sistema que apresentou maior diferença entre as pressões, e onde a densidade apresentava apenas duas casas significativas.

5. Conclusão

Foram desenvolvidas funções em MATLAB para a implementação das expressões de cálculo dos termos de associação para os modelos SAFT e PC-SAFT. A

adequação destas funções foi comprovada mediante a comparação com dados de literatura.

As próximas etapas serão o desenvolvimento de ferramenta para o cálculo de equilíbrio de fases, pressão de vapor, ponto crítico de substâncias puras, coeficiente de fugacidade e potencial químico residual.

6. Referências

CHAPMAN W. G.; GUBBINS K. E.; JACKSON G.; RADOSZ M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 1709-1721, 1990.

CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A. Applications of Augmented van der Waals Theory of Fluids. 1. Pure fluids, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie.*, v. 81, p. 1048-1052, 1977.

FU, Y H; SANDLER, S. I. A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p.1897–1909, 1995.

GROSS J.; SADOWSKI G. Application of Perturbation Theory to a Hard-Chain Reference Fluid: An Equation of State for Square-Well Chains. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183–199, 2000.

GROSS J.; SADOWSKI G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.

HUANG S. H.; RADOSZ M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 29, p. 2284-2294, 1990.

HUANG S. H.; RADOSZ M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 1994-2005, 1991.

NIST - *National Institute of Standards and Technology*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>> Acesso em: 10 set. 2010.

SILVEIRA Jr., Nauro. *Desenvolvimento de ferramenta de cálculo termodinâmico usando o modelo PC-SAFT*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2008.

TUMAKAKA F.; SADOWSKI G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Polar Systems”, *Fluid Phase Equilibria.*, v. 217, p. 233–239, 2004.

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

WERTHEIM, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory

and Integral Equations. *Journal of Statistical Physics*, v. 35, p. 35-47, 1984b.

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

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

XU, G.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable Computation of Phase Stability and Equilibrium from the SAFT Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 938-952, 2002.