

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

**ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO GC-PC-SAFT  
UTILIZANDO DADOS DE MISTURA COMO FORMA DE EVITAR O USO DE  
PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA**

TESE DE DOUTORADO

NEUMARA BENDER

PORTO ALEGRE

2018



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

**ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO GC-PC-SAFT UTILIZANDO DADOS DE  
MISTURA COMO FORMA DE EVITAR O USO DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO  
BINÁRIA**

NEUMARA BENDER

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

**Orientadores:**

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

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

2018



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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado intitulada “Estimação dos Parâmetros do Modelo GC-PC-SAFT utilizando dados de mistura como forma de evitar o uso de Parâmetros de Interação Binária”, elaborada por Neumara Bender como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

---

Prof. Dr. Gustavo Mendes Platt

---

Prof. Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas



## Agradecimentos

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

Aos meus orientadores, Nilo e Rafael, pela dedicação e apoio, me ajudando em todos os momentos. Muito obrigada por tudo! Eu poderia escrever muitas coisas aqui, mas vocês sabem o que esse tudo representa.

Aos colegas de LVPP e demais amigos do DEQUI por todos os cafés discutindo “a vida, o Universo e tudo mais”. As pequenas motivações que encontramos pelo caminho, muitas vezes trazem grandes mudanças.

Aos meus alunos, que me mostraram o grande desafio por trás de toda carreira acadêmica. Nesses dois primeiros anos, foram muitos questionamentos e grandes aprendizados.

À minha família pela confiança, incentivo e por me apoiarem de todas as formas e em todos os momentos. Ao Vitor, por toda motivação, confiança, apoio, ajuda, dedicação e por estar sempre ao meu lado.





## Resumo

Nesse trabalho, a equação de estado PC-SAFT é combinada com um método de contribuição de grupos (GC) para estimação dos seus parâmetros. Para tanto, foram utilizados dados experimentais dos componentes puros (pressão de vapor e volume específico do líquido) e em mistura (equilíbrio líquido-vapor - VLE e coeficiente de atividade em diluição infinita - IDAC). Através de uma análise de sensibilidade, verificou-se que o parâmetro volume de associação poderia ser mantido constante, reduzindo o número de parâmetros a serem estimados. O objetivo principal foi estudar misturas que apresentassem associação cruzada ou forte interação entre os compostos. Com os parâmetros estimados, avaliou-se o desempenho do modelo GC-PC-SAFT no cálculo de propriedades de n-alcenos, 1-álcoois, aminas, clorofórmio e acetona. Os desvios médios obtidos no cálculo do equilíbrio líquido-vapor (VLE), entre as diferentes misturas estudadas, mostraram que a estratégia adotada para a estimação do parâmetro energia de associação apresentou bons resultados, com desvios relativamente baixos para a maioria dos casos estudados. Para IDAC, as previsões foram muito semelhantes àquelas obtidas por outros modelos. Os resultados de VLE são importantes, pois fornecem informações sobre as concentrações intermediárias de uma mistura, enquanto que o IDAC fornece uma medida eficiente do grau de não-idealidade da mistura. Essas propriedades foram escolhidas com o objetivo de conseguir uma melhor representação das misturas, buscando eliminar a necessidade de parâmetros de interação binária. Os resultados obtidos revelam que o modelo GC-PC-SAFT proposto pode ser utilizado para prever o equilíbrio líquido-vapor com uma precisão satisfatória para sistemas binários entre os diferentes compostos estudados, sem nenhum parâmetro de interação binária.

**Palavras-chave:** GC-PC-SAFT, contribuição de grupos, equilíbrio líquido-vapor, IDAC



## Abstract

In this work, the PC-SAFT EoS is combined with a group contribution method (GC) for parameter estimation. To achieve this, experimental data for pure components (vapor pressure and liquid volume) and mixtures (vapor-liquid equilibria - VLE and infinite dilution activity coefficient - IDAC) has been used. Through sensitivity analysis, it has been found that the association volume parameter could be set constant, thus reducing the amount of parameters that needed to be estimated. The aim of this work was to study mixtures that presented cross association or strong component interaction. With the estimated parameters, GC-PC-SAFT performance in properties calculation of n-alkanes, 1-alcohols, amines, chloroform and ketone has been evaluated. The average deviations obtained in the calculation of vapor-liquid equilibria (VLE), in the different mixtures considered, have shown that the strategy for association energy parameter estimation has presented good results, with relatively low deviations for most of the cases. For IDAC, the predictions presented very similar results to those obtained by other models. VLE results are important because they provide information about mixtures' intermediary concentrations, whereas IDAC offers an efficient measure of mixtures' degree of non-ideality. These properties have been chosen with the aim of getting a better representation of the mixtures, seeking to eliminate the need for binary interaction parameters. The obtained results show that GC-PC-SAFT can be used to predict vapor-liquid equilibria for binary systems among the different studied components with satisfactory accuracy with no binary interaction parameter.

**Keywords:** GC-PC-SAFT, group contribution, vapor-liquid equilibria, IDAC



# Sumário

<b>Resumo</b> .....	<b>ix</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>xix</b>
<b>Lista de Símbolos</b> .....	<b>xx</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivação e Objetivos.....	1
1.2 Estrutura da Tese.....	3
<b>2. Equações de Estado e a Teoria SAFT</b> .....	<b>5</b>
2.1 Introdução.....	5
2.2 Equações de estado cúbicas.....	7
2.3 A Teoria SAFT.....	12
2.3.1 Equação de Estado SAFT.....	13
2.3.2 Equação de Estado PC-SAFT.....	16
2.3.3 Limitações e hipóteses da teoria SAFT.....	27
<b>3. Métodos de Contribuição de Grupos</b> .....	<b>30</b>
3.1 Introdução.....	30
3.2 Revisão sobre Métodos de Contribuição de Grupo.....	32
<b>4. Metodologia Computacional</b> .....	<b>37</b>
4.1 Metodologia de Contribuição de Grupos.....	37
4.2 Análise de Sensibilidade.....	39
4.3 Estimção dos Parâmetros.....	40
4.3.1 Dados Experimentais.....	40
4.3.2 Método de otimização.....	43
<b>5. Resultados</b> .....	<b>47</b>
5.1 Análise de Sensibilidade.....	47
5.2 Propriedades de Componentes Puros.....	49
5.3 Equilíbrio Líquido-Vapor (VLE).....	56
5.3.1 Misturas Binárias entre 1-álcoois e n-alcenos.....	56

5.3.1 Misturas Binárias entre Aminas e n-Alcanos .....	66
5.4 Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita (IDAC) .....	70
<b>6. Parâmetro de Energia de Associação para Misturas .....</b>	<b>72</b>
6.1 Estimação dos parâmetros .....	73
6.2 Resultados obtidos com os novos parâmetros .....	76
6.2.1 Componentes Puros .....	76
6.2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor .....	77
6.2.3 Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita .....	97
<b>7. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>99</b>
7.1 Conclusões.....	99
7.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	100
7.3 Publicações .....	101
Artigo publicado.....	101
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>102</b>
<b>Anexo I .....</b>	<b>120</b>
I.1 Cálculo da Pressão.....	120
I.2 Cálculo do Coeficiente de fugacidade .....	122
<b>Anexo II.....</b>	<b>125</b>

## Lista de Figuras

- Figura 2.1: Esquema da base física do modelo PC-SAFT. Esferas rígidas se ligam para formar cadeias rígidas. Forças de dispersão são adicionadas para fazer as cadeias interagirem por meio de um “potencial de poço quadrado”. Sítios de associação são adicionados para permitir a ligação de hidrogênio entre as cadeias. Adaptado de TIHIC (2008). ..... 17
- Figura 4.1: Interface gráfica do estimador de parâmetros do modelo GC-PC-SAFT. .... 45
- Figura 5.1: Resultado do ajuste para a pressão de vapor de n-alcenos (etano a n-decano) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012). ..... 52
- Figura 5.2: Resultado do ajuste para o volume de líquido de n-alcenos (etano a n-decano) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012). ..... 52
- Figura 5.3: Resultado do ajuste para a pressão de vapor de álcoois (metanol a 1-decanol) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012). ..... 55
- Figura 5.4: Resultado do ajuste para o volume de líquido de álcoois (metanol a 1-decanol) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012). ..... 55
- Figura 5.5: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metanol e propano para temperatura de 343,15 K (GALIVEL-SOLASTIOUK; LAUGIER; RICHON, 1986). ..... 58
- Figura 5.6: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre etanol e n-pentano para temperatura de 303,15 K (GÓRAL et al., 2002). ..... 59
- Figura 5.7: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre etanol e n-hexano para temperatura de 333,15 K (GÓRAL et al., 2002). ..... 60
- Figura 5.8: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-octanol e n-decano para temperatura de 393,15 K (GÓRAL et al., 2002). ..... 61
- Figura 5.9: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-hexano e 1-hexanol para temperatura de 342,82 K (GÓRAL et al., 2002). ..... 61

Figura 5.10: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metanol e n-pentano para a pressão de 1 atm (TENN; MISSEN, 1963). Nenhum parâmetro de interação binária para GC-PC-SAFT (esse trabalho) e $k_{ij} = 0,017$ para GC-PPC-SAFT (MOURAH et al., 2010). .....	62
Figura 5.11: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-butanol e n-heptano na temperatura de 333,15 K (BERRO; PÉNELOUX, 1984). Todos os modelos utilizaram $k_{ij} = 0$ . .....	63
Figura 5.12: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-propanol e n-undecano para temperatura de 353,15 K (SCHMELZER et al., 1983a).....	64
Figura 5.13: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-octanol e n-undecano para temperatura de 393,15 K (SCHMELZER et al., 1983a).....	64
Figura 5.14: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-dodecanol e n-hexano para as temperaturas de 298,15 K, 323,15 K e 393,15 K (SCHMELZER et al., 1983b).....	65
Figura 5.15: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-undecano e 1-tetradecanol para as temperaturas de 393,15 K e 413,15 K (SCHMELZER et al., 1983a).....	65
Figura 5.16: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-dodecanol e n-pentadecano para temperatura de 473,15 K (SCHMELZER et al., 1983b). .....	66
Figura 5.17: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metilamina (1) e n-butano para temperatura de 253,15 K (WOLFF; HÖPFNER; HÖPFNER, 1964). .....	67
Figura 5.18: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metilamina (1) e n-hexano para temperatura de 293,15 K (WOLFF; HÖPFNER, 1962).....	68
Figura 5.19: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-propilamina (1) e n-hexano para temperatura de 313,15 K (WOLFF; SHADIAKHY, 1983). .....	69
Figura 5.20: Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-hexilamina (1) e n-hexano para temperatura de 333,15 K (HUMPHREY; WINKLE, 1967).....	70
Figura 5.21: Logaritmo do IDAC experimental <i>versus</i> logaritmo do IDAC predito para 390 pontos experimentais utilizando a PC-SAFT e a GC-PC-SAFT.....	71
Figura 6.1: Resultado do ajuste para a pressão de vapor de acetona e clorofórmio com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012).....	78
Figura 6.2: Resultado do ajuste para o volume de líquido de acetona e clorofórmio com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012).....	78
Figura 6.3: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para pressão de 1 bar sem o uso de parâmetros de associação (REINDERS; MINJER, 1947). .....	78



Figura 6.4: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para pressão de 1 bar (REINDERS; MINJER, 1947).....	79
Figura 6.5: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para temperatura de 298,15 K (APELBLAT; TAMIR; WAGNER, 1980).....	80
Figura 6.6: Equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e acetona para temperatura de 303,15 K (HOPKINS; BHETHANABOTLA; CAMPBELL, 1994).....	80
Figura 6.7: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para temperatura de 308,15 K (APELBLAT; TAMIR; WAGNER, 1980).....	81
Figura 6.8: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e metanol para pressão de 1,01 bar (AMER; PAXTON, 1956).....	82
Figura 6.9: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e metanol para temperatura de 328,15 K (FRESHWATER; PIKE, 1967).....	83
Figura 6.10: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e etanol para temperatura de 344 K (LEE; HU, 1995).....	84
Figura 6.11: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e etanol para temperatura de 353 K (LEE; HU, 1995).....	84
Figura 6.12: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e etanol para temperatura de 363 K (LEE; HU, 1995).....	85
Figura 6.13: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e 1-propanol para pressão de 1 bar (GULTEKIN, 1989).....	86
Figura 6.14: Equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e 1-butanol para pressão de 0,99 bar (MICHALSKI et al., 1961). ....	86
Figura 6.15: Equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e metanol para pressão de 1bar (NAGATA, 1962). ....	87
Figura 6.16: Equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e metanol para temperatura de 308,15 K (KIREEV; SITNIKOV, 1941). ....	88
Figura 6.17: Equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e metanol para temperatura de 322,15 K (KIREEV; SITNIKOV, 1941). ....	88
Figura 6.18: Equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e etanol para pressão de 1 bar (ROECK; SCHROEDER, 1956). ....	89

Figura 6.19: Equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e etanol para temperatura de 328,15 K (SCATCHARD; RAYMOND, 1938).....	90
Figura 6.20: Equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e 1-butanol para pressão de 1bar (RAO; RAO, 1962).....	90
Figura 6.21: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e etanol para pressão de 1bar (AMER; PAXTON, 1956).....	91
Figura 6.22: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e etanol para temperatura de 298 K (HALL; MASH; PEMBERTON, 1979).....	92
Figura 6.23: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-propanol para pressão de 1 bar (KOJIMA et al., 1968).....	92
Figura 6.24: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-propanol para temperatura de 333 K (BERRO; DEYRIEUX; PÉNELOUX, 1975).....	93
Figura 6.25: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-butanol para temperatura de 298 K (POLAK et al., 1970).....	94
Figura 6.26: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-pentanol para temperatura de 313 K (BARTON; BHETHANABOTLA; CAMPBELL, 1996).....	94
Figura 6.27: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-octanol para pressão de 1 bar (ARCE et al., 1995).....	95
Figura 6.28: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-decanol para temperatura de 313 K (SINGH; BENSON, 1968).....	96
Figura 6.29: Equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-decanol para temperatura de 323 K (SINGH; BENSON, 1968).....	96
Figura 6.30: Logaritmo do IDAC experimental <i>versus</i> logaritmo do IDAC do modelo para 111 pontos experimentais utilizando a GC-PC-SAFT. ....	97

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Constantes universais do modelo PC-SAFT. ....	21
Tabela 2.2: Possíveis esquemas de associação para algumas espécies químicas. ....	26
Tabela 4.1: Dados de VLE utilizados na estimação dos parâmetros deste trabalho.....	42
Tabela 5.1: Resultado da análise de sensibilidade aos parâmetros do modelo PC-SAFT para n-alcenos e 1-álcoois. ....	48
Tabela 5.2: Parâmetros do modelo GC-PC-SAFT estimados neste trabalho.....	49
Tabela 5.3: Comparação do (%AARD) na pressão de vapor e densidade do líquido de n-alcenos para os modelos GC-PC-SAFT (este trabalho) e GC-PPC-SAFT. Moléculas com mais do que 10 carbonos não foram consideradas na estimação de parâmetros.....	51
Tabela 5.4: Comparação do (%AARD) na pressão de vapor e densidade do líquido de 1-álcoois para os modelos GC-PC-SAFT (este trabalho) e GC-PPC-SAFT. Moléculas com mais do que 10 carbonos não foram consideradas na estimação de parâmetros.....	54
Tabela 5.5: Predições de equilíbrio líquido-vapor para misturas entre álcoois e n-alcenos. ...	57
Tabela 6.1: Dados de VLE utilizados na estimação dos parâmetros. ....	73
Tabela 6.2: Parâmetros não relacionados a associação do modelo GC-PC-SAFT estimados para os grupos acrescentados nesta etapa do trabalho. ....	74
Tabela 6.3: Energias de associação, $\epsilon^{AB}/k$ (K), para o modelo GC-PC-SAFT estimadas neste trabalho para as misturas de interesse. ....	75

## Lista de Símbolos

$a$	parâmetro das equações cúbicas
$A$	energia livre de Helmholtz (J)
$\tilde{a}$	energia livre de Helmholtz residual na forma adimensional
$a_i(\text{m}), b_i(\text{m})$	abreviações definidas pelas Equação (2.33) e (2.34)
$b$	parâmetro das equações cúbicas
$c$	número de componentes na mistura
$d$	diâmetro de colisão efetiva (Å)
$d_i$	diâmetro de colisão de um determinado componente $i$ (Å)
$f_i$	fugacidade do componente $i$ (Pa)
$G$	energia livre de Gibbs (J)
$g$	função distribuição do potencial de ligação dos segmentos esféricos
$H$	entalpia (J)
$I_1, I_2$	abreviações definidas pelas Equações (2.31) e (2.32)
$k$	constante de Boltzmann (J/K)
$l, q$	constantes universais do termo de dispersão - PC-SAFT
$M$	número de sítios de associação
$m_i$	número de segmentos em uma molécula
$\bar{m}$	média ponderada de segmentos em uma mistura
$N$	número de moléculas
$n$	número de moles (mol)
$P$	pressão (Pa)
$R$	constante universal dos gases ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$S$	entropia (J/K)
$T$	temperatura (K)
$T_C$	temperatura crítica (K)
$T_r$	temperatura reduzida
$u/k$	energia de dispersão de interação entre segmentos dependente da temperatura (K)

$\tilde{u}$	função potencial de interação entre duas esferas (J)
$U$	energia interna (J)
$V$	volume ( $\text{m}^3$ )
$v$	volume molar ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$X^{Ai}$	fração de sítios de associação não ligados à molécula $i$
$x, y$	fração molar
$Z$	Fator de compressibilidade $Pv/RT$

### Letras Gregas

$\sigma$	diâmetro do segmento esférico ( $\text{\AA}$ )
$\varepsilon$	intensidade do potencial de interação entre segmentos (J)
$\eta$	fração de empacotamento molecular
$\kappa^{AB}$	volume de associação entre os sítios A e B ( $\text{\AA}^3$ )
$\epsilon^{AB}$	energia de associação entre os sítios A e B (J)
$\Delta^{AB}$	força de associação entre os sítios A e B
$\rho$	concentração molar (mol/l)
$\zeta_n$	abreviação definida pela Equação (2.19)
$\mu$	potencial químico (J)
$\phi$	coeficiente de fugacidade
$\gamma$	coeficiente de atividade

### Super-índices

$A, B, \dots$	sítios de associação
$res$	indica propriedade residual
$ID$	indica propriedade de solução ideal
$E$	indica propriedade em excesso
$GI$	indica propriedade de gás ideal
$hs$	contribuição da esfera rígida
$hc$	contribuição da cadeia molecular
$disp$	contribuição dispersiva
$assoc$	contribuição associativa



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação e Objetivos

O desenvolvimento de métodos confiáveis para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas complexos é um desafio permanente na engenharia química. Contudo, os dados experimentais necessários para desenvolver modelos termodinâmicos são muitas vezes escassos para moléculas complexas ou de cadeias maiores, já que as medições experimentais podem ser extremamente dispendiosas e demoradas. Em consequência disso, os modelos termodinâmicos preditivos desempenham um papel importante no projeto de processos e desenvolvimento de produtos complexos.

Geralmente, as propriedades termodinâmicas determinam a viabilidade de um dado processo, enquanto que as propriedades de transporte impactam principalmente o dimensionamento de equipamentos (HENDRIKS et al., 2010). Portanto, dados precisos e confiáveis dessas propriedades são necessários para uma vasta gama de misturas e condições de processo.

Devido a essa escassez de dados experimentais para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos, métodos de Contribuição de Grupo (GC) são ferramentas de predição

amplamente utilizadas (BOUDOURIS; CONSTANTINOU; PANAYIOTOU, 1997). Este método consiste em tratar cada componente ao nível de grupos funcionais representativos, de modo que as propriedades do sistema são obtidas a partir das contribuições que cada grupo envolvido exerce sobre as propriedades moleculares totais. Assim, conhecendo-se as propriedades físico-químicas de algumas moléculas dentro de um determinado grupo químico, consegue-se também determinar as propriedades de moléculas de cadeias maiores.

A implementação de conceitos de contribuição de grupos em uma equação de estado (EoS), onde um esquema de contribuição de grupos é aplicado diretamente no cálculo dos parâmetros moleculares, produz uma melhora na capacidade preditiva do modelo. Dentro dessa categoria, um método simples de contribuição de grupos foi proposto por TAMOUZA et al. (2004) e acoplado com a equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) (CHAPMAN et al., 1990) e VR-SAFT (GIL-VILLEGAS et al., 1997). Por se tratar de um método de fácil aplicação e apresentar bons resultados, o método de contribuição de grupos proposto por TAMOUZA et al. (2004) será empregado neste trabalho para a determinação dos parâmetros da equação de estado PC-SAFT (*Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory*) proposta por GROSS e SADOWSKI (2001, 2002).

Comumente, os parâmetros das equações de estado do tipo “SAFT” são estimados usando dados experimentais de pressão de vapor e densidade de líquido dos componentes puros. Embora amplamente utilizada, esta metodologia muitas vezes requer parâmetros de interação binária para a sua aplicação a misturas (AVLUND; KONTOGEORGIS; MICHELSEN, 2012; GRANDJEAN; DE HEMPTINNE; LUGO, 2014; GROSS; SADOWSKI, 2001, 2002a; KLEINER; SADOWSKI, 2007; KOUSKOUMVEKAKI et al., 2004; MOURAH et al., 2010; RAHMATI-ROSTAMI; BEHZADI; GHOTBI, 2011; ROZMUS; DE HEMPTINNE; MOUGIN, 2011; TIHIC et al., 2009a), o que degrada o caráter preditivo do modelo.

Uma tentativa de utilizar a EoS PC-SAFT (*Perturbed Chain-SAFT*) e a *simplified* PC-SAFT sem parâmetros de interação binária foi apresentada por LIANG et al. (2013), estudando o equilíbrio líquido-vapor em misturas binárias entre alcanos e álcoois. Esses autores utilizaram somente dados dos componentes puros para a estimação dos parâmetros (pressão de vapor, densidade do líquido e velocidade do som). Embora os desvios encontrados no cálculo da pressão por estes autores para o conjunto de misturas estudadas tenham variado entre 4% e 28%, os



---

pequenos desvios encontrados para algumas destas misturas indicam que é possível obter bons resultados.

Além disso, para modelos com parâmetros altamente correlacionados, como a PC-SAFT, melhores resultados podem ser obtidos considerando-se mais dados experimentais na etapa de estimação dos parâmetros. Dessa forma, neste trabalho, serão utilizados não apenas dados experimentais de componentes puros, como é normalmente feito quando se trabalha com a PC-SAFT, mas também dados de mistura, especificamente de equilíbrio líquido-vapor (VLE) e coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) na estimação dos parâmetros. Essas propriedades adicionais foram escolhidas porque: (i) o IDAC é uma medida eficiente do grau de não-idealidade de uma mistura (PUTNAM et al., 2003), sendo que para a maioria das misturas, o maior grau de não-idealidade ocorre em diluição infinita, quando cada molécula de soluto está completamente cercada pelo solvente (GERBER; SOARES, 2010); (ii) os dados de VLE fornecem informações sobre as concentrações intermediárias. Adicionalmente, antes da etapa de estimação de parâmetros, será feito um estudo para verificar a possibilidade de redução do número de parâmetros do modelo da PC-SAFT através de uma análise de sensibilidade. Esta verificação é importante, pois a redução do número de parâmetros facilitaria o processo de estimação, já que, como citado, estes são altamente correlacionados.

Adicionalmente, uma nova metodologia para a determinação do parâmetro de energia de associação também será testada. Nesse estudo, ao invés do uso das tradicionais regras de mistura para obtenção do parâmetro médio, será feita a estimação dos parâmetros para cada mistura específica.

Portanto, o objetivo deste trabalho será avaliar o desempenho do modelo *Group-Contribution* PC-SAFT (GC-PC-SAFT) na predição do equilíbrio de fases entre diferentes misturas, utilizando os parâmetros estimados de acordo com a estratégia discutida anteriormente. O desempenho do modelo proposto será avaliado com base na qualidade dos resultados de equilíbrio líquido-vapor, coeficiente de atividade em diluição infinita e propriedades dos componentes puros estimadas.

## 1.2 Estrutura da Tese

Neste Capítulo foram apresentados a motivação e os objetivos do presente trabalho.

Para a contextualização dos assuntos que serão abordados neste trabalho, no Capítulo 2 é apresentada uma revisão sobre equações de estado, seus equacionamentos e principais limitações, principalmente aquelas associadas à teoria SAFT.

No Capítulo 3 é apresentada uma revisão sobre Métodos de Contribuição de Grupos, com enfoque principal naqueles que têm sido empregados em associação com modelos SAFT.

A Metodologia Computacional empregada para a estimação dos parâmetros é apresentada no Capítulo 4. Para tanto, apresentam-se o equacionamento do método de contribuição de grupos utilizado, as metodologias para a análise de sensibilidade e estimação dos parâmetros, assim como todos os dados experimentais e ferramentas computacionais utilizadas no processo.

A aplicação do modelo desenvolvido para o cálculo de propriedades de componente puro e misturas entre álcoois e alcanos e aminas e alcanos é apresentada no Capítulo 5.

No Capítulo 6, uma nova metodologia para a estimação do parâmetro de energia de associação em misturas foi estudada. Em seguida, são apresentados resultados de equilíbrio líquido-vapor em diferentes misturas binárias a fim de verificar a eficiência dessa nova abordagem.

Por fim, no Capítulo 7 serão apresentadas as conclusões obtidas até o momento e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

### Equações de Estado e a Teoria SAFT

Este capítulo apresenta um breve histórico sobre equações de estado e suas aplicações, com ênfase nos modelos baseados na mecânica estatística aplicada, em especial, a equação de estado PC-SAFT, apresentando sua origem, equacionamento e principais aplicações. No final do capítulo faz-se uma apresentação das limitações do modelo, as quais serão investigadas na segunda etapa deste trabalho.

#### 2.1 Introdução

Os modelos matemáticos desenvolvidos na engenharia têm como objetivo a predição de propriedades ou comportamentos dos diferentes sistemas considerados. Os processos químicos muitas vezes envolvem operações nas quais se deseja modificar as propriedades de fluidos, como ocorre em trocadores de calor, torres de resfriamento, colunas de destilação, reatores químicos e outros. Para uma descrição precisa do comportamento  $PvT$  de fluidos ao longo de grandes intervalos de temperatura e pressão, necessita-se de uma equação de estado abrangente. Tal equação deve ser suficientemente geral para ser usada para líquidos, bem como para gases e vapores. A complexidade dos fenômenos físicos envolvidos e tal necessidade de abrangência levam a equações que apresentam dificuldades numéricas ou analíticas quando de sua utilização.

A maioria das equações de estado convencionais utilizadas na engenharia são variações da equação cúbica de van der Waals. Essas equações são baseadas na ideia de um termo de referência de “esfera-rígida” para representar as interações repulsivas, e um termo de campo médio para

explicar a dispersão e outras forças de interação. Algumas EoS comumente utilizadas, incluindo algumas cúbicas, envolvem melhorias tanto no tratamento da contribuição de esfera-rígida quanto nos termos de campo médio. Tais modelos demonstram ser muito flexíveis no ajuste de dados de equilíbrio de fases para moléculas simples, quase esféricas, tais como hidrocarbonetos de baixa massa molecular e compostos inorgânicos simples, como nitrogênio ou monóxido de carbono.

Durante as últimas décadas, EoS cúbicas tem sido empregadas nas indústrias química e de petróleo, com extensões para aplicações em polímeros (KONTOGEORGIS et al., 1994; SAKO; WU; PRAUSNITZ, 1989). As extensões dessas equações para polímeros possuem algumas limitações e fraquezas teóricas e são, portanto, realizadas principalmente de forma empírica, através do uso de parâmetros de interação binária. A formação de cadeia, que é de extrema importância em soluções poliméricas, não é explicitamente considerada. Além disso, as EoS cúbicas com regras de mistura convencionais não são adequadas para a modelagem de sistemas com compostos polares ou que se associem (como a água), pois apresentam altos desvios da idealidade na fase líquida. Isso ocorre porque nas EoS cúbicas apenas as interações dispersivas são explicitamente levadas em conta.

Vários trabalhos na literatura usam EoS cúbicas para estimar propriedades dos polímeros puros e do equilíbrio de fases de soluções poliméricas. SAKO et al. (1989) usaram a teoria de van der Waals para propor uma EoS cúbica de três parâmetros, a qual é aplicável a fluidos contendo pequenas ou grandes moléculas, incluindo polímeros. Os autores estenderam-na para misturas utilizando regras de mistura simples e reproduziram o equilíbrio de fases em alta pressão para o sistema de etileno-polietileno com bons resultados. ORBEY e SANDLER (2004), usando uma abordagem diferente, combinaram a equação SRK com o modelo de coeficiente de atividade de Flory-Huggins na EoS de Huron-Vidal com uma regra de mistura de  $G^E$ . KALOSPIROS e TASSIOS (1995) encontraram resultados satisfatórios com o uso da regra de mistura de Wong-Sandler simplificada proposta por ZHONG e MASUOKA (1996) para misturas entre alcanos, misturas alcano/polímero e misturas polímero/solventes. Mais recentemente, STAUDT et al. (2010) propuseram uma nova equação cúbica de estado aplicável tanto para polímeros puros quanto para misturas entre polímeros e solventes. Duas regras de mistura foram testadas: a *Universal Mixing Rule* (UMR) e a *Universal and Generic Mixing Rule* (UGMR) combinando a EoS com um modelo UNIFAC modificado para calcular a energia livre de Gibbs. Os resultados combinando a equação de estado proposta pelos autores e a regra de mistura UGMR mostraram bons resultados na predição do comportamento termodinâmico de polímeros.

Geralmente, melhores capacidades preditivas podem ser esperadas de uma equação como a *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT) (CHAPMAN et al., 1990; HUANG; RADOSZ, 1990). A equação de estado SAFT foi desenvolvida por CHAPMAN et al. (1990), e baseia-se na teoria de perturbação de WERTHEIM (1984a, 1984b, 1986a, 1986b). Teorias de perturbação dividem as interações moleculares em uma parte repulsiva e uma contribuição devido à parte atrativa do potencial. Para calcular a contribuição repulsiva, um fluido de referência é definido, no qual as forças de atração não estão presentes. Cada perturbação é uma correção que resulta no modelo que se assemelha melhor à mistura real.

Vale ressaltar que, nas várias modificações da SAFT, diferentes termos atrativos foram propostos, ou seja, diferentes termos para a contribuição de dispersão da EoS, enquanto que os termos de cadeia e de associação permaneceram inalterados. Várias revisões sobre equações de estado que incluem comparações de alguns dos modelos SAFT estão disponíveis (ECONOMOU, 2002; MÜLLER; GUBBINS, 2001; VON SOLMS et al., 2006).

## 2.2 Equações de estado cúbicas

As equações polinomiais cúbicas no volume molar apresentam um compromisso entre generalidade e simplicidade que é adequado a muitas aplicações. Apesar da grande quantidade de equações disponíveis, as cúbicas são as equações de estado mais utilizadas para predições de equilíbrio e cálculo de propriedades em aplicação em engenharia como projeto, simulação e otimização de processos. Elas são as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores com um único conjunto de parâmetros. A primeira equação cúbica capaz de predizer a existência simultânea de uma fase líquida e uma fase vapor foi proposta por J. D. van der Waals, em 1873. Esta equação tem a seguinte forma:

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

onde  $a$  e  $b$  são constantes positivas características de cada substância. O primeiro termo da direita da Equação (2.1) representa a contribuição repulsiva, devido ao tamanho das moléculas, enquanto que o segundo termo representa as interações atrativas entre uma molécula e outra.

Apesar da equação de van der Waals ser capaz de predizer qualitativamente a existência simultânea de fases, ela apresenta limitações importantes do ponto de vista quantitativo. A

obtenção de predições precisas limita-se à fase vapor e, ainda assim, somente a uma pequena quantidade de substâncias, como é o caso de hidrocarbonetos leves. Devido a isso, muitos trabalhos foram desenvolvidos visando melhorar a predição desta equação para as relações  $PvT$ . Entre esses, os mais conhecidos e utilizados são os modelos de Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robinson (1976). Estes trabalhos tiveram como resultado prático a modificação do termo atrativo da equação de van der Waals e melhoraram substancialmente a predição de propriedades de gases e vapores e, em alguns casos, para a fase líquida. A Equação (2.2) apresenta o modelo proposto por Soave-Redlich-Kwong (SRK) e a Equação (2.3), o modelo de Peng-Robinson (PR).

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

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

O parâmetro  $b$  das equações cúbicas pode ser determinado diretamente a partir das propriedades críticas da substância. O parâmetro  $a$  das Equações (2.2) e (2.3) também é uma função das propriedades críticas da substância, mas diferentemente do que acontece na equação de van der Waals, nos modelos SRK e PR este parâmetro também é uma função da temperatura e do fator acêntrico de Pitzer da substância. No decorrer dos anos, muitas modificações foram propostas para as equações cúbicas, tanto no termo atrativo quanto no termo repulsivo (WEI; SADUS, 2000), mas com pouca melhora no que diz respeito à predição de propriedades de misturas líquidas. Estas modificações podem fazer com que estes parâmetros sejam constantes ou funções da temperatura e alguma propriedade do fluido (como fator acêntrico, fator de compressibilidade crítico, ponto de ebulição, entre outros). No entanto, estes parâmetros não podem ser escolhidos arbitrariamente, sendo que algumas restrições empíricas ou teóricas devem ser impostas (VALDERRAMA, 2003).

As principais vantagens das equações cúbicas estão relacionadas com a simplicidade de cálculo. Assim, melhorias podem ser obtidas através da aplicação de regras de mistura que incluem modelos de energia livre de Gibbs em excesso ou parâmetros dependentes da concentração. Para misturas, as expressões para os parâmetros atrativo  $a$  e co-volume  $b$  devem ser calculadas em função dos valores de  $a_i$  e  $b_i$  das substâncias puras através de regras de mistura. A regra de mistura de van der Waals (vdW) ou clássica, presente na maioria dos sistemas de simulação de processos comerciais, é dada por:

$$a = \sum_{i=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.4)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.5)$$

onde  $x_i$  é a fração molar da substância  $i$ ,  $n$  é o número de componentes na mistura e  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária.

O parâmetro de interação binária  $k_{ij}$  apresentado na Equação (2.4) é usualmente calculado por regressão de dados experimentais de equilíbrio de fases, embora algumas correlações preditivas têm sido propostas (VALDERRAMA, 2003). Regras de mistura baseadas em  $G^E$ , diferente da regra de mistura clássica, obtêm as informações de interação a partir de modelos de energia de Gibbs em excesso  $G_\gamma^E$ , originalmente desenvolvidas para a predição do coeficiente de atividade de líquidos  $\gamma_i$ .

A relação geral entre a energia de Helmholtz em excesso  $A^E$  e a energia de Gibbs em excesso extrapolada para pressão zero  $G_0^E$ , pode ser derivada a partir da definição da energia de Gibbs em excesso. Usando esta definição e assumindo que o volume molar em excesso é igual a zero e o inverso do fator de empacotamento (ou volume adimensional)  $u = V/b$  é constante, a seguinte expressão pode ser obtida:

$$\frac{A^E}{RT} - \frac{G_0^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (2.6)$$

Uma explicação detalhada do desenvolvimento acima pode ser encontrada em FISCHER e GMEHLING (1996).

Substituindo na Equação (2.6) a expressão geral de  $A^E/RT$  para uma EoS cúbica e assumindo que  $G_0^E$  pode ser calculado por um modelo de Gibbs em excesso  $G_\gamma^E$  como NRTL (K. KNUDSEN, E. STENBY, 1993; VETERE, 1994), UNIQUAC (H. S. ELBRO, A. FREDENSLUND, 1990; KANG; SANDLER, 1987), UNIFAC (VOUTSAS et al., 2006), COSMO-RS (KLAMT et al., 1998), ou COSMO-SAC (GERBER; SOARES, 2010; LIN;

SANDLER, 2002), o valor do parâmetro de mistura  $q \equiv a/bRT$  pode ser obtido a partir dos parâmetros dos componentes puros  $q_i = a_i/b_iRT$  e  $b_i$  através da seguinte equação:

$$q = \frac{1}{A_0} \left( \frac{G_V^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right) + \sum_i x_i q_i \quad (2.7)$$

onde o co-volume da mistura  $b$  é calculado através de alguma regra de mistura simples (como Equação 2.5) e  $A_0$  é uma constante que depende da equação de estado cúbica utilizada e do valor do fator de empacotamento. A regra de mistura modificada de Huron-Vidal (MHV-1), embora derivada usando expressões clássicas para a fugacidade da mistura (MICHELSEN, 1990), pode ser obtida da Equação (2.7) para a EoS SRK considerando  $A_0 = -0,593$ .

Na regra de mistura MHV-2 (DAHL; MICHELSEN, 1990), os autores propuseram uma dependência quadrática para o parâmetro da mistura  $q \equiv a/bRT$ , dado por:

$$\frac{G_V^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} = A_0 \left( q - \sum_i x_i q_i \right) + A_1 \left( q^2 - \sum_i x_i q_i^2 \right) \quad (2.8)$$

onde  $A_0 = -0,478$  e  $A_1 = -0,0047$ .

O modelo PSRK (HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991) consiste na aplicação da regra de mistura dada pela Equação (2.7) com os parâmetros da SRK e a correlação de Mathias-Copeman para  $\alpha(\text{Tr})$ , juntamente com uma matriz de parâmetros UNIFAC especialmente ajustados. Para o parâmetro  $b$ , é usada a regra de mistura clássica dada pela Equação (2.5).

De acordo com KALOSPIROS et al. (1995), embora a MHV-2 e PSRK têm sido utilizadas com êxito na predição de equilíbrio líquido-vapor para sistemas com componentes semelhantes em tamanho, ambas as regras de mistura apresentam resultados piores quando aplicadas em sistemas assimétricos.

Buscando melhorar o desempenho da regra de mistura dada pela Equação (2.7), vários trabalhos têm feito modificações empíricas em sua forma. Como bem descrito na literatura (COUTSIKOS; KALOSPIROS; TASSIOS, 1995; ORBEY; SANDLER, 1997), nenhuma



modificação é claramente superior e nenhuma foi capaz de remover completamente esta deficiência.

Na *Universal Mixing Rule* (UMR), proposta por VOUTSAS; MAGOULAS; TASSIOS, (2004), os autores acoplaram a equação de Peng-Robinson modificada com translação de volume (t-mPR) de MAGOULAS e TASSIOS (1990) com UNIFAC. Para calcular  $G_\gamma^E$ , a contribuição de Flory–Huggins para a parte combinatória do modelo UNIFAC foi negligenciada, assim como o termo  $\sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}$  (também conhecido como termo EoS- Flory–Huggins). Estas simplificações têm como objetivo melhorar as predições para sistemas assimétricos. Assim, a UMR é dada por:

$$\frac{G^{E,SG} + G^{E,res}}{RT} = A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (2.9)$$

onde  $G^{E,SG}$  é a contribuição de Staverman–Guggenheim do termo combinatório e  $G^{E,res}$  é a parte residual da UNIFAC. Para calcular o parâmetro de co-volume da mistura,  $b$ , VOUTSAS; MAGOULAS; TASSIOS, (2004) também sugeriram o uso da seguinte regra empírica:

$$b = \sum_i \sum_j x_j x_i b_{ij}, \quad \text{onde} \quad b_{ij} = \left( \frac{\frac{1}{b_i^2} + \frac{1}{b_j^2}}{2} \right)^2 \quad (2.10)$$

Usando a regra UMR, VOUTSAS; MAGOULAS; TASSIOS, (2004) obtiveram resultados satisfatórios para cálculos de VLE em sistemas assimétricos de alcanos. Recentemente, STAUDT et al., (2010) propuseram a *Universal and Generic Mixing Rule* (UGMR), a qual é uma simples modificação da UMR. Nesta formulação, todos os termos do modelo  $G_\gamma^E$  são considerados, como mostrado a seguir:

$$\frac{G_\gamma^E}{RT} = A_0 \left[ \frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (2.11)$$

onde  $G_\gamma^E$  é calculado através de algum modelo de energia livre de Gibbs.

Na abordagem alternativa de TWU et al. (1999), os autores desenvolveram uma nova regra de mistura que não assume um volume de excesso insignificante, nem uma fração de empacotamento constante  $\omega$ . Os autores sugerem que essas quantidades devem ser calculadas pela mesma EoS, mas considerando a regra de mistura clássica de vdW com zero parâmetros de interação binária. Embora a regra de mistura proposta por TWU et al. (1999) consiga reproduzir o modelo  $G^E$  incorporado à baixas pressões, devido à sua fração de empacotamento dependente da temperatura, ela é limitada a compostos puros que estão abaixo de uma temperatura de interesse. Além disso, ela apresenta um custo computacional extra, exigindo a solução do problema tanto com a regra de mistura de van der Waals quanto da EoS/GE.

No trabalho de LEONHARD; VEVERKA; LUCAS (2009), duas hipóteses empíricas são combinadas: (i) a contribuição combinatória no modelo  $G^E$  e na expressão da regra de mistura  $\left(\sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}\right)$  são omitidos como foi feito em AHLERS; GMEHLING, (2002) e VOUTSAS; MAGOULAS; TASSIOS, (2004), eliminando o "efeito combinatório duplo"; e (ii) o volume adimensional ou inverso da fração de empacotamento, equivalente a  $A$ , é tratado como um parâmetro ajustável internamente. Os autores combinaram o modelo COSMO-RS com a equação de estado t-mPR. De uma forma interessante, o parâmetro ajustável é determinado sem depender de dados experimentais. O parâmetro  $A$  é determinado por ajuste de mínimos quadrados do diagrama de fases calculado com a EoS para o diagrama de fases predito com a  $G_V^E$  + gás ideal. Torna-se evidente que o método não pode ser usado em equilíbrios de alta pressão. Além disso, não está claro como estender o procedimento de ajuste para as misturas de múltiplos componentes.

Além do que foi apresentado, uma revisão mais completa e detalhada sobre as equações cúbicas e suas aplicações pode ser encontrada em VALDERRAMA (2003).

## 2.3 A Teoria SAFT

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

### 2.3.1 Equação de Estado SAFT

Como mencionado anteriormente, WERTHEIM (1984a, 1984b, 1986a, 1986b) desenvolveu uma teoria baseada em termodinâmica estatística para fluidos, com um núcleo repulsivo e um ou mais sítios atrativos de curto alcance altamente direcionados. WERTHEIM (1987) estendeu sua teoria para cadeias de fluidos não associados e desenvolveu as teorias de perturbação termodinâmicas de primeira e de segunda ordem (TPT1 e TPT2) para uma mistura de cadeias polidispersas de diferentes comprimentos, com média de comprimento  $\bar{m}$ . Seguindo os trabalhos de WERTHEIM (1987), CHAPMAN et al. (1988; 1990) desenvolveram uma EoS para moléculas esféricas e cadeias moleculares de comprimento fixo  $m$  com um ou mais sítios de ligação de hidrogênio. O modelo levou a uma EoS para moléculas de cadeias associadas, chamada SAFT, sendo muitas vezes referido como “SAFT original” na literatura. Na verdade, existem diferenças relativamente pequenas entre o modelo SAFT de CHAPMAN et al. (1990) e o modelo SAFT de HUANG e RADOSZ (1990), que também ganhou popularidade considerável, talvez devido aos inúmeros parâmetros disponíveis para fluidos reais. Na implementação de CHAPMAN et al. (1990), para o termo de esfera rígida é usada a equação de Carnahan-Starling (1969), enquanto que o termo de dispersão utilizado foi proposto por COTTERMAN et al. (1986). HUANG e RADOSZ (1990) aplicaram um termo de dispersão diferente daquele proposto por CHEN e KREGLEWSKI (1977) em sua versão da SAFT, sendo este termo uma das diferenças fundamentais entre as duas versões da SAFT.

Assim como acontece com qualquer teoria, a SAFT é baseada nas seguintes suposições:

- Apenas uma ligação pode ocorrer em qualquer sítio de associação;
- Apenas ligações simples são formadas entre as moléculas;
- A propriedade do fluido é independente dos ângulos entre os sítios de associação da molécula.

A EoS SAFT é capaz de prever as propriedades de substâncias em ambas as fases (líquido e vapor) e é comumente escrita em termos da energia livre de Helmholtz residual. A propriedade residual é a diferença entre a propriedade real de uma substância e a propriedade de um gás ideal nas mesmas condições. Assim, para a energia livre de Helmholtz, tem-se:

$$A^{res} = A - A^{GI} \quad (2.12)$$

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

A forma geral da equação de estado SAFT proposta por CHAPMAN et al. (1990) pode ser representada da seguinte forma:

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp} + A^{assoc} \quad (2.13)$$

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

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (2.14)$$

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

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{res}}{RT} \quad (2.15)$$

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

O termo de contribuição da cadeia rígida é representado por:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^c x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (2.16)$$

onde  $\tilde{a}^{hs}$  representa a contribuição da esfera rígida à energia livre de Helmholtz residual adimensional,  $c$  representa o número de componentes na mistura,  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$ ,  $m_i$  é o parâmetro que representa o número de segmentos formadores da cadeia,  $g_{ii}^{hs}$  representa a função de distribuição radial do fluido de esfera rígida,  $\bar{m}$  representa a média ponderada dos segmentos de cada tipo de molécula:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^c x_i m_i \quad (2.17)$$

O termo referente à esfera rígida é dado por:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (2.18)$$

onde

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^c x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (2.19)$$

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

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

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} \right) \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left( \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \right) \quad (2.20)$$

Como dito anteriormente, a principal diferença entre os modelos propostos por

CHAPMAN et al. (1990) e HUANG e RADOSZ (1990) está relacionada com o termo de dispersão utilizado por cada um desses modelos. O termo de dispersão utilizado por CHAPMAN et al. (1990) é dado por:

$$\tilde{a}^{disp} = \frac{\varepsilon R}{k} \left( a_1^{disp} + \frac{a_2^{disp}}{T_R} \right) \quad (2.21)$$

onde

$$a_1^{disp} = \rho_R [-8,5959 - 4,5424\rho_R - 2,1268\rho_R^2 + 10,285\rho_R^3] \quad (2.22)$$

$$a_2^{disp} = \rho_R [-1,9075 - 9,9724\rho_R - 22,216\rho_R^2 + 15,904\rho_R^3] \quad (2.23)$$

sendo  $T_R = kT/\varepsilon$ , a temperatura reduzida e  $\rho_R = [6/(2^{0,5}\pi)]\eta$ , a densidade reduzida.

O termo de dispersão utilizado por HUANG e RADOSZ (1990) é dado por:

$$\tilde{a}^{disp} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \left( \frac{u}{kT} \right)^i \left( \frac{\eta}{0,74048} \right)^j \quad (2.24)$$

onde  $D_{ij}$  representa as constantes universais propostas por CHEN e KREGLEWSKI (1977).

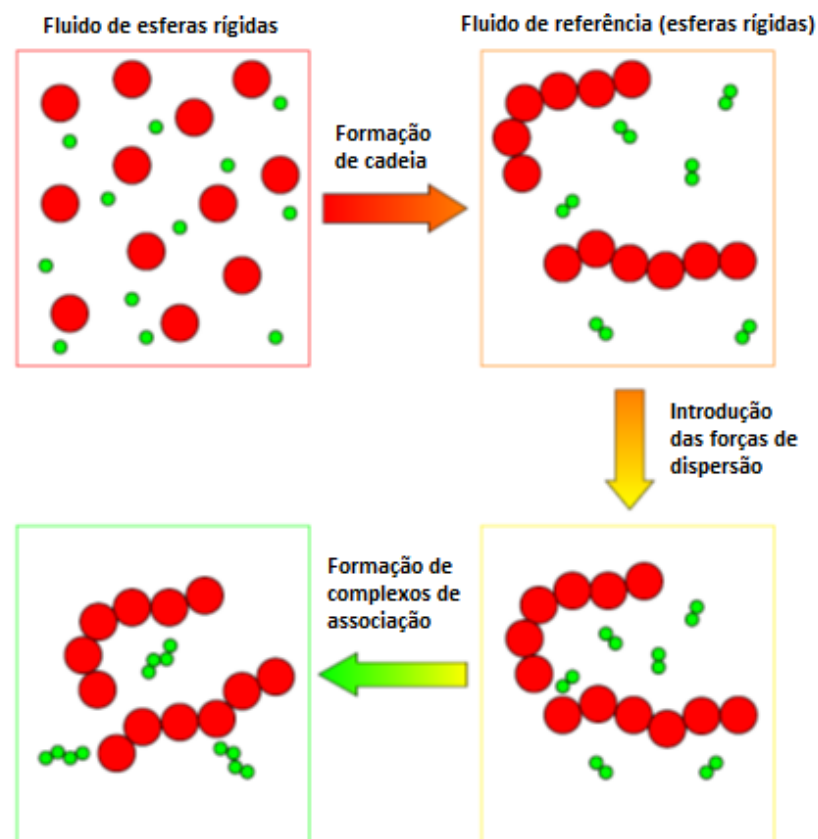
Uma descrição mais detalhada de todos os termos das equações SAFT pode ser encontrada nos trabalhos publicados por CHAPMAN et al. (1990) e HUANG e RADOSZ (1990). Os termos de dispersão e de associação utilizados neste trabalho serão descritos na próxima seção.

### 2.3.2 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, não

considerando a estrutura da molécula formada.

Utilizando a teoria de perturbação desenvolvida por BARKER e HENDERSON (1967), GROSS e SADOWSKI (2001) desenvolveram uma equação de estado para modelar as interações dispersivas geradas por uma cadeia molecular longa. Esse novo modelo foi denominado PC-SAFT (*Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory*). Os autores introduziram o termo previamente desenvolvido como uma modificação da equação de estado SAFT, visando a modelagem de substâncias que não apresentavam sítios de associação, mas que apresentavam um corpo molecular de estrutura relevante no que diz respeito às interações atrativas, como no caso de polímeros. Um esquema da base teórica relativa à PC-SAFT é apresentado na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Esquema da base física do modelo PC-SAFT. Esferas rígidas se ligam para formar cadeias rígidas. Forças de dispersão são adicionadas para fazer as cadeias interagirem por meio de um “potencial de poço quadrado”. Sítios de associação são adicionados para permitir a ligação de hidrogênio entre as cadeias. Adaptado de TIHIC (2008).

A equação de estado PC-SAFT foi desenvolvida no intuito de modelar sistemas assimétricos e altamente não ideais. A PC-SAFT foi previamente aplicada na modelagem do equilíbrio líquido-líquido à alta pressão envolvendo misturas poliméricas (GROSS et al., 2003;

GROSS; SADOWSKI, 2001, 2002b), onde apresentou um melhor desempenho quando comparada à SAFT original. Além disso, foi aplicada posteriormente para modelagem de misturas associativas de álcoois em hidrocarbonetos de cadeia curta (GROSS; SADOWSKI, 2002a), onde os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido foram descritos simultaneamente com um único parâmetro de interação binária. Em seguida, foi estendida a sistemas com componentes polares e quadrupolares (GROSS, 2005; GROSS; VRABEC, 2006; KARAKATSANI; ECONOMOU, 2006; KARAKATSANI; SPYRIOUNI; ECONOMOU, 2005; KLEINER; GROSS, 2006), entre outras aplicações.

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

$$d(T) = \int_0^{\sigma} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (2.25)$$

onde  $u(r)$  representa o potencial de interação entre segmentos,  $\sigma$  é o diâmetro do segmento e  $r$  é a distância entre segmentos. Para determinar o diâmetro efetivo de colisão para uma substância em particular efetua-se a integração da Equação (2.24). O modelo PC-SAFT apresenta para o potencial  $u(r)$  as seguintes relações:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon, & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0, & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.26)$$

onde  $s_1$  e  $\lambda$  são valores fixos. Esta equação, proposta por CHEN e KREGLEWSKI (1977), é um “potencial de poço quadrado” modificado, que é uma representação mais grosseira do potencial de Lennard Jones, porém muito mais simples de trabalhar matematicamente (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Por convenção, a intensidade do potencial, responsável pelas forças atrativas, apresenta sinal negativo.

As relações apresentadas pela Equação (2.26) significam que quando dois segmentos encontram-se a uma distância menor que  $\sigma - s_1$ , a força de repulsão entre eles é infinita, de forma a não ocorrer sobreposição de esferas no sistema. Porém, quando a distância fica entre um intervalo



$(\sigma - s_1) \leq r < \sigma$ , a interação repulsiva ainda é mantida, mas sua intensidade é limitada. Esta repulsão mais suave é introduzida porque as moléculas tem um diâmetro de colisão  $\sigma$  somente quando elas colidem com velocidade infinitamente lenta (temperatura igual à zero). O aumento da temperatura irá resultar em um menor diâmetro de colisão. Ultrapassando este limite ocorre uma força atrativa entre os segmentos que se extingue quando a distância  $r$  atinge o limite  $\lambda\sigma$ .

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

A teoria de perturbação de BARKER e HENDERSON (1967) parte do princípio que um potencial termodinâmico pode ser representado por uma expansão em série de potência em torno de um valor de referência.

Para determinar o diâmetro efetivo de colisão para uma substância em particular, efetua-se a integração da Equação (2.25), resultando em:

$$d(T) = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.27)$$

O termo de dispersão desenvolvido por GROSS e SADOWSKI (2001) está apresentado a seguir:

$$\frac{A^{disp}}{NkT} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (2.28)$$

onde  $A_1$  e  $A_2$  são o primeiro e o segundo termos da série que representa a função de perturbação. Como a série converge rapidamente, o uso de dois termos é suficiente para representá-la (GROSS; SADOWSKI, 2001).

Esta teoria é utilizada apenas no termo de dispersão da EoS PC-SAFT, visto que os demais termos são idênticos ao do modelo SAFT. Os termos de perturbação estão apresentados a seguir:

$$\frac{A_1}{NkT} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^{-\infty} \left[\tilde{u}(r)^2 g^{hc}\left(m; r \frac{\sigma}{d}\right) r^2\right] dr \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{NkT} = & -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} \right. \\ & \left. + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \int_1^{-\infty} \left[\tilde{u}(r)^2 g^{hc}\left(m; r \frac{\sigma}{d}\right) r^2\right] dr \right\} \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde  $Z = Pv/RT$  representa o fator de compressibilidade,  $v$  é o volume molar da substância e  $g^{hc}$  representa a função de distribuição radial média do fluido de cadeia rígida. As integrais que aparecem nas Equações (2.29) e (2.30) apresentam solução analítica, mas por praticidade estas foram resolvidas na forma de séries e estão representadas pelas variáveis  $I_1$  e  $I_2$ , respectivamente (GROSS; SADOWSKI, 2001).

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.31)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.32)$$

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

$$a_i(\bar{m}) = l_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} l_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} l_{2i} \quad (2.33)$$

$$b_i(\bar{m}) = q_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} q_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} q_{2i} \quad (2.34)$$

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

O termo completo de dispersão apresenta a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \tilde{a}^{disp} = & 2\pi\rho I_1(\eta, m) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 - \pi\rho\bar{m} \left(1 + Z^{hc} + \right. \\ & \left. \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} I_2(\eta, m) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \end{aligned} \quad (2.35)$$

**Tabela 2.1:** Constantes universais do modelo PC-SAFT (SADOWSKI, 2001).

$i$	$l_{0i}$	$l_{1i}$	$l_{2i}$	$q_{0i}$	$q_{1i}$	$q_{2i}$
0	0,910563144	-0,308401692	-0,090614835	0,724094694	-0,575549808	0,097688312
1	0,636128145	0,186053116	0,452784281	2,238279186	0,699509552	-0,255757498
2	2,686134789	-2,503004726	0,596270073	-4,002584948	3,892567339	-9,155856153
3	-26,54736249	21,41979363	-1,724182913	-21,00357681	-17,21547165	20,64207597
4	97,75920878	-65,25588533	-4,130211253	26,85564136	192,6722645	-38,80443005
5	-159,5915409	83,31868048	13,77663187	206,5513384	-161,8264616	93,62677408
6	91,29777408	-33,74692293	-8,672847037	-355,6023561	-165,2076935	-29,66690558

A relação envolvendo  $Z$  que aparece na Equação (2.35) apresenta solução em  $\eta$  e será tratada por  $C_1$ , apresentando a seguinte forma:

$$\begin{aligned} C_1 = & \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \\ = & \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2}\right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

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

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2.37)$$

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

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{Av} \sum_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (2.38)$$

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

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{seg} (d_{ij})^3 \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \kappa^{A_i B_j} \quad (2.39)$$

onde  $\varepsilon^{A_i B_j}$  e  $\kappa^{A_i B_j}$  são parâmetros do modelo que representam a energia de associação e o volume efetivo de associação entre os sítios  $A_i$  e  $B_j$  por molécula, respectivamente.

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

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{hc}}{NkT} + \frac{A^{disp}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (2.40)$$

Assim como nas demais equações de estado, quando se utiliza o modelo PC-SAFT na determinação de propriedades de misturas, necessita-se o uso de regras de mistura. Embora a teoria da perturbação de BARKER e HENDERSON (1967) permita uma aplicação rigorosa da equação de estado para misturas, uma vez que os segmentos de moléculas são considerados indistinguíveis, estas expressões não estão disponíveis de forma analítica. Para a equação de estado PC-SAFT, os autores utilizaram a regra de mistura de van der Waals juntamente com a regra de combinação de Berthelot-Lorentz para os parâmetros do modelo (GROSS; SADOWSKI, 2001). A regra de van der Waals aplicada está apresentada nos termos da Equação (2.35) apresentados a seguir:

$$\sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.41)$$

$$\sum_{i=1}^{ncomp} \sum_{j=1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.42)$$

Comumente, os parâmetros  $m_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\varepsilon_i$  de cada componente  $i$  são estimados utilizando-se correlações para a pressão de vapor e volume do líquido para o composto  $i$  puro. Para compostos que não se associam, ou seja, aqueles que são modelados sem sítios de associação, supondo-se que interajam com os demais componentes da mistura apenas através de forças de dispersão, estes três parâmetros são suficientes para sua modelagem na equação PC-SAFT. No entanto, diferentemente do que se tem feito normalmente, optou-se por utilizar não apenas dados de pressão de vapor e volume específico do líquido de compostos puros, mas também dados dos mesmos em mistura através de dados experimentais de VLE (Equilíbrio Líquido-Vapor) e IDAC (Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita). Mais detalhes acerca da estimação de parâmetros e dos dados escolhidos serão fornecidos no Capítulo 4.

Com relação aos parâmetros na mistura:

$$\bar{m} = \sum_{i=1} x_i m_i \quad (2.43)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.45)$$

onde  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária e seu valor é obtido por ajuste com base em dados experimentais. Porém, quando se pretende analisar o caráter preditivo de uma equação de estado, deve-se optar por não utilizar nenhum parâmetro de correção empírica. Como esse é um dos objetivos deste trabalho, utilizaremos em todos os estudos  $k_{ij}$  igual a zero.

### 2.3.2.1 Associação Cruzada

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

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (2.46)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left( \frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (2.47)$$

Estas regras de mistura, ou outras semelhantes, são utilizadas sempre que se trabalha com a PC-SAFT da forma como foi proposta por GROSS e SADOWSKI (2002). No entanto, como será discutido na Seção 2.3.3, essas aproximações para o cálculo da associação cruzada são um dos problemas encontrados quando se trabalha com equações do tipo SAFT, já que muitas vezes não é possível obter um valor “médio” para prever o comportamento das moléculas quando em mistura a partir de seus valores quando puras. Sendo assim, uma alternativa ao uso dessas regras de mistura foi estudada no Capítulo 6 deste trabalho, onde os parâmetros de associação dos compostos quando em mistura foram obtidos a partir de uma análise mais adequada das interações de associação que acontecem entre moléculas de espécies diferentes e que, muitas vezes, não são consideradas na forma convencional com que se tem utilizado o modelo PC-SAFT.

### 2.3.2.2 Esquemas de Associação

A fração de sítios não ligados,  $X^A$  depende da escolha do esquema de associação. O esquema de associação dá o número e os tipos de sítios de associação nos compostos associativos. Na maioria dos trabalhos se utiliza a nomenclatura proposta por HUANG e RADOSZ (1990) para descrever os esquemas de associação. Nesta metodologia, considera-se que uma molécula pode ser

não-associativa (interagindo com as demais somente por forças de dispersão, como é o caso de hidrocarbonetos) ou pode apresentar um ou mais sítios de associação (como álcoois, por exemplo). Os sítios de associação podem ser de dois tipos: doador ou receptor de elétrons. Por questão de simplicidade, considera-se que todos os sítios doadores de uma mesma molécula são iguais entre si, bem como os receptores.

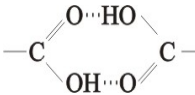

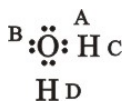


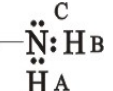
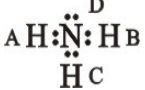
Os principais esquemas de associação utilizados com a equação PC-SAFT estão resumidos na Tabela 2.2, juntamente com a indicação das principais classes de compostos modelados por cada esquema. Nesta tabela, as letras A, B e C que aparecem junto às estruturas moleculares indicam diferentes sítios de associação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

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

Após essa proposta inicial de HUANG e RADOSZ (1990) para o tratamento dos tipos de associação, vários estudos foram realizados com o objetivo de verificar a influência dessas características sobre a precisão dos resultados obtidos com o modelo. Este levantamento pode ser

encontrado em BENDER, (2011). Neste trabalho também foram apresentadas várias aplicações do modelo PC-SAFT.

**Tabela 2.2:** Possíveis esquemas de associação para algumas espécies químicas.

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

Fonte: Adaptado de HUANG e RADOSZ (1990).

Na primeira etapa deste trabalho, onde serão estudados apenas n-alcenos e 1-álcoois, usaremos o modelo 2B para representar os 1-álcoois, o que implica um sítio doador e um sítio receptor de prótons. Apesar de ser usada na maioria dos trabalhos, a nomenclatura de HUANG e RADOSZ (1990) não é sistemática, e um tratamento diferente será feito no Capítulo 6. No entanto, até o Capítulo 5, onde apenas n-alcenos, 1-álcoois e aminas primárias serão estudados, esta metodologia é suficiente para representar os sistemas.



### 2.3.3 Limitações e hipóteses da teoria SAFT

A maior parte dos trabalhos relativos à melhoria do modelo SAFT tem focado na parte não associativa da teoria, mas muitos dos problemas remanescentes estão relacionados com o termo de associação (e o termo de formação de cadeias que foi derivado do termo associação), onde a maioria dos modelos SAFT ainda usa a teoria de associação desenvolvida por WERTHEIM (1987). Os problemas teóricos estão relacionados a uma série de hipóteses e aproximações efetuadas no desenvolvimento da teoria SAFT, alguns dos quais serão discutidos a seguir.

A teoria de perturbação termodinâmica (TPT) usada por WERTHEIM (1987) é de primeira ordem, o que significa que são consideradas apenas as ligações entre dois corpos. Todas as interações de ordem superior são negligenciadas. A maioria das limitações teóricas da teoria de associação está relacionada com a utilização de uma TPT de primeira ordem (TPT1), e as limitações podem assim, em princípio, ser eliminadas pela utilização de uma TPT de ordem mais elevada, mas por causa da falta de funções de correlação para interações entre quatro (ou mais) corpos não se podem utilizar teorias maiores do que de segunda ordem (TPT2) (WERTHEIM, 1987). Não é possível incluir dependência com o ângulo nas ligações quando apenas interações de dois corpos estão incluídas. Como resultado, o auto-impedimento estérico é negligenciado. Ao usar a teoria de segunda ordem, os ângulos de ligação podem ser incluídos, mas WERTHEIM (1987) descobriu que, embora a TPT2 possa apresentar melhor concordância com os resultados da simulação do que a TPT1, a diferença é pequena e não justifica o uso das expressões mais complexas da TPT2.

WERTHEIM (1987) descobriu que a TPT1 era adequada na maioria dos casos, mas negligenciando as influências estruturais sobre o comportamento de fases, faz com que a teoria se torne inadequada para compostos como as proteínas, por exemplo, em que as propriedades dependem fortemente da estrutura da molécula.

A teoria só permite que um sítio faça ligação com outro sítio, ou seja, apenas ligações simples são permitidas, não havendo ligações duplas ou triplas. Além disso, a atividade de um sítio é independente das ligações dos outros sítios em uma mesma molécula. Devido a isso, os ácidos orgânicos são modelados com um único sítio a fim de possibilitar a ocorrência de dimerização, porém, não é verdade que uma molécula de ácido orgânico rodeada por moléculas de água forme apenas uma ligação de associação-cruzada. Assim, um sistema como ácido acético-água torna-se uma mistura muito desafiadora para ser modelada com a teoria SAFT (FU; SANDLER, 1995).

Wertheim incluiu apenas a associação intermolecular em sua teoria, fazendo com que dois sítios em uma mesma molécula não “possam” se associar. Na prática, os sítios são tratados como se fossem independentes da molécula a que pertencem, portanto, dois sítios na mesma molécula podem estar associados, mas a ligação é tratada da mesma forma como uma associação intermolecular. As ligações inter e intramoleculares, no entanto, influenciam o comportamento de fases de maneira muito diferente, o que não é contabilizado pela teoria de associação da SAFT. Pouco trabalho tem sido feito quanto à modelagem de associação intramolecular com a SAFT, e menos ainda sobre a inclusão de associação intramolecular na modelagem de compostos reais (AVLUND; KONTOGEORGIS; MICHELSEN, 2012; GHONASGI; CHAPMAN, 1995; SEAR; JACKSON, 1994).

As limitações teóricas e hipóteses não são, no entanto, os únicos problemas que precisam ser abordados quando se utiliza modelos termodinâmicos avançados. Também existem limitações práticas. Um problema prático muito importante é como obter parâmetros de componentes puros. Os parâmetros para as teorias SAFT têm significados físicos, mas têm sido tradicionalmente ajustados com dados de pressão de vapor do componente puro e densidade do líquido, o que para compostos sem associação funciona muito bem, porém necessitam de maior atenção antes de ser empregados para compostos mais complexos. Métodos de contribuição de grupo têm sido desenvolvidos para determinar os parâmetros para polímeros com base na sua estrutura, confirmando a base física dos parâmetros (LYMPERIADIS et al., 2007; PENG et al., 2009; TAMOUZA et al., 2005; TIHIC et al., 2008). Para compostos com associação, existem cinco parâmetros em vez de três, e os parâmetros são altamente correlacionados. Assim, vários conjuntos de parâmetros podem apresentar resultados semelhantes para os componentes puros, mas a dependência dos parâmetros com relação à estrutura da molécula não é tão clara para compostos com associação.

Outro problema prático é a forma de determinar o esquema de associação ótimo. Os esquemas de associação são, em princípio, obtidos a partir da estrutura molecular dos compostos, mas na realidade não é assim tão simples, e diferentes esquemas de associação tem que ser investigados para cada composto (ou família de compostos).

Um método de contribuição de grupos para sPC-SAFT (SOLMS; MICHELSEN; KONTOGEORGIS, 2003) foi desenvolvido para compostos não-associativos por TIHIC et al. (2008), mas não foi empregado para compostos associativos. GRENNER et al. (2007a, 2007b), no

entanto, mostraram que parâmetros de associação generalizados podem ser utilizados para álcoois e glicóis. Este é um primeiro passo rumo a um método de contribuição de grupos para compostos associativos que seja ao mesmo tempo eficiente e preditivo. Dessa forma, uma análise mais efetiva dessas limitações será feita no Capítulo 6, na qual, como já citado anteriormente, será estudada a associação cruzada entre sítios com o objetivo de melhorar as predições do modelo para sistemas mais complexos.

## Capítulo 3

### Métodos de Contribuição de Grupos

Este capítulo apresenta uma introdução sobre a importância dos métodos de contribuição de grupos na predição de propriedades de moléculas complexas, uma revisão sobre o uso de métodos de contribuição de grupos e uma análise dos principais métodos que têm sido combinados à teoria SAFT, assim como uma apresentação do método que foi escolhido para ser utilizado neste trabalho.

#### 3.1 Introdução

Os dados experimentais necessários para desenvolver modelos termodinâmicos são muitas vezes escassos para moléculas complexas e de grande massa molar. Além disso, as medições experimentais podem ser extremamente dispendiosas e demoradas. Portanto, os modelos termodinâmicos preditivos desempenham um papel importante no projeto de processos e desenvolvimento de produtos complexos. Métodos de Contribuição de Grupo (GC) são ferramentas de predição amplamente utilizadas, sendo que sua estrutura de abordagem consiste em tratar cada componente através de grupos funcionais representativos. Assim, as propriedades do sistema são obtidas através da consideração das contribuições separadas que os grupos envolvidos exercem sobre as propriedades moleculares totais.

Em geral, os métodos de contribuição de grupos podem ser divididos em duas classes. A primeira classe são aqueles que estimam a propriedade de um composto como um somatório das

contribuições dos grupos de primeira ordem (conhecidos como FOG) que podem ocorrer na estrutura molecular, tais como  $\text{CH}_2$  e  $\text{OH}$ . Esta abordagem é necessária quando não há base teórica para a identificação do grupo e os grupos não são capazes de capturar efeitos de proximidade ou diferenças de isômero. A segunda classe abrange os métodos que tentam capturar diferenças estruturais finas através da adição, de forma consistente, dos chamados grupos de segunda ordem (SOG). Os SOG são responsáveis por contabilizar os efeitos que não são capturados pela primeira classe, como efeitos de proximidade e diferenças entre isômeros, já que utilizam uma base teórica para definição dos grupos.

O método de contribuição de grupos escolhido para ser estudado neste trabalho foi proposto por TAMOUZA et al. (2004) e é baseado na teoria de grupos de primeira ordem. Este método de contribuição de grupos consiste em calcular os parâmetros da equação de estado (para a PC-SAFT, energia de dispersão  $\epsilon/k$ , diâmetro de segmento  $\sigma$  e comprimento de cadeia  $m$ ) utilizando regras de contribuição de grupos. No trabalho original proposto pelos autores foram estudados os componentes puros de cinco famílias de hidrocarbonetos: *n*-alcanos, alquil-benzenos, alquil-ciclo-hexanos,  $\alpha$ -olefinas e 1-álcoois. Os resultados obtidos foram comparados com os da abordagem usual (ajuste dos parâmetros do modelo de cada composto com suas próprias propriedades) e se mostraram equivalentes. O equacionamento deste método de contribuição de grupos é bastante simples e, conhecida a complexidade do modelo PC-SAFT, optou-se por trabalhar com ele já que não traria grandes custos computacionais ao processo. Outro fator considerado na escolha do método está ligado ao fato de este já ter sido testado para outras equações de estado da teoria SAFT com bons resultados. Assim, todo o equacionamento do método proposto por TAMOUZA et al. (2004) será apresentado na Seção 4.1.

Um método que pertence à segunda classe de modelos foi desenvolvido por CONSTANTINOU e GANI (1994). O método é aplicável ao prever propriedades físicas e termodinâmicas de compostos simples, o que é feito em dois níveis. O nível básico tem contribuições de grupos funcionais de primeira ordem. O nível seguinte tem um conjunto de SOG, que utilizam os grupos de primeira ordem como blocos de construção. O SOG deve ser tão pequeno e simples quanto possível. A definição e identificação dos SOG são teoricamente baseadas no conceito de operadores conjugados de acordo com a teoria ABC (MAVROVOUNIOTIS, 1990), cuja propriedade básica é a entalpia padrão de formação a 298 K.

Vale a pena mencionar que, devido ao caráter físico desta abordagem, os parâmetros de um

mesmo grupo podem ser facilmente transferidos, o que significa que, por exemplo, os valores dos parâmetros do grupo  $\text{CH}_2$  de um alcano são iguais ao de um álcool ou de uma olefina. Uma importante contribuição de CONSTANTINO e GANI (1994) foi o uso consistente da tabela de grupos do UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) no sentido de que a mesma descrição em termos de grupos é aplicada às mesmas moléculas, independentemente de se tratar de uma ou de outra propriedade.

Apesar de o método de contribuição de grupos escolhido para este trabalho ser apenas de grupos de primeira ordem, algumas dessas contribuições apresentadas pelo trabalho de CONSTANTINO e GANI (1994) também foram utilizadas neste trabalho. A primeira, relacionada à transferibilidade dos parâmetros de um mesmo grupo entre diferentes grupos funcionais (neste caso, na primeira etapa deste trabalho, entre alcanos e 1-álcoois), satisfazendo um princípio fundamental da contribuição de grupos. A segunda, quanto à utilização das tabelas de grupos do modelo UNIFAC. Apesar de que neste trabalho não iremos lidar com subgrupos ou grupos de segunda ordem, a divisão dos grupos de primeira ordem será bem semelhante a das tabelas do UNIFAC. A divisão dos grupos representativos será mostrada nos próximos capítulos.

### 3.2 Revisão sobre Métodos de Contribuição de Grupo

Ao longo das últimas décadas, diferentes conceitos de contribuição de grupos têm sido aplicados diretamente nas equações de estado com o objetivo de desenvolver uma teoria termodinâmica preditiva. Vários métodos populares têm sido propostos nos quais uma abordagem utilizando coeficiente de atividade (como UNIFAC) é usada para obter uma regra de mistura para o cálculo dos parâmetros de mistura dentro de uma determinada equação de estado. As teorias resultantes, chamadas de métodos EoS- $G^E$ , tornam-se preditivas, pois nenhum parâmetro de interação binária é necessário. Além disso, o conhecimento dos parâmetros dos componentes puros é necessário para a aplicação desses métodos, o que limita sua aplicabilidade.

Um modelo bastante popular de EoS- $G^E$  é o *Predictive* Soave-Redlich-Kwong (PSRK), no qual a equação de estado SRK é combinada com um modelo tipo UNIFAC para o cálculo do parâmetro de mistura atrativo. Outros modelos que combinam uma equação de estado com o modelo UNIFAC (EoS- $G^E$ ) são o MHV2 (DAHL; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1991), o LCVM (BOUKOUVALAS et al., 1994), e o método de Orbey (ORBEY; SANDLER; WONG, 1993). Entre as primeiras tentativas, pode-se encontrar a GC-EoS apresentada por SKOLD-

JORGENSEN (1984); mais tarde modificada por GROS et al. (1996), os quais também adicionaram um termo de associação. O modelo abrange amplas faixas de temperatura e pressões abaixo de 25 MPa. A vantagem do uso de métodos de contribuição de grupo aplicados às equações de estado é que equações de estado não são limitadas, em princípio, em sua gama de aplicação, e mais importante, podem tratar as fases líquido e vapor simultaneamente. Além disso, mediante o uso de relações termodinâmicas, é possível calcular outras propriedades termodinâmicas, as quais são muito importantes para o projeto de processos.

A implementação de conceitos de contribuição de grupos em uma equação de estado, onde um esquema de contribuição de grupos é aplicado diretamente no cálculo dos parâmetros moleculares, produz uma melhora na capacidade preditiva da equação. HIGH e DANNER (1989, 1990) desenvolveram uma equação de estado com contribuição de grupo em *lattice-fluid* (GCLF) para soluções poliméricas. BOUDOURIS et al. (1997) combinaram o método de contribuição de grupos de operadores conjugados desenvolvido por CONSTANTINOU e GANI (1994) e o modelo *lattice-fluid* (SANCHEZ; LACOMBE, 1978) para estimar as propriedades termodinâmicas de polímeros ao longo de intervalos de temperatura e pressão externa a partir de um conhecimento da estrutura molecular das suas unidades de repetição. CONIGLIO et al. (2000) apresentaram uma versão melhorada de um modelo termodinâmico puramente preditivo proposto anteriormente por CONIGLIO et al. (1993), onde os parâmetros da equação cúbica Peng-Robinson foram determinados através de métodos de contribuição de grupos homogêneos. A aplicabilidade do novo modelo foi verificada por meio de predição de pressões de vapor de compostos orgânicos (como ácidos, ésteres, álcoois, etc). Outra abordagem, proposta por ELVASSORE et al. (2002), combina o método de contribuição de grupos GCLF desenvolvido por HIGH e DANNER (1989, 1990) com a EoS *Perturbed Hard Sphere Chain* (PHSC) desenvolvida por SONG et al. (1994). Os parâmetros moleculares característicos da EoS são obtidos por ajuste de dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado, a partir dos quais os valores de GC podem ser determinados. Esta abordagem apresentou resultados satisfatórios e melhorou as predições da EoS PHSC, permitindo a modelagem de VLE e LLE de misturas de compostos com elevada massa molar. ELLIOTT e NATARAJAN (2002) desenvolveram uma forma de GC para a EoS Elliott-Suresh-Donohue (ESD) e aplicaram esta equação para várias soluções poliméricas.

Uma das primeiras aplicações de um formalismo de contribuição de grupos com a EoS SAFT é o trabalho de LORA et al. (1999), os quais estudaram as propriedades do fluido de poli(alquil-acrilatos) em etileno e CO<sub>2</sub>. As contribuições de CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, e os grupos AC do acrilato foram

determinadas para representar os parâmetros de comprimento de cadeia ( $m$ ) e tamanho de segmento ( $v^{00}$ ) para os sistemas de hidrocarbonetos investigados. No entanto, devido aos parâmetros de energia não serem tratados por contribuição de grupo, este método não pode ser considerado totalmente preditivo. VIJANDE et al. (2004) descreveram em seu trabalho os três parâmetros do modelo através do conceito de contribuição de grupos utilizando a EoS PC-SAFT para a modelagem de equilíbrio líquido-vapor de componentes puros de hidrofluoreter incluindo  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ , e o grupo éter-O.

Em 2004, um método de GC apresentado por TAMOUZA et al. foi acoplado com duas versões de SAFT: a SAFT original (CHAPMAN et al., 1990), e SAFT-VR (GIL-VILLEGAS et al., 1997), sendo aplicadas a compostos puros de cinco famílias de hidrocarbonetos: n-alcenos, alquil-benzenos, alquil-ciclohexanos,  $\alpha$ -olefinas e 1-álcoois. Os resultados obtidos foram comparados com os da abordagem usual (ajustando os parâmetros moleculares de cada composto) e se mostraram equivalentes. Os mesmos autores, em 2005, estenderam essa abordagem para misturas binárias envolvendo álcoois e alcenos, onde nenhum parâmetro de interação binária foi utilizado. Em NGUYEN THI et al. (2005), o estudo foi aplicado a ésteres de diferentes tamanhos de cadeia através da adição de um termo de interação dipolo-dipolo. Compostos aromáticos (NGUYENHUYNH et al., 2007) também foram estudados pelos autores do mesmo grupo de pesquisa. Para tanto, fez-se necessária a inclusão de um termo de contribuição quadrupolar à equação de estado. Algumas modificações foram propostas nesses trabalhos citados anteriormente e os resultados são apresentados pelos autores em NGUYENHUYNH et al., (2008a, 2008b); THI et al., (2006).

TIHIC et al. (2008) utilizaram método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (1994) acoplado a EoS sPC-SAFT (*simplified* PC-SAFT) para predizer os parâmetros característicos de componentes puros a partir de dados de pressão de vapor e volume do líquido de 400 compostos de baixa massa molar. O grande diferencial deste método é que, ao contrário da maioria das abordagens encontradas na literatura, esta metodologia de GC inclui dois níveis de contribuições; grupos de primeira ordem (FOG) e grupos de segunda ordem (SOG) que podem, até certo ponto, capturar um efeito de proximidade e distinguir entre os isômeros estruturais. O método foi aplicado na estimação dos parâmetros para polímeros comuns com resultados satisfatórios. Posteriormente, em TIHIC et al., (2009a, 2009b), os autores investigaram a capacidade preditiva do modelo através de comparação entre os resultados obtidos com o modelo para compostos de massas molares elevadas (polímeros) e várias misturas binárias de importância industrial (tais como tióis, sulfetos e



aromáticos polinucleares) com os dados experimentais. Os resultados apontam para uma boa ferramenta preditiva para diversas aplicações industriais. Além disso, a variedade de grupos funcionais no sistema de contribuição de grupos disponível assegura amplas aplicações para a equação de estado.

EMAMI et al. (2008) estenderam a metodologia de contribuição de grupos apresentada por ELLIOTT e NATARAJAN (2002) para as equações de estado SAFT e PC-SAFT. Neste trabalho, propriedades termodinâmicas foram correlacionadas e preditas para um banco de dados de 878 compostos (19 famílias), incluindo compostos associativos. O método de contribuição de grupos foi usado para determinar propriedades termodinâmicas como pressão de vapor e temperatura de ebulição, e os resultados obtidos pelos autores se mostraram mais precisos do que aqueles obtidos por outros métodos de contribuição de grupos.

Um novo método de contribuição de grupos foi desenvolvido por VIJANDE et al. (2010) para obter os parâmetros do modelo PC-SAFT. Este método leva em consideração o efeito de proximidade entre os grupos funcionais no interior da molécula de modo a descrever os desvios característicos dos parâmetros das moléculas de cadeias menores a partir da tendência normal observada para as moléculas de cadeias mais longas. Os parâmetros moleculares são considerados como uma combinação linear dos parâmetros do grupo funcional de referência e as suas perturbações mútuas, as quais são responsáveis pelos desvios dos valores de referência, sendo aplicados a moléculas sem associação. Recentemente (VIJANDE; PIÑEIRO; LEGIDO, 2014), este método foi estendido para compostos associativos como álcoois primários e aminas, a fim de verificar a capacidade do método proposto em descrever o conjunto completo de parâmetros característicos da PC-SAFT EoS.

ROZMUS et al. (2011) utilizaram o modelo GC-PPC-SAFT, que é uma combinação do método de contribuição de grupos publicado por TAMOUZA et al. (2004, 2005) e a EoS “*polar* PC-SAFT”, no cálculo da entalpia de mistura de sistemas binários envolvendo aminas primárias, secundárias e terciárias e as suas misturas com n-alcanos, álcoois primários e secundários. Os autores utilizaram parâmetros de interação binária calculados através da energia de pseudo-ionização.

NGUYEN et al. (2013) avaliaram o desempenho preditivo do modelo GC-PPC-SAFT no estudo das propriedades de equilíbrio de fases de 290 hidrocarbonetos e compostos oxigenados monofuncionais. A ênfase foi dada na realização de uma extensa avaliação, considerando diversos

tipos de comportamento de fase (equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido), coeficiente de atividade em diluição infinita em água, solubilidade em água, entre outros. Considerando a natureza preditiva dos cálculos, resultados encorajadores foram obtidos pelos autores. O mesmo modelo também foi estudado por GRANDJEAN et al. (2014), NGUYENHUYNH et al. (2014) e NGUYEN et al. (2014).

Todas essas abordagens de contribuição de grupos baseiam-se numa versão homonuclear da teoria. Nesta, todos os segmentos que compõem a cadeia são idênticos (homonucleares) entre si, com o mesmo parâmetro "médio". LYMPERIAS et al. (2007) desenvolveram um GC-SAFT- $\gamma$  preditivo, estendendo a SAFT-VR (GIL-VILLEGAS et al., 1997) para o tratamento de moléculas heteronucleares que são formados a partir de segmentos "tangencialmente fundidos" de diferentes tipos.

O uso do formalismo SAFT- $\gamma$  (LYMPERIAS et al., 2007) introduz um parâmetro de forma adicional,  $S_k$ , por grupo  $k$ , que indica a medida com que cada grupo contribui para as propriedades moleculares totais. Esta abordagem é a primeira desse tipo, sendo que os grupos funcionais descritos pelos autores são  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{ACH}$ ,  $\text{ACCH}_2$ ,  $\text{CH}_2=$ ,  $\text{CH}=\text{}$  e  $\text{OH}$ , em conjunto com os diferentes parâmetros de energia entre grupos de diferentes tipos. No caso de grupos com associação, também é necessária a especificação dos parâmetros de alcance e energia de ligação de hidrogênio. A abordagem descreve com precisão o VLE para n-alcenos, alcenos ramificados, n-álquilbenzenos, hidrocarbonetos mono e di-insaturados, 2-cetonas, ácidos carboxílicos, aminas primárias e 1-álcoois.

A revisão da literatura apresentada neste capítulo mostra a grande quantidade de trabalhos desenvolvidos utilizando-se métodos de contribuição de grupos, os quais, na maioria das vezes, adicionam um caráter preditivo às equações de estado. No entanto, nenhum estudo até o momento tem utilizado dados experimentais de coeficiente de atividade em diluição infinita e equilíbrio líquido-vapor juntamente com os convencionais dados de pressão de vapor e densidade do líquido saturado na estimação dos parâmetros do modelo. Devido ao fato desses valores existirem apenas para misturas, espera-se obter uma contribuição importante a fim de se evitar o uso de parâmetros de interação binária adicionais, já que um dos principais objetivos deste trabalho é garantir o caráter preditivo da EoS GC-PC-SAFT.

## Capítulo 4

# Metodologia Computacional

Neste capítulo serão apresentados o equacionamento do método de contribuição de grupos utilizado neste trabalho; o procedimento de análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo PC-SAFT; e a metodologia utilizada para estimação dos parâmetros, apresentando-se os dados experimentais que foram utilizados, a função objetivo e seu respectivo método de otimização.

### 4.1 Metodologia de Contribuição de Grupos

No método de contribuição de grupos proposto por TAMOUZA et al. (2004), os três parâmetros moleculares do modelo PC-SAFT para a parte não associativa são calculados através de médias usando a regra de combinação de Lorentz-Berthelot (geométricas para os parâmetros de energia e aritméticas para os parâmetros de tamanho).

O parâmetro de energia de dispersão,  $\varepsilon$ , para uma determinada molécula, pode ser obtido através das contribuições que todos os grupos formadores exercem sobre ela, conforme a Equação (4.1):

$$\varepsilon^{molecula} = \left( \sum_i n_i \right) \sqrt{\prod_i \varepsilon_i^{n_i}} \quad (4.1)$$

De forma semelhante, o parâmetro diâmetro de segmento,  $\sigma$ , para uma determinada molécula pode ser obtido a partir da contribuição que os grupos formadores exercem sobre a molécula, conforme:

$$\sigma^{molecula} = \frac{\sum_i n_i \sigma_i}{\sum_i n_i} \quad (4.2)$$

Para ambas as equações apresentadas, o índice  $i$  refere-se a um grupo químico específico, de modo que  $n_i$  representa o número de grupos químicos do tipo  $i$  presentes na molécula.

O parâmetro de cadeia,  $m$ , não se relaciona aos átomos de carbono e, geralmente, não apresenta um valor inteiro. Este parâmetro é calculado de forma linear com o número de grupos químicos considerados, de acordo com a equação (4.3):

$$m^{molecula} = \sum_i n_i R_i \quad (4.3)$$

onde  $R_i$  é a contribuição do grupo  $i$  para o comprimento da cadeia do modelo molecular.

Para exemplificar, podemos considerar uma molécula de butano, a qual é formada por dois grupos  $\text{CH}_3$  e dois grupos  $\text{CH}_2$ . Para este exemplo, o parâmetro  $\varepsilon$  seria uma média geométrica entre as contribuições de energia de associação dos dois grupos, conforme apresentado na Equação 4.1. O parâmetro  $\sigma$  seria uma média aritmética entre os parâmetros de diâmetro de segmento dos dois grupos; e o parâmetro  $m$  seria a soma dos parâmetros de comprimento de cadeia dos dois grupos diferentes de acordo com o número de incidência dos mesmos na molécula (duas vezes neste exemplo).

O parâmetro energia de associação,  $\varepsilon^{AB}/k$ , foi estimado simultaneamente com os demais parâmetros do modelo. Para esses grupos, utilizou-se o modelo simplificado 2B para o número de sítios de associação, conforme apresentado por HUANG e RADOSZ (1990) e apresentado na Seção 2.3.2.2. Para o parâmetro volume de associação,  $\kappa^{AB}$ , foi assumido um valor constante de 0,02 (adimensional) para todos os grupos associativos estudados, conforme será mostrado na Seção 5.1. Este valor também foi proposto por ALBERS et al., (2012). Além disso, quando os compostos

polares são tratados com esta abordagem, tais como ésteres (NGUYEN THI et al., 2005) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (NGUYENHUYNH et al., 2007), um termo polar adicional pode ser introduzido a fim de representar as interações multi-polares, resultando em alguns parâmetros ajustáveis adicionais. O momento de dipolo, que está correlacionado com a posição do grupo químico COO na cadeia do éster, pode ser introduzido para ésteres de cadeias de todos os tamanhos, enquanto que o termo de momento quadrupolar de alquilbenzeno, anel benzênico e poliaromático pode ser introduzido para hidrocarbonetos poliaromáticos. O termo de dipolo não será considerado neste trabalho, porém, uma alternativa ao uso do termo de dipolo será estudada no Capítulo 6.

## 4.2 Análise de Sensibilidade

Uma análise de sensibilidade foi realizada para identificar o impacto dos parâmetros do modelo PC-SAFT sobre os valores das propriedades calculados e, em seguida, para verificar a possibilidade de se reduzir o número de parâmetros do modelo a serem estimados. Desta forma, para n-alcenos (etano a n-decano) foram utilizados 120 pontos de temperatura tanto para a pressão de vapor quanto para a densidade molar do líquido, enquanto que para 1-álcoois (metanol a 1-nonanol), foram utilizados 260 pontos de temperatura para a pressão de vapor e 200 pontos para a densidade molar de líquido. A faixa de temperatura usada foi entre  $0,4 T_C$  e  $0,9 T_C$  (onde  $T_C$  representa a temperatura crítica), com intervalos de 5 ou 10 K.

O método usado baseou-se numa perturbação sobre cada parâmetro ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$ ,  $\kappa^{AB}$  e  $\varepsilon^{AB}/k$ ) por vez, sendo que a perturbação escolhida foi de 5 % no valor inicial do parâmetro. Assim, a sensibilidade aos parâmetros foi avaliada em termos do desvio relativo absoluto médio ( $AARD_{X,P}$ ) gerado na propriedade  $X$  (pressão de vapor ou volume molar de líquido) por um aumento de 5% no parâmetro  $P$  ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$ ,  $\kappa^{AB}$  ou  $\varepsilon^{AB}/k$ ):

$$AARD_{X,P} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^c \left( \sum_{j=1}^m \frac{1}{m} (ARD_{X,P}) \right)_i \quad (4.4)$$

onde  $c$  e  $m$  correspondem, respectivamente, ao número de componentes e ao número de pontos de temperatura considerados; o desvio relativo absoluto ( $ARD_{X,P}$ ) é dado por:

$$ARD_{X,P} = \frac{|X_P^{pert} - X|}{X} \times 100 \quad (4.5)$$

onde  $X$  representa o valor de referência da propriedade (ou seja, o valor calculado usando o conjunto de parâmetros de referência), e  $X_P^{pert}$  é o valor obtido para a propriedade  $X$  quando o valor do parâmetro  $P$  é perturbado.

Os resultados obtidos na análise de sensibilidade aos parâmetros serão apresentados na Seção 5.1.

### 4.3 Estimação dos Parâmetros

A estimação dos parâmetros dos grupos utilizados foi realizada em programa computacional desenvolvido na linguagem computacional JAVA utilizando-se dados experimentais de componentes em suas formas pura e em mistura. Entre os puros, utilizaram-se dados de pressão de vapor e densidade do líquido; para misturas, foram utilizados dados de coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) e equilíbrio líquido-vapor (VLE). A minimização da função objetivo (representada pela Equação 4.6) foi feita utilizando-se o método de poliedros flexíveis Nelder-Mead.

#### 4.3.1 Dados Experimentais

Os dados experimentais dos componentes puros (pressão de vapor e volume molar de líquido) foram extraídos da base de dados DIPPR (AIChE, 2012). Valores pseudo-experimentais destas propriedades foram gerados usando as correlações dependentes da temperatura disponíveis no DIPPR dentro do intervalo de temperaturas permitido. A gama de temperaturas considerada foi entre  $0,4 T_C$  e  $0,9 T_C$ . Deve notar-se que, para os compostos utilizados, todos os dados experimentais utilizados são aceitos pelo DIPPR com um desvio máximo de 5% para as pressões de vapor e 1% para os volumes de líquido saturado. Todos os métodos utilizados para o cálculo da pressão de vapor, volume molar de líquido e de equilíbrio de fases (sistemas isobáricos ou isotérmicos) estão apresentados e descritos detalhadamente em BENDER (2011).

Dois grupos sem associação ( $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ) e três com associação ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , e  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) foram utilizados para a descrição das moléculas de n-alcenos e 1-álcoois pelo modelo

GC-PC-SAFT. Para os grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  foram utilizados na estimação cerca de 300 pontos de dados experimentais de VLE, 100 pontos de dados experimentais de IDAC e 200 pontos de dados experimentais dos componentes puros, tanto de pressão de vapor quanto densidade do líquido de n-alcenos (etano a n-decano). Para os grupos metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 200 pontos de dados experimentais de VLE, 100 pontos de dados experimentais de IDAC e 40 pontos de dados experimentais de pressão de vapor e densidade molar do líquido foram utilizados. Para o grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  (usado para os demais álcoois) cerca de 400 pontos de dados de VLE, 150 pontos de dados de IDAC e 400 pontos de dados dos componentes puros foram utilizados, incluindo-se moléculas de 1-propanol a 1-decanol.

Além desses grupos, também foram estimados os parâmetros para os grupos  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (metilamina) e  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  (demais aminas primárias). Para esses grupos, 268 pontos de dados experimentais de VLE, 16 pontos de dados experimentais de IDAC e 112 pontos de dados experimentais de pressão de vapor e densidade molar do líquido foram utilizados.

A Tabela 4.1 apresenta todos os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor considerados neste trabalho para misturas entre n-alcenos e n-alceno e 1-álcoois. A estimação dos parâmetros também considerou dados experimentais de IDAC provenientes de um banco de dados coletado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (GERBER; SOARES, 2010, 2013; SOARES, 2011), os quais estão detalhadas no Anexo II. Essas misturas foram escolhidas de forma a contemplar diferentes compostos e tamanhos de cadeia, buscando uma melhor representação dos equilíbrios, já que diversos dados experimentais de VLE e IDAC são utilizados durante a estimação dos parâmetros.

A fim de testar a possibilidade de transferência dos parâmetros tanto quanto possível, os valores dos parâmetros dos grupos descritos acima foram determinados por etapas sucessivas. Em primeiro lugar, os parâmetros dos grupos ( $\text{CH}_3$ ) e ( $\text{CH}_2$ ), os quais estão presentes na maioria dos compostos orgânicos, foram estimados utilizando-se dados experimentais de n-alcenos (etano até decano). Esses valores foram subsequentemente reutilizados para outras moléculas com uma parte alifática. Em segundo lugar, os parâmetros do grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  foram estimados utilizando-se moléculas de álcoois (1-propanol até 1-decanol). É importante notar que as moléculas de metanol e etanol foram tratadas como grupos simples, ou seja, possuem um conjunto de parâmetros exclusivos. Para estes álcoois, o modelo de associação selecionado foi o 2B, como denotado por HUANG e RADOSZ (1990). Para todos os álcoois, os parâmetros de associação ( $\epsilon^{AB}/k$  e  $\kappa^{AB}$ )

foram considerados idênticos para todos os 1-álcoois. O parâmetro energia de associação,  $\epsilon^{AB}/k$ , necessário para o grupo álcool, foi estimado simultaneamente com os demais parâmetros do modelo. Já o parâmetro volume de associação,  $\kappa^{AB}$ , conforme mencionado, foi mantido constante.

**Tabela 4.1:** Dados de VLE utilizados na estimação dos parâmetros deste trabalho.

Misturas binárias	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (bar)	Número de pontos	Ref.
Etano + n-butano	229,8 – 353,9	6,89 – 10,34	22	[1]
n-Propano + n-butano	332,2 – 419,2	20,7 – 34,5	22	[2]
n-Propano + n-pentano	332,0 – 444,2	20,7 – 41,4	20	[2]
n-Propano + n-decano	410,9 – 444,3	3,45 – 55,16	20	[3]
n-Pentano + n-hexano	298,7 – 308,7	0,21 – 1,01	38	[4]
n-Pentano + n-octano	303,7 – 313,7	0,02 – 1,18	39	[4]
n-Pentano + n-decano	317,7 – 333,7	0,48 – 2,18	21	[4]
n-Hexano + n-hexadecano	298,15	0,002 – 0,2	17	[5]
Metanol + butano	363,39	2,58 – 12,56	30	[6]
Metanol + n-pentano	303,15	0,22 – 0,82	24	[7]
Metanol + n-pentano	303,2 – 335,4	0,99	22	[8]
Metanol + n-heptano	316,98 – 351,3	0,54	23	[9]
Etanol + n-propano	325,1 – 375,1	9,74 – 43,8	17	[10]
Etanol + n-butano	273,2 – 293,2	0,02 – 2,08	35	[11]
Etanol + n-pentano	372,7 – 422,6	2,24 – 15,69	34	[12]
Etanol + n-heptano	348,2 – 363,2	1,01	23	[13]
1-propanol + n-pentano	313,15	0,07 – 1,15	10	[4]
1-Butanol + n-butano	333,01 – 493,3	1,96 – 50,20	145	[14]
1-Butanol + n-decano	358,15 – 388,2	0,051 – 0,92	42	[11]
1-Pentanol + n-pentano	323,15	0,2 – 1,59	21	[11]
1-Octanol + n-heptano	293,2 – 313,2	0,05 – 0,58	48	[11]
1-Decanol + n-hexano	283,2 – 323,2	0,02 – 0,52	32	[11]

Referências: [1] (SMITH; WEBER, 1964); [2] (WEBSTER, 1970); [3] (REAMER; SAGE, 1966); [4] (RICE; EL-NIKHELI, 1995); [5] (WEIGUO et al., 1990); [6] (FISCHER; PARK; GMEHLING, 1996); [7] (WILSAK; CAMPBELL; THODOS, 1987); [8] (TENN; MISSEN, 1963); [9] (ZIEBORAK; MACZYNSKA, 1958); [10] (ZABALOY et al., 1994); [11] (GÓRAL et al., 2002); [12] (CAMPBELL;



WILSAK; THODOS, 1987); [13] (RAAL; CODE, RUSSEL; BEST, 1972); [14] (DEÁK; VICTOROV; DE LOOS, 1995).

A estimação dos parâmetros foi feita pela minimização da seguinte função objetivo:

$$F_{obj} = \frac{1}{N_p} \sum_1^{N_p} \frac{|P^{cal} - P^{exp}|}{P^{exp}} + \frac{1}{N_v} \sum_1^{N_v} \frac{|v^{cal} - v^{exp}|}{v^{exp}} + \frac{10}{N_{VLE}} \sum_1^{N_{VLE}} \frac{|X^{cal} - X^{exp}|}{X^{exp}} + \frac{1}{N_{IDAC}} \sum_1^{N_{IDAC}} (\log(\gamma^{cal}) - \log(\gamma^{exp})) \quad (4.6)$$

onde  $N_p$ ,  $N_v$ ,  $N_{VLE}$  e  $N_{IDAC}$  são, respectivamente, o número de pontos de pressão de vapor, volume de líquido saturado, equilíbrio líquido-vapor e IDAC utilizados na estimação;  $X$  indica temperatura ou pressão para dados de equilíbrio isobárico e isotérmico, respectivamente; e  $\gamma$  representa valores de IDAC.

### 4.3.2 Método de otimização

Um bom algoritmo deve ser robusto (capaz de resolver uma enorme gama de problemas, para condições iniciais coerentes); eficiente (não requerer muito tempo e memória computacional) e exato (ser capaz de identificar a solução com precisão, sem ser excessivamente sensível aos erros de dados ou de rotinas empregados pelos computadores).

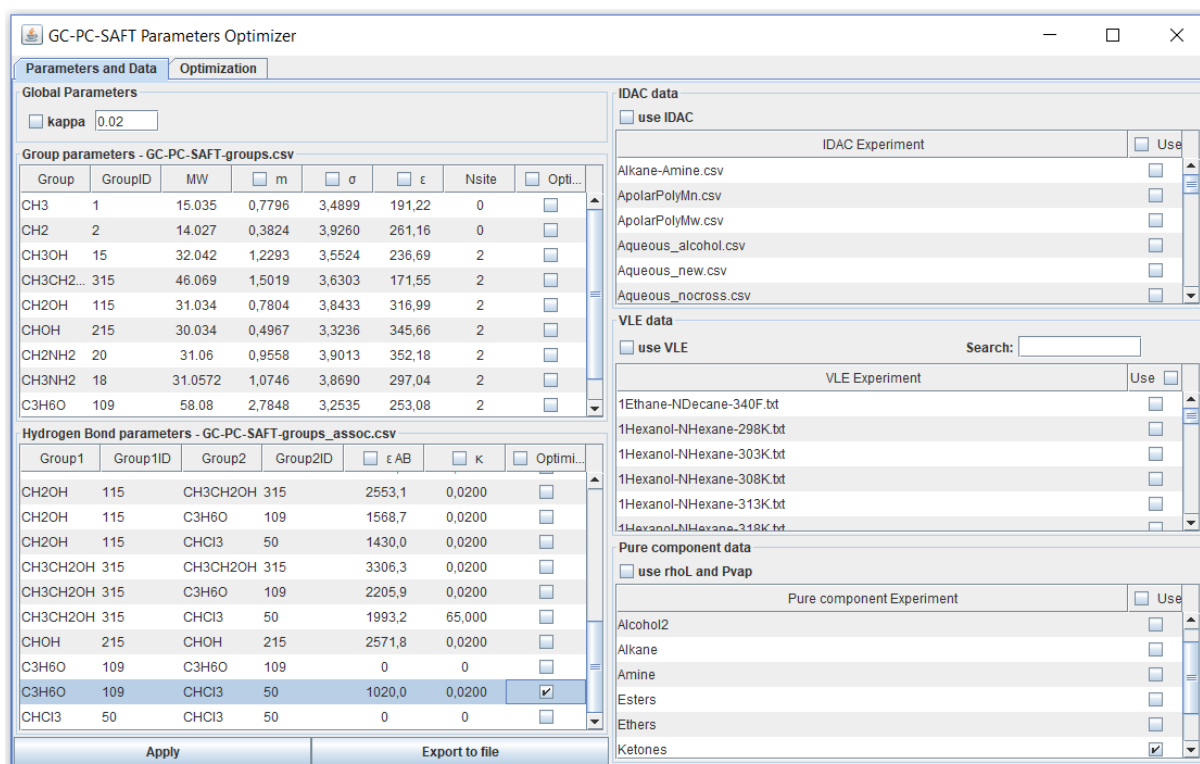
Muitas aplicações práticas requerem a otimização de funções cujas derivadas não estão disponíveis. Este tipo de problema pode ser resolvido, em princípio, através da aproximação do gradiente (e possivelmente da Hessiana), utilizando diferenças finitas e, então, usar esses gradientes aproximados dentro dos algoritmos. Embora esta abordagem de diferenças finitas seja eficaz em algumas aplicações, não pode ser considerada uma técnica de uso geral para a otimização livre de derivadas porque o número de avaliações necessárias da função objetivo pode ser excessivo. (MIKOSCH; RESNICK; ROBINSON, 2006).

Como o modelo PC-SAFT é altamente não-linear e possui um cálculo iterativo para determinação da fração de sítios não ligados, optou-se pela utilização de um algoritmo de otimização livre de derivadas (DFO) a fim de evitar um elevado custo computacional. Estes algoritmos diferem na forma como eles usam os valores da função de amostragem para determinar

a nova iteração. Uma classe de métodos constrói um modelo linear ou quadrático da função objetivo e define a próxima iteração, procurando minimizar este modelo dentro de uma região de confiança. Entre os métodos de DFO amplamente utilizados pode-se incluir o método dos poliedros flexíveis de Nelder e Mead (NELDER; MEAD, 1965).

O método Nelder-Mead (1965) é um método de busca direta que não necessita de derivadas, utilizando apenas valores de custo da função objetivo. Baseia-se na comparação dos valores da função objetivo nos vértices de uma figura geométrica que é atualizada em cada passo do algoritmo. Em cada iteração, o algoritmo busca remover o vértice com o pior valor da função objetivo, substituindo-o por um ponto com um valor melhor. Este novo ponto é obtido refletindo, expandindo ou contraindo o poliedro ao longo da linha que liga o pior vértice ao centroide dos vértices remanescentes. Se não for possível obter um melhor ponto desta forma, mantém-se o único vértice com o melhor valor da função e diminui-se o poliedro movendo todos os outros vértices na direção deste valor (MIKOSCH; RESNICK; ROBINSON, 2006). Desta forma, para minimizar a função objetivo dada pela Equação 4.6, utilizou-se o algoritmo de busca local *simplex-reflection* Nelder-Mead (APACHE COMMONS, 2015). Este método foi utilizado em outro trabalho envolvendo a PC-SAFT (SOO, 2011), e também tem sido utilizado por membros do grupo de pesquisa LVPP (UFRGS) (FLÔRES; STAUDT; SOARES, 2016; MEZZOMO, 2014; POSSANI, 2014).

A Figura 4.1 mostra a tela principal da interface gráfica utilizada para estimar os parâmetros do modelo através da contribuição de grupos, escrita na linguagem computacional JAVA. Esta interface foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa LVPP (UFRGS). A interface gráfica é composta por duas abas, sendo que na principal (*Parameters and Data*) é possível selecionar os grupos dos quais se deseja estimar os parâmetros e quais experimentos serão utilizados. No painel da esquerda são colocados todos os grupos com seus respectivos conjuntos de parâmetros, os quais podem ser estimados utilizando os dados experimentais apresentados no painel da direita (dados de IDAC, VLE e pressão de vapor e densidade do líquido dos componentes puros). Na segunda aba (*Optimization*) é possível acompanhar a evolução da função objetivo durante as iterações a fim de avaliar em tempo real se a variação nos dados experimentais utilizados para a estimação está sendo útil para a minimização da função objetivo.



**Figura 4.1:** Interface gráfica do estimador de parâmetros do modelo GC-PC-SAFT.

Em seguida, os valores dos parâmetros obtidos pelo processo de estimação foram avaliados através de diversos cálculos de equilíbrio líquido-vapor e suas comparações com dados experimentais. Para tanto, fizeram-se avaliações das médias dos valores obtidos para os desvios e também uma análise visual desses resultados, já que algumas vezes o valor médio do desvio não era capaz de quantificar sozinho o comportamento das curvas. Essas análises foram importantes também para verificar se o modelo apresentava uma boa representatividade dos componentes puros, resultados estes que poderiam ser analisados pelos extremos das curvas. Assim, quando os parâmetros não eram capazes de prever esses comportamentos, fazia-se uma nova estimação através da mudança nos dados experimentais utilizados e nos pesos dos termos da função objetivo. Por exemplo, quando as previsões das propriedades dos componentes puros se mostravam insatisfatórias, aumentava-se o peso desses dados na função objetivo através da multiplicação do termo representativo por um fator arbitrário, o qual era testado para cada grupo de parâmetros até se obter o melhor conjunto de parâmetros possível.

Após esta etapa de estimação dos parâmetros do modelo GC-PC-SAFT para os grupos que formam as moléculas de n-alcenos, 1-álcoois e aminas, os resultados obtidos para as previsões das propriedades dos componentes puros e de equilíbrios líquido-vapor e coeficientes de atividade em diluição infinita serão apresentados no Capítulo 5.

Para as misturas que apresentam associação cruzada, foi utilizada uma nova metodologia para a determinação do parâmetro de energia de associação das misturas. Nesse caso, como discutido, ao invés de se estimar o parâmetro energia de associação para os componentes como havia sido realizado para n-alcenos e 1-álcoois, estimou-se diretamente o valor do parâmetro para cada par, conforme pode ser visualizado no lado inferior esquerdo da Figura 4.1. Pode-se observar que a linha selecionada na Figura 4.1 indica o parâmetro de energia de associação para a mistura entre acetona e clorofórmio (representados pelos grupos 109 e 50, respectivamente). Os novos parâmetros de energia de associação das misturas entre 1-álcoois, acetona e clorofórmio estimados e os resultados obtidos com eles são apresentados no Capítulo 6.

## Capítulo 5

### Resultados

Neste capítulo serão apresentadas as predições obtidas através do modelo GC-PC-SAFT com os parâmetros estimados neste trabalho. Primeiramente, será apresentada a análise de sensibilidade, a qual é feita sobre os parâmetros do modelo PC-SAFT original. Em seguida são mostrados os resultados obtidos pelas predições das propriedades dos componentes puros (pressão de vapor e volume molar do líquido). Finalmente, com o objetivo de verificar se o uso de dados dos componentes em mistura na estimação dos parâmetros melhora a predição sem o uso de  $k_{ij}$ , serão apresentados os diagramas de equilíbrio líquido-vapor e os coeficientes de atividade em diluição infinita calculados com o modelo GC-PC-SAFT.

#### 5.1 Análise de Sensibilidade

Os resultados da análise de sensibilidade aos parâmetros da PC-SAFT original para n-alcenos e álcoois são apresentados na Tabela 5.1, sendo expressos em termos dos valores do desvio relativo absoluto médio percentual (% AARD) e seu desvio padrão.

**Tabela 5.1:** Resultado da análise de sensibilidade aos parâmetros do modelo PC-SAFT para n-alcenos e 1-álcoois.

		Pressão de vapor		Volume de líquido	
		% AARD	Desvio padrão	% AARD	Desvio padrão
n-Alcanos	$m$	29,58	5,852	3,671	0,2390
	$\sigma$	13,62	$2,52 \times 10^{-11}$	13,62	$2,28 \times 10^{-13}$
	$\varepsilon/k$	41,18	6,781	3,214	0,5484
Álcoois	$m$	22,69	3,560	4,521	0,1156
	$\sigma$	13,62	$6,90 \times 10^{-12}$	13,62	$1,04 \times 10^{-12}$
	$\varepsilon/k$	37,44	4,888	1,794	0,6362
	$\kappa^{AB}$	2,691	0,4746	0,07446	0,06285
	$\varepsilon^{AB}/k$	17,92	4,871	0,4730	0,3369

A Tabela 5.1 apresenta que a variação de 5% nos parâmetros do modelo leva a valores máximos de AARD iguais a 41,18% nos cálculos da PC-SAFT para séries de n-alcenos e 37,44% para álcoois, ambos para o parâmetro de energia de dispersão,  $\varepsilon/k$ . Estes resultados indicam a importância de se obter uma estimativa precisa dos parâmetros da equação de estado.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 também indicam que a pressão de vapor é mais sensível aos parâmetros do que o volume de líquido, exceto com relação ao diâmetro do segmento ( $\sigma$ ), quando ambas as propriedades foram afetadas da mesma forma. Além disso, ambas as propriedades foram mais sensíveis aos parâmetros  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon/k$  e  $\varepsilon^{AB}/k$ , sendo que o parâmetro volume de associação ( $\kappa^{AB}$ ) foi aquele com relação a qual as previsões do modelo apresentaram menor sensibilidade. Resultados similares foram obtidos por NGUYEN et al. (2013).

Como o valor absoluto da sensibilidade dos desvios em relação ao volume de associação foi o de menor influência sobre as previsões do modelo, no restante deste trabalho foi adotado um valor fixo para o volume de associação, o qual será utilizado para todos os álcoois estudados. O valor utilizado para o volume de associação foi proposto por (ALBERS; HEILIG; SADOWSKI, 2012). Estes autores, que também usaram um valor fixo para o volume de associação, relataram que um volume de associação de 0,02 apresentou os melhores resultados para 1-álcoois e ácidos carboxílicos. É importante mencionar que, em testes preliminares feitos nesse trabalho, obtiveram-

se bons resultados utilizando o valor de 0,02 para o parâmetro volume de associação, confirmando o resultado obtido por estes autores. Em consequência, o número de parâmetros a serem estimados para compostos que se associam foi reduzido de cinco para quatro.

## 5.2 Propriedades de Componentes Puros

Para verificar a precisão dos parâmetros estimados, primeiro, foram calculadas as propriedades de componentes puros (pressão de vapor e volume de líquido). Em seguida, os resultados obtidos foram comparados com aqueles presentes na literatura. A Tabela 5.2 apresenta os valores dos parâmetros estimados para os grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, os quais são usados para representar todas as possíveis moléculas de n-alcanos, 1-álcoois e aminas.

A Tabela 5.2 apresenta os valores dos parâmetros estimados para os grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4. Os desvios (% AARD) nas propriedades dos componentes puros (pressão de vapor e densidade do líquido) obtidos com este conjunto de parâmetros para n-alcanos e 1-álcoois são comparados com aqueles relatados por outros autores e estão apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.4. É importante notar que estes parâmetros são diferentes daqueles apresentados por TAMOUZA et al. (2004), pois estes autores utilizaram o modelo SAFT, enquanto que neste trabalho foi utilizado o modelo PC-SAFT.

**Tabela 5.2:** Parâmetros do modelo GC-PC-SAFT estimados neste trabalho.

Grupo	$m$	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k$ (K)	$\kappa^{AB}$	$\varepsilon^{AB}/k$ (K)
CH <sub>3</sub>	0,77959	3,4899	191,22	-	-
CH <sub>2</sub>	0,38239	3,9260	261,16	-	-
CH <sub>2</sub> OH	0,78043	3,8433	316,99	0,02	2553,1
CH <sub>3</sub> OH	1,2292	3,5524	236,69	0,02	2761,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,5019	3,6303	171,55	0,02	3306,3
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1,0746	3,8690	297,042	0,02	1306,99
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0,9558	3,9013	352,182	0,02	1302,36

Os resultados obtidos com estes parâmetros para alcanos são apresentados na Tabela 5.3, em termos de desvio relativo absoluto médio percentual (% AARD), definido como:

$$\% AARD = \frac{100}{N_P} \sum_{i=1}^{N_P} \left( \frac{|\Omega^{cal} - \Omega^{exp}|}{\Omega^{exp}} \right) \quad (5.1)$$

onde  $\Omega$  representa a pressão de vapor ou densidade do líquido.

Os desvios na pressão de vapor e volume molar de líquido calculados com os modelos GC-PC-SAFT e GC-PPC-SAFT (NGUYEN et al., 2013) são comparados na Tabela 5.3. A fim de se obter uma comparação adequada, para ambos os modelos foram utilizados dados experimentais para temperaturas variando entre 0,4  $T_c$  e 0,9  $T_c$ . O desvio relativo absoluto médio obtido nas predições para a série de alcanos da Tabela 5.3 foi menor do que 2,44% para ambas as propriedades (pressão de vapor e volume molar do líquido).

A pressão de vapor e o volume do líquido apresentados na Tabela 5.3 e Figuras 5.1 e 5.2 mostram que os parâmetros estimados neste trabalho apresentam uma boa adequação aos dados experimentais publicados no DIPPR. Entre todas as moléculas de n-alcanos estudadas, os maiores desvios foram obtidos para o n-eicosano ( $C_{20}H_{42}$ ), sendo 7,79% na pressão de vapor e 2,67% no volume de líquido, o que indica uma estimativa de parâmetros adequada para os grupos  $CH_3$  e  $CH_2$ . Vale lembrar que foram utilizados apenas dados de componente puro de moléculas contendo até dez carbonos, fazendo com que este resultado para o n-eicosano seja inteiramente preditivo. Além disso, os desvios são similares àqueles apresentados pela GC-PPC-SAFT (NGUYEN et al., 2013), outro modelo de contribuição de grupos.

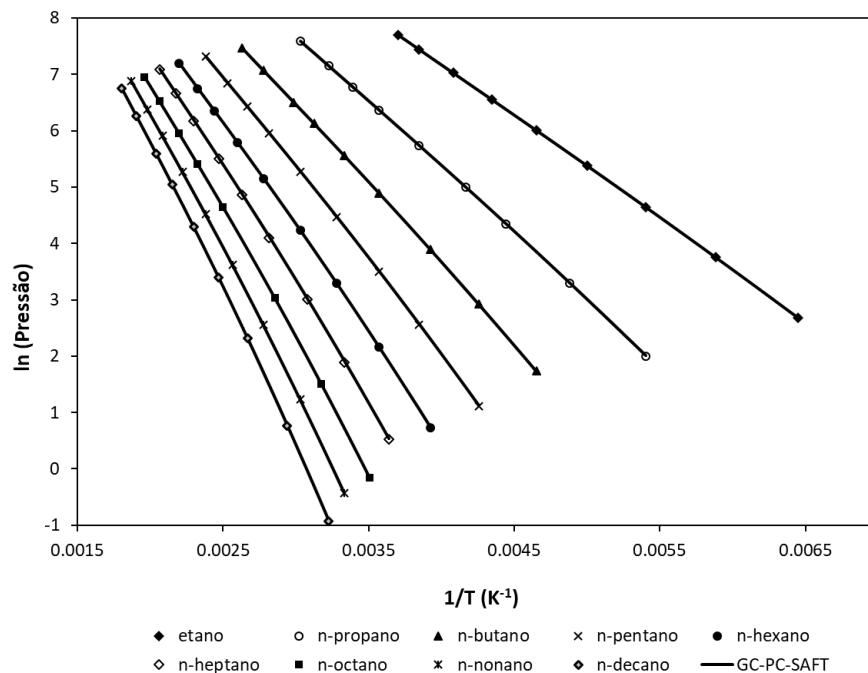


**Tabela 5.3:** Comparação do (%AARD) na pressão de vapor e densidade do líquido de n-alcenos para os modelos GC-PC-SAFT (este trabalho) e GC-PPC-SAFT. Moléculas com mais do que 10 carbonos não foram consideradas na estimação de parâmetros.

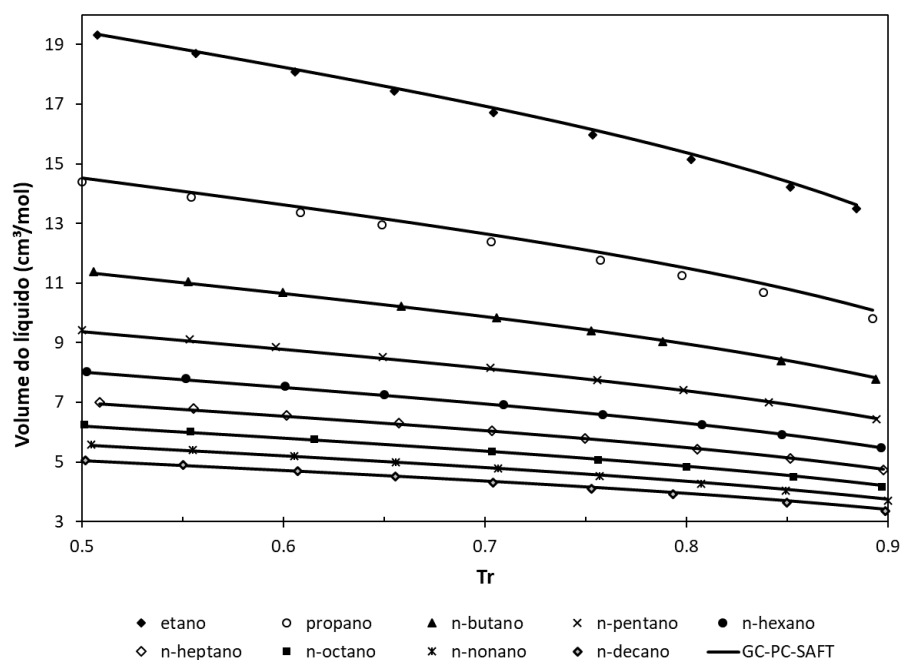
n-Alcanos	Desvio relativo absoluto médio (% AARD)			
	Pressão de vapor		Densidade do líquido	
	Neste trabalho	GC-PPC-SAFT <sup>a</sup>	Neste trabalho	GC-PPC-SAFT <sup>a</sup>
Etano	0,27	NA <sup>b</sup>	0,76	NA <sup>b</sup>
Propano	0,81	0,67	1,86	0,98
n-Butano	0,10	0,89	0,39	0,66
n-Pentano	0,41	0,35	0,34	0,84
n-Hexano	1,02	0,86	0,40	0,96
n-Heptano	0,46	0,41	0,56	0,78
n-Octano	0,34	0,61	0,77	0,84
n-Nonano	0,43	0,49	0,41	0,70
n-Decano	0,26	0,69	0,61	0,67
n-Undecano	1,01	1,02	0,92	0,51
n-Dodecano	1,38	1,43	1,07	0,72
n-Tridecano	1,85	1,86	1,71	1,20
n-Tetradecano	2,99	2,96	1,67	1,15
n-Pentadecano	3,74	3,68	1,82	1,31
n-Hexadecano	4,82	4,70	1,79	1,28
n-Heptadecano	4,48	4,32	1,89	1,39
n-Octadecano	6,61	6,44	2,04	1,55
n-Nonadecano	7,74	7,53	2,05	1,57
n-Eicosano	7,79	7,56	2,67	2,21
<b>Média</b>	<b>2,44</b>	<b>2,58</b>	<b>1,24</b>	<b>1,07</b>

<sup>a</sup>: Ref: (NGUYEN et al., 2013).

<sup>b</sup>: Parâmetros para este componente não estão disponíveis em NGUYEN et al. (2013).



**Figura 5.1:** Resultado do ajuste para a pressão de vapor de n-alcenos (etano a n-decano) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012).



**Figura 5.2:** Resultado do ajuste para o volume de líquido de n-alcenos (etano a n-decano) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012).

Os desvios nas propriedades dos componentes puros calculados para uma série de 1-álcoois com o modelo GC-PC-SAFT utilizado neste trabalho e o modelo GC-PPC-SAFT (NGUYEN et al., 2013) estão apresentados na Tabela 5.4. O %AARD obtido com o modelo GC-PC-SAFT para todos os 1-álcoois investigados foi de 7,45% para pressão de vapor e 1,95% para o volume de

---

líquido molar. Estes resultados são similares àqueles apresentados pelo modelo GC-PPC-SAFT (6,96% para pressão de vapor e 1,66% para a densidade do líquido), outro método de contribuição de grupo.

Como pode ser visto na Tabela 5.4 e nas Figuras 5.3 e 5.4, os maiores desvios para o modelo proposto foram obtidos para os 1-álcoois de cadeias mais leves, como 1-propanol, mas também para moléculas com peso molecular mais elevado (não utilizadas na estimação de parâmetros). Assim como na GC-PPC-SAFT (NGUYEN et al., 2013), estes desvios ligeiramente mais elevados são intrínsecos à metodologia de contribuição de grupos, na qual moléculas de diferentes tamanhos de cadeia são representadas por um único conjunto de parâmetros.

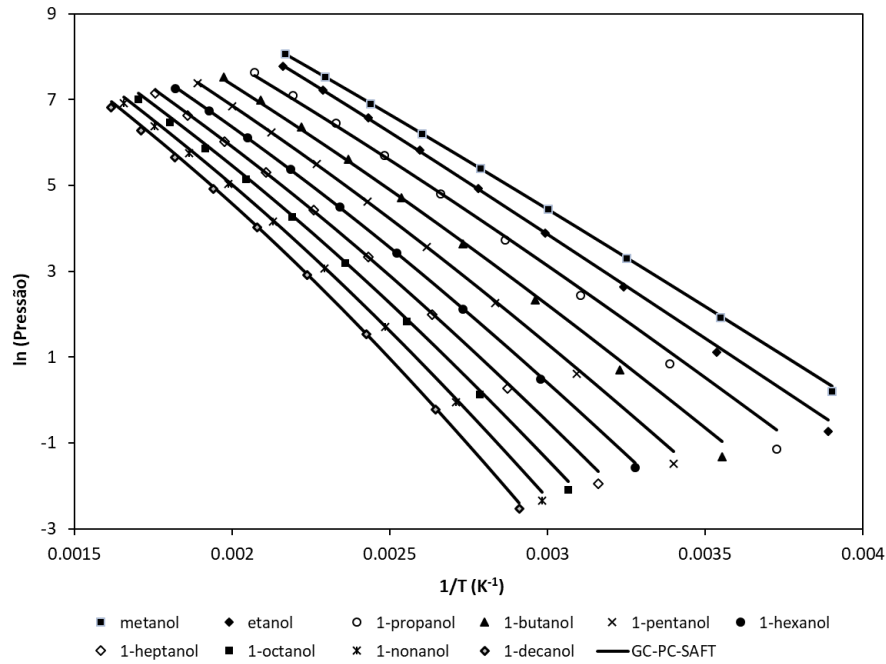
Além disso, a adição de dados experimentais de mistura no procedimento de estimação de parâmetros implica uma espécie de *trade-off*. Ao adicionarmos dados de mistura na estimação dos parâmetros, visando melhorar este tipo de predição, estamos simultaneamente piorando os resultados para componentes puros. Este é um fato importante já que as propriedades da mistura não são normalmente incluídas na estimação de parâmetros do modelo PC SAFT, o que justifica o maior desvio nas propriedades dos componentes puros calculados com os parâmetros estimados neste trabalho, quando comparados com outro modelo de contribuição de grupo apresentado na Tabela 5.4. No entanto, como será mostrado na Seção 5.3, estes desvios ligeiramente mais elevados nas propriedades dos componentes puros são compensados com um melhor poder preditivo para dados de mistura.

**Tabela 5.4:** Comparação do (%AARD) na pressão de vapor e densidade do líquido de 1-álcoois para os modelos GC-PC-SAFT (este trabalho) e GC-PPC-SAFT. Moléculas com mais do que 10 carbonos não foram consideradas na estimação de parâmetros.

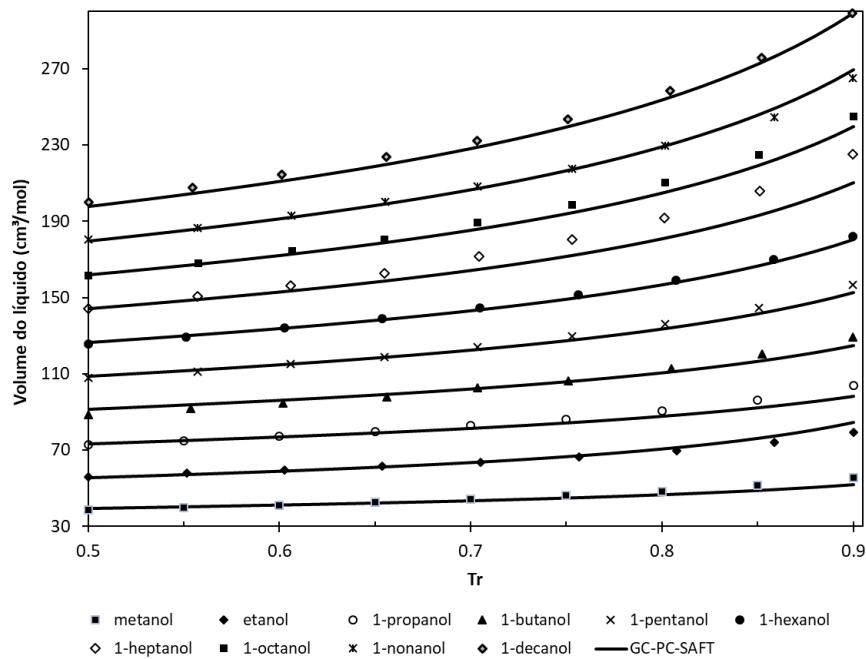
1-Álcoois	Desvio relativo absoluto médio (% AARD)			
	Pressão de vapor		Densidade do líquido	
	Neste trabalho	GC-PPC-SAFT <sup>a</sup>	Neste trabalho	GC-PPC-SAFT <sup>a</sup>
Metanol	1,43	NA <sup>b</sup>	2,52	NA <sup>b</sup>
Etanol	3,36	NA <sup>b</sup>	1,70	NA <sup>b</sup>
1-Propanol	10,3	1,70	2,02	1,36
1-Butanol	7,84	4,02	1,84	1,16
1-Pentanol	3,10	1,78	1,29	2,32
1-Hexanol	1,95	5,66	0,93	3,18
1-Heptanol	4,40	8,03	3,59	1,56
1-Octanol	7,93	3,72	1,65	2,04
1-Nonanol	6,90	5,5	0,66	3,57
1-Decanol	5,96	3,71	1,47	2,12
1-Undecanol	11,4	7,86	1,27	1,76
1-Dodecanol	9,18	6,18	1,43	1,84
1-Tridecanol	9,22	6,83	1,18	1,83
1-Tetradecanol	10,4	8,3	1,94	0,56
1-Pentadecanol	10,1	7,78	1,22	1,66
1-Hexadecanol	10,4	9,22	1,88	0,42
1-Heptadecanol	10,2	9,31	3,62	1,51
1-Octadecanol	9,86	11,2	2,51	0,48
1-Nonanol	7,15	10,9	3,36	1,43
1-Eicosanol	7,94	13,6	2,99	1,14
<b>Média</b>	<b>7,45</b>	<b>6,96</b>	<b>1,95</b>	<b>1,66</b>

<sup>a</sup>: Ref: (NGUYEN et al., 2013).

<sup>b</sup>: Parâmetros para este componente não estão disponíveis em NGUYEN et al. (2013).



**Figura 5.3:** Resultado do ajuste para a pressão de vapor de álcoois (metanol a 1-decanol) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012).



**Figura 5.4:** Resultado do ajuste para o volume de líquido de álcoois (metanol a 1-decanol) com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AICHE, 2012).

A pressão de vapor e o volume de líquido para 1-álcoois apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4 mostram uma boa concordância entre o modelo GC-PC-SAFT com os parâmetros estimados neste trabalho e os dados experimentais do DIPPR. Entre todas as moléculas de 1-álcoois testadas, o maior desvio obtido na pressão de vapor foi para o 1-undecanol (11,4%) e, no volume de líquido,

para o 1-heptadecanol (3,62%). Estes desvios são maiores quando comparados à PC-SAFT original (GROSS; SADOWSKI, 2002a). No entanto, o método de contribuição de grupos utilizado neste trabalho assume linearidade com comprimento da cadeia, mas não leva em conta a maior dependência do grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  em cadeias menores. Conseqüentemente, este comportamento é igualado entre todas as moléculas. De qualquer forma, pode-se verificar que os desvios na pressão de vapor e densidade do líquido em 1-álcoois puros são, na verdade, mais elevados apenas em temperaturas muito baixas ou próximas da temperatura crítica.

## 5.3 Equilíbrio Líquido-Vapor (VLE)

### 5.3.1 Misturas binárias entre 1-álcoois e n-alcenos

Nesta seção, o equilíbrio líquido-vapor de 27 sistemas binários de n-alcenos e 1-álcoois, totalizando 1239 pontos de dados experimentais, foi calculado sem nenhum parâmetro de interação binária no intervalo de temperatura de 273 a 422 K. Nenhum destes sistemas foi utilizado no procedimento de estimação de parâmetros descrito anteriormente, sendo que a descrição de todos os dados de VLE utilizados está apresentada na Tabela 4.1. Os desvios (% AARD) encontrados para a pressão de vapor estão listados na Tabela 5.5. Pode-se observar que os resultados de predição são satisfatórios, com desvios inferiores a 10% para a maior parte dos sistemas estudados. A Tabela 5.5 compara três conjuntos de parâmetros: PC-SAFT original (GROSS; SADOWSKI, 2001, 2002a), PC-SAFT simplificada (LIANG et al., 2013) e GC-PC-SAFT com parâmetros ajustados neste trabalho.

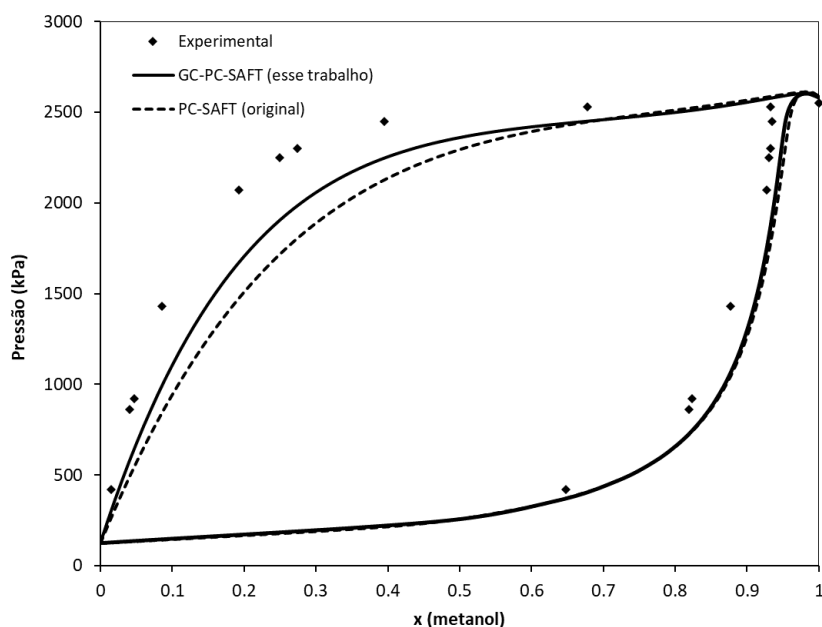
**Tabela 5.5:** Predições de equilíbrio líquido-vapor para misturas entre álcoois e n-alcenos.

Álcoois	n-Alcanos	% AARD para diferentes conjuntos de parâmetros			T (K)	Nº de pontos	Ref
		GC-PC-SAFT <sup>a</sup>	PC-SAFT <sup>b</sup>	sPC-SAFT <sup>c</sup>			
Metanol	Propano	18,4	28,1	27,5	310,7-373,15	55	[1]
	n-Pentano	7,65	9,02	8,61	372,7-422,6	33	[2]
	n-Hexano	7,46	11,3	10,8	293,15-333,15	74	[3]
Etanol	n-Pentano	5,77	13,9	15,2	273,15-303,15	47	[3]
	n-Hexano	2,68	6,39	6,22	298,15-333,15	50	[3]
	n-Heptano	3,05	6,84	7,40	303,15-343,15	92	[3]
	n-Octano	7,26	7,12	7,95	313,15-348,15	56	[3]
	n-Nonano	4,64	6,14	6,09	343,15	27	[3]
1-Propanol	n-Hexano	4,16	5,09	3,91	298,15-313,15	36	[3]
	n-Heptano	3,12	5,90	5,71	278,16-333,15	54	[4]
	n-Octano	5,5	6,17	5,33	313,15-363,15	63	[3]
	n-Nonano	4,18	6,49	5,55	333,15-363,15	47	[3]
	n-Undecano	4,01	8,70	6,87	333,15-353,15	34	[3]
1-Butanol	n-Pentano	9,11	6,99	8,37	303,15	15	[3]
	n-Hexano	5,64	6,14	4,24	288,15-333,15	87	[3]
	n-Heptano	2,76	7,24	4,90	313,15-363,15	69	[3]
	n-Octano	2,43	5,01	3,58	283,16-308,09	52	[5]
1-Pentanol	n-Pentano	10,17	4,73	5,15	303,15	15	[3]
	n-Hexano	7,78	5,21	10,8	303,15-323,15	30	[3]
	n-Heptano	3,49	7,17	8,47	313,15-368,15	65	[3]
	n-Octano	2,19	6,66	4,75	313,15-373,15	30	[6]
	n-Decano	1,78	6,84	3,85	363,27	13	[3]
1-Hexanol	n-Hexano	5,28	5,69	5,02	298,23-342,82	33	[3]
1-Octanol	n-Hexano	2,21	5,83	5,01	313,15-333,15	34	[3]
	n-Decano	1,18	8,21	3,69	373,15-413,15	64	[7]
	n-Undecano	3,18	10,7	6,87	393,15-413,15	32	[3]
	n-Dodecano	3,85	10,2	6,64	393,15-413,15	32	[3]
	<b>Média</b>	<b>5,14</b>	<b>8,07</b>	<b>7,35</b>	<b>Total</b>	<b>1239</b>	

<sup>a</sup> Neste trabalho; <sup>b</sup> (GROSS; SADOWSKI, 2001, 2002a); <sup>c</sup> (LIANG et al., 2013).

Referências: [1] (GALIVEL-SOLASTIOUK; LAUGIER; RICHON, 1986; LEU et al., 1992); [2] (WILSAK; CAMPBELL; THODOS, 1987); [3] (GÓRAL et al., 2002); [4] (GÓRAL et al., 2002; LEE; SCHELLER, 1967); [5] (GÓRAL et al., 2002; GRACIA et al., 1992); [6] (PLESNAR; GIERYCZ; BYLICKI, 1988); [7] (GÓRAL et al., 2002; PLESNAR et al., 1989).

A Figura 5.5 apresenta as previsões da GC-PC-SAFT e PC-SAFT para equilíbrio líquido-vapor de metanol e propano a 343,15 K. Para este sistema, o AARD obtido foi de 18,4% para GC-PC-SAFT e 25,3% para PC-SAFT sem nenhum parâmetro de interação binária. Embora ambos os desvios tenham sido altos, a previsão obtida com os parâmetros estimados neste trabalho foi melhor do que a obtida com a PC SAFT, e ambos os modelos foram capazes de prever os extremos ricos em metanol e propano. No entanto, testes com os parâmetros estimados neste trabalho para outros tipos de equilíbrio (por exemplo, líquido-líquido e sólido-líquido) ainda deverão ser realizados, enquanto que os parâmetros do modelo PC-SAFT já foram testados para estes sistemas. Além disso, é importante salientar que a PC-SAFT tem um conjunto de parâmetros diferentes para cada componente, enquanto que o modelo GC-PC-SAFT proposto requer apenas parâmetros para dois grupos diferentes para representar todos os n-alcenos. O metanol foi tratado como um único grupo em ambos os modelos.

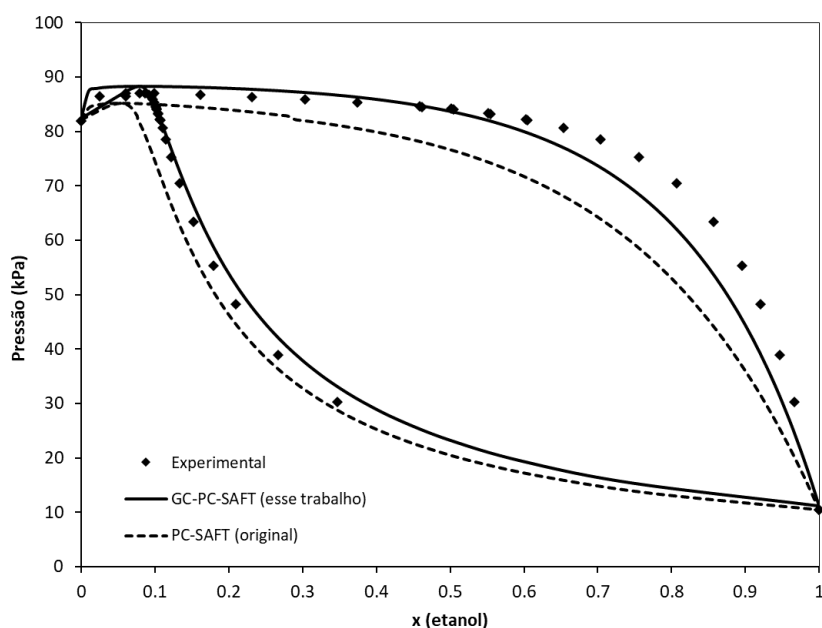


**Figura 5.5:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metanol e propano para temperatura de 343,15 K. Dados de GALIVEL-SOLASTIOUK; LAUGIER; RICHON (1986).

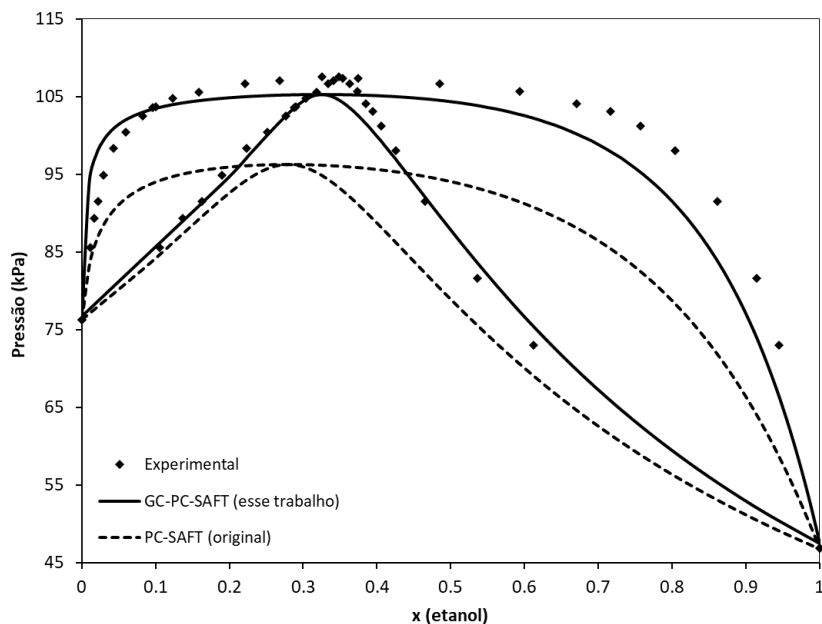
De forma similar, as Figuras 5.6 e 5.7 mostram previsões de GC-PC-SAFT e PC-SAFT para equilíbrio líquido-vapor de etanol e n-pentano a 303,15 K e para etanol e n-hexano, a



333,15 K, respectivamente. Para o sistema mostrado na Figura 5.6, o AARD% obtido foi de 5,8% para a GC-PC-SAFT e 13,6% para a PC-SAFT, enquanto que para o sistema mostrado na Figura 5.7, o AARD% obtido foi de 3,9% para a GC-PC-SAFT e 10,8% para PC-SAFT. Em ambos os sistemas, o modelo GC-PC-SAFT foi capaz de prever o comportamento azeotrópico satisfatoriamente. Para estes sistemas, o etanol requer cinco parâmetros do modelo PC-SAFT e o n-pentano e o n-hexano requerem três parâmetros cada. Por outro lado, o etanol requer quatro parâmetros da GC-PC-SAFT e o n-pentano e o n-hexano reutilizam os mesmos parâmetros de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Nenhum parâmetro de interação binário foi utilizado para ambos os modelos.

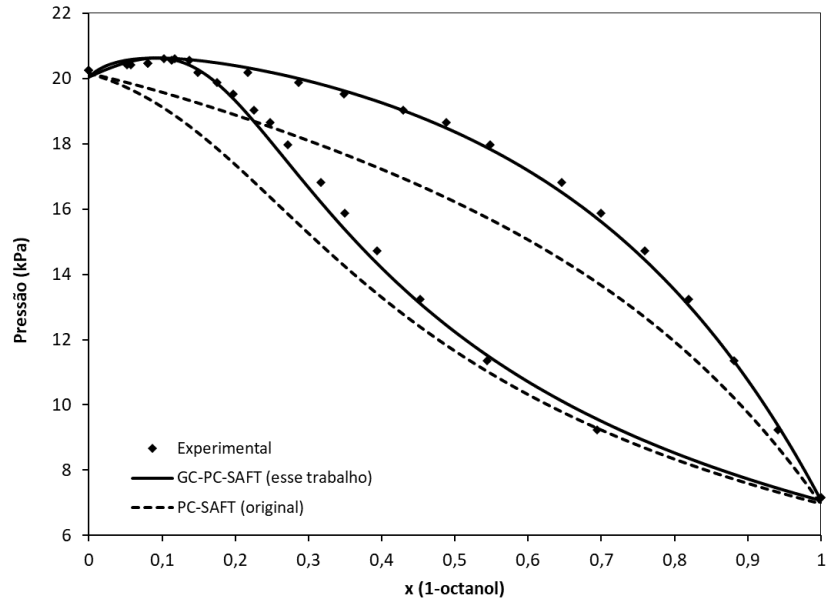


**Figura 5.6:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre etanol e n-pentano para temperatura de 303,15 K. Dados de GÓRAL et al. (2002).

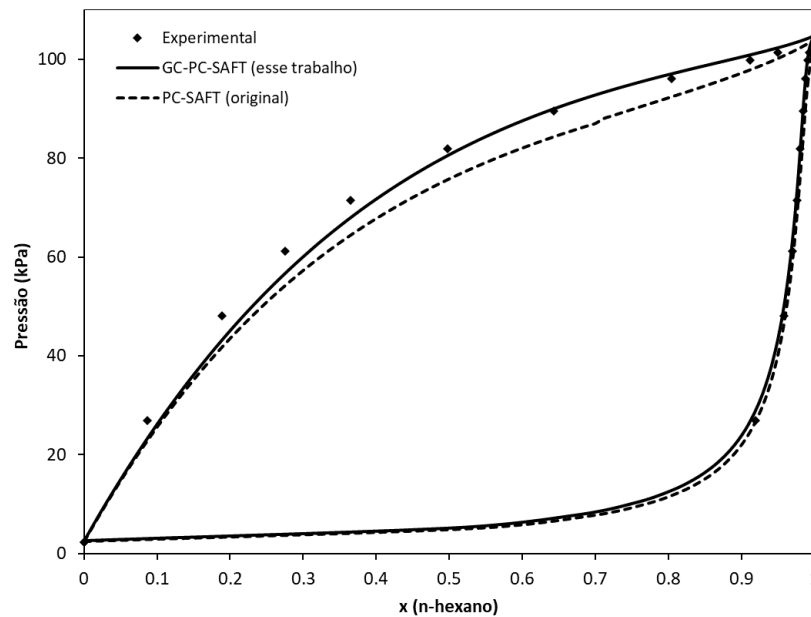


**Figura 5.7:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre etanol e n-hexano para temperatura de 333,15 K. Dados de GÓRAL et al. (2002).

A Figura 5.8 mostra as predições com a GC-PC-SAFT e a PC-SAFT para o equilíbrio líquido-vapor de 1-octanol e n-decano a 393,15 K. Para este sistema, o AARD% obtido foi de 1,7% para a GC-PC-SAFT e 8,9% para a PC-SAFT. Mais uma vez, os parâmetros de GC-PC-SAFT para 1-octanol e n-decano são determinados com os mesmos três conjuntos de parâmetros utilizados anteriormente, enquanto que na PC SAFT o 1-octanol e n-decano exigem um novo conjunto de parâmetros cada. Novamente, nenhum parâmetro de interação binária foi utilizado nos modelos.

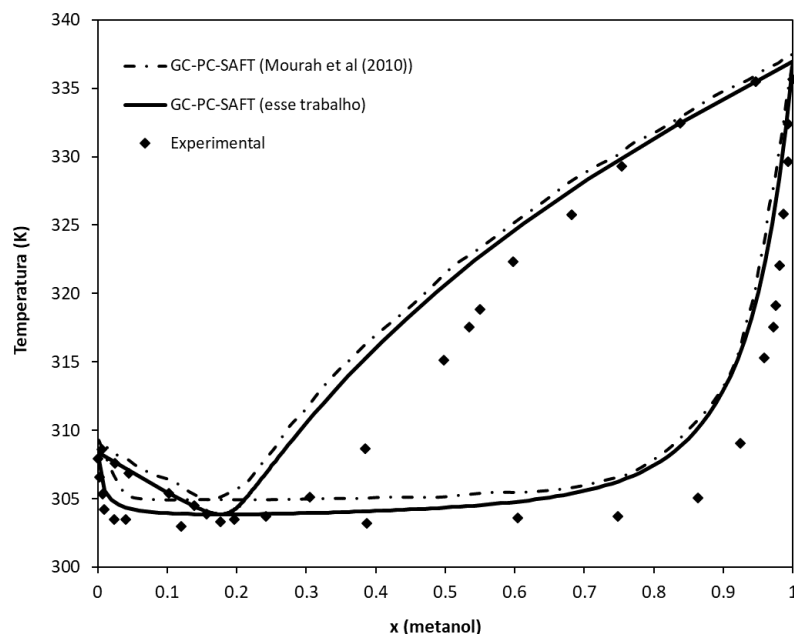


**Figura 5.8:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-octanol e n-decano para temperatura de 393,15 K. Dados de GÓRAL et al. (2002)



**Figura 5.9:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-hexano e 1-hexanol para temperatura de 342,82 K. Dados de GÓRAL et al. (2002).

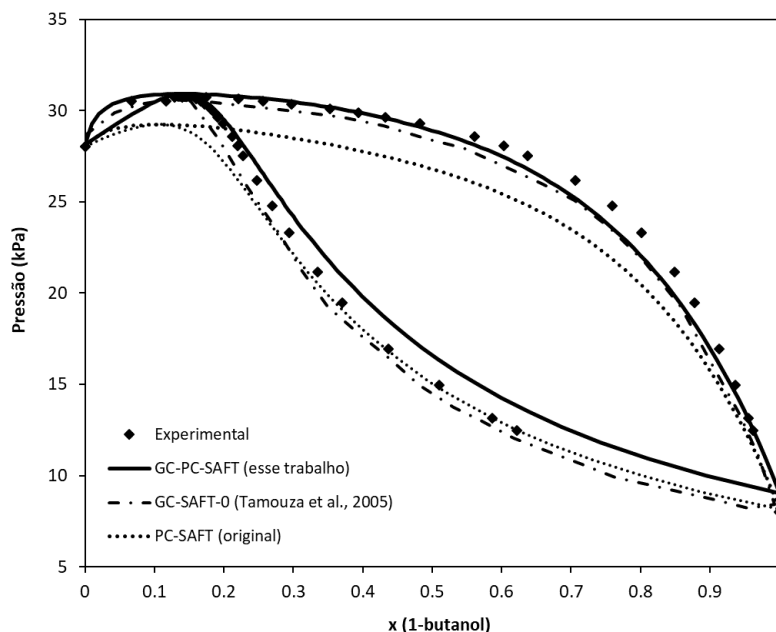
A Figura 5.9 mostra predições de VLE com GC-PC-SAFT e PC-SAFT para a mistura entre n-hexano e 1-hexanol a 342,82 K. Para este sistema, o AARD% obtido foi de 4,83% com a GC-PC-SAFT e 6,57% com a PC -SAFT, sem parâmetro de interação binária em nenhum modelo.



**Figura 5.10:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metanol e n-pentano para a pressão de 1 atm (TENN; MISSEN, 1963). Nenhum parâmetro de interação binária para GC-PC-SAFT (esse trabalho) e  $k_{ij} = 0,017$  para GC-PPC-SAFT. Dados de MOURAH et al. (2010).

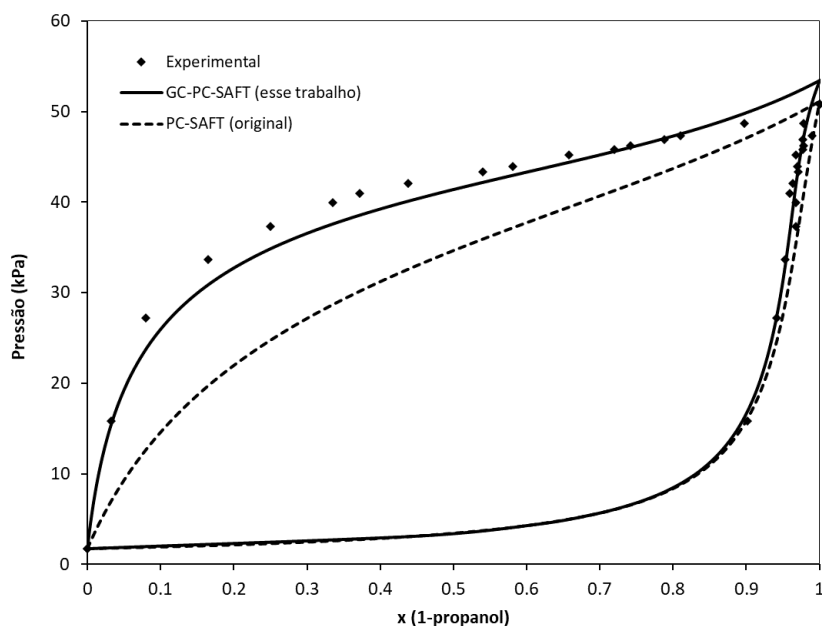
A Figura 5.10 mostra as predições de equilíbrio líquido-vapor com a GC-PC-SAFT proposta e da GC-PPC-SAFT (MOURAH et al., 2010) para metanol e n-pentano a 760 mmHg. Ambos os modelos utilizam o método de contribuição de grupo de Tamouza (TAMOUZA et al., 2004), mas a GC-PPC-SAFT utiliza um parâmetro de interação binária para melhor representação deste sistema ( $k_{ij} = 0,017$ ). Para este sistema, os AARD% obtidos foram de 11,23% para a GC-PC-SAFT e de 12,67% para a GC-PPC-SAFT. Este é um resultado importante, uma vez que a predição obtida pela GC-PC-SAFT proposta sem parâmetros binários foi ligeiramente melhor do que a obtida pela GC-PPC-SAFT com um parâmetro binário ajustado. Deve-se mencionar que os valores de  $k_{ij}$  em torno de  $10^{-2}$  (conforme necessário neste caso) são considerados significativos na modelagem de VLE.

A Figura 5.11 apresenta as predições de VLE com a GC-PC-SAFT e a GC-SAFT-0 (TAMOUZA et al., 2005) do equilíbrio líquido-vapor de 1-butanol e n-heptano a 333,15 K. Para este sistema, os AARD% obtidos foram de 2,44% com a GC-PC-SAFT (este trabalho), 3,27% com a GC-SAFT-0 (TAMOUZA et al., 2005) e 7,87% com a PC-SAFT (GROSS; SADOWSKI, 2001, 2002a). No entanto, a GC-SAFT-0 e a PC-SAFT apresentaram uma melhor representação da pressão de saturação do 1-butanol puro.

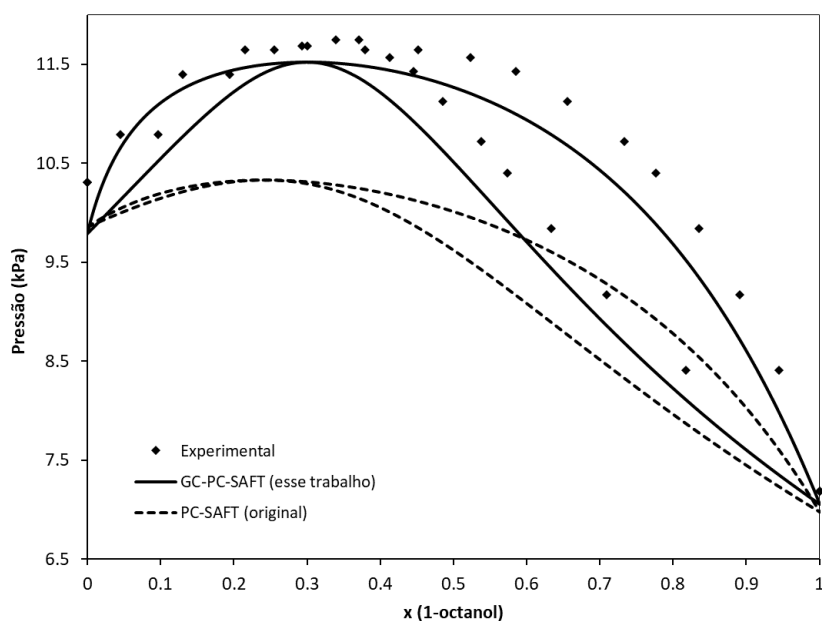


**Figura 5.11:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-butanol e n-heptano na temperatura de 333,15 K. Dados de BERRO; PÉNELOUX (1984). Todos os modelos utilizaram  $k_{ij} = 0$ .

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as predições de equilíbrio líquido-vapor da GC-PC-SAFT proposta neste trabalho e da PC-SAFT para 1-propanol e n-undecano a 353,15 K e 1-octanol e n-undecano a 393,15 K, respectivamente. Novamente, nenhum parâmetro de interação binária foi utilizado. Para o sistema mostrado na Figura 5.12, o AARD% obtido foi de 3,67 % para a GC-PC-SAFT e 11,2 % para a PC-SAFT, enquanto que para o sistema mostrado na Figura 5.13, o AARD% obtido foi de 3,3 % para a GC-PC-SAFT e 10,2 % para a PC-SAFT. Estes sistemas apresentam resultados importantes para a GC-PC-SAFT, já que se tratam de uma extrapolação para a molécula de n-undecano. Como apresentado anteriormente, nenhuma molécula com mais de dez carbonos foi incluída na estimação de parâmetros.



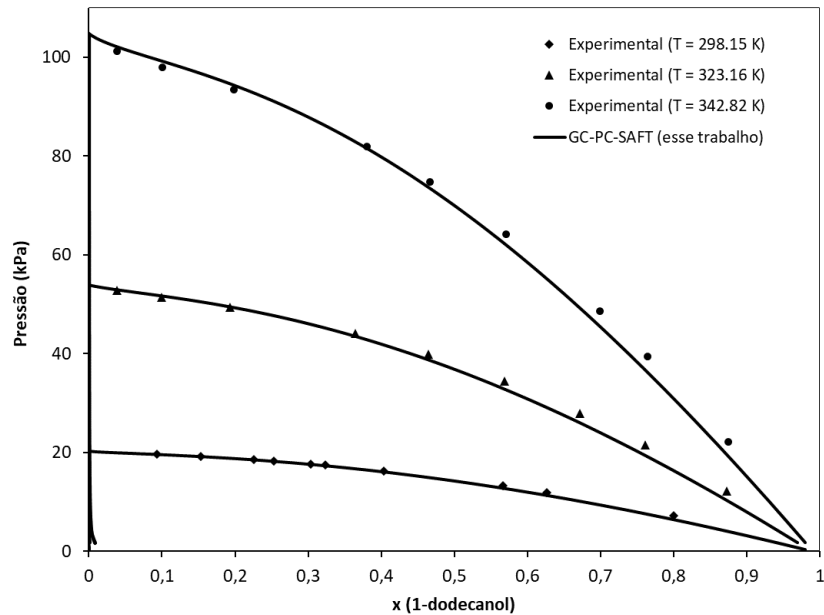
**Figura 5.12:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-propanol e n-undecano para temperatura de 353,15 K. Dados de SCHMELZER et al. (1983a).



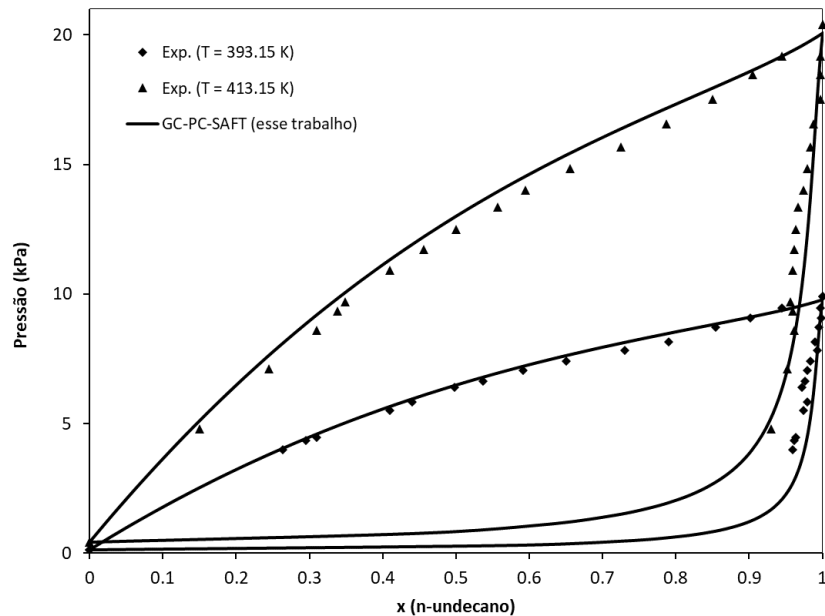
**Figura 5.13:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-octanol e n-undecano para temperatura de 393,15 K. Dados de (SCHMELZER et al., 1983).

De forma semelhante, nas Figuras 5.14 a 5.16 apresentam-se predições de equilíbrio líquido-vapor com a GC-PC-SAFT para algumas moléculas que não foram incluídas na estimação de parâmetros. Para estes sistemas, não foi possível comparar os resultados obtidos com os da PC-SAFT (GROSS; SADOWSKI, 2002a) porque os autores listam parâmetros apenas para álcoois até o 1-nonanol. Para os sistemas mostrados na Figura 5.14, o AARD% obtido com a GC-PC-SAFT

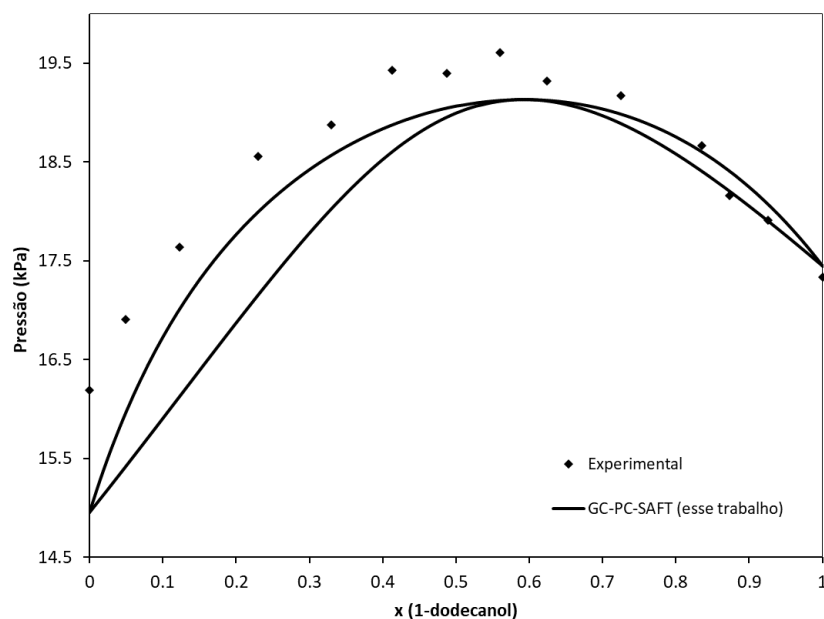
foi de 2,44%, enquanto que para os sistemas apresentados na Figura 5.15, o AARD% foi de 3,04% e para o sistema mostrado na Figura 5.16, o AARD% foi de 2,42%. Novamente, bons resultados foram obtidos sem o uso de parâmetros de interação binária.



**Figura 5.14:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-dodecanol e n-hexano para as temperaturas de 298,15 K, 323,15 K e 342,82 K. Dados de SCHMELZER et al. (1983b).



**Figura 5.15:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-undecano e 1-tetradecanol para as temperaturas de 393,15 K e 413,15 K. Dados de SCHMELZER et al. (1983a).



**Figura 5.16:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre 1-dodecanol e n-pentadecano para temperatura de 473,15 K. Dados de SCHMELZER et al. (1983b).

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que era possível melhorar as predições do modelo para sistemas binários através da utilização de propriedades de mistura (como IDAC e VLE) no processo de estimação dos parâmetros. Além disso, com a GC-PC-SAFT foi possível modelar todos os n-alcenos com apenas dois conjuntos de parâmetros, reduzindo o número total de parâmetros necessários para seis. De forma semelhante, apenas três conjuntos adicionais de parâmetros são necessários para modelar razoavelmente todos os 1-álcoois.

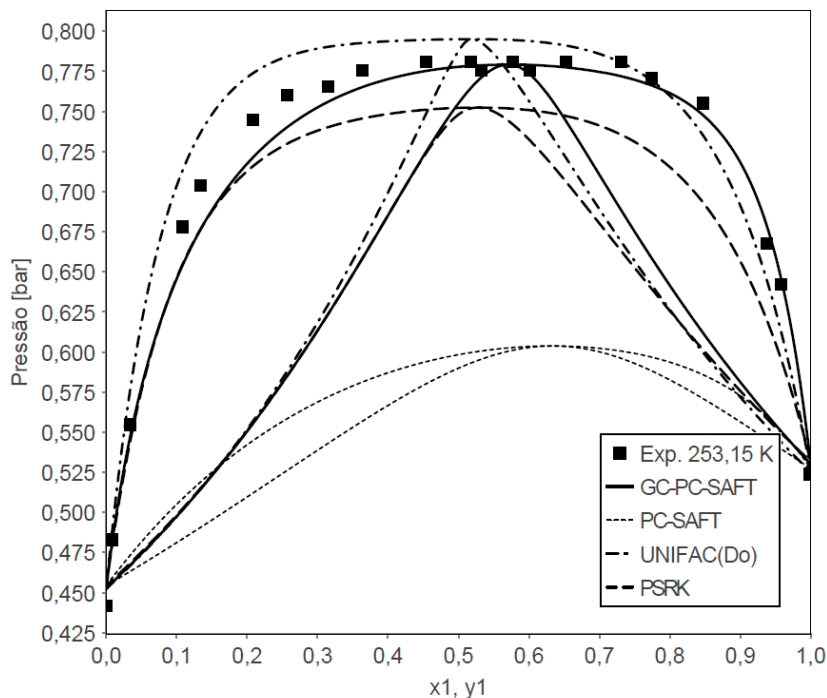
### 5.3.1 Misturas Binárias entre Aminas e n-Alcanos

Na primeira etapa desse trabalho foram estudados sistemas entre n-alcenos e álcoois, conforme resultados apresentados anteriormente. A fim de aumentar o número de grupos modelados, optou-se também por estimar os parâmetros das aminas. Para estes sistemas, sempre que possível, serão apresentadas as predições de GC-PC-SAFT (com os parâmetros estimados nesse trabalho), PC-SAFT original, PSRK e UNIFAC (Do) para equilíbrio líquido-vapor entre aminas e hidrocarbonetos em diferentes condições de temperatura ou pressão.

A Figura 5.17 mostra predições de equilíbrio líquido-vapor para o sistema entre metilamina e n-butano. Os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,4% para a GC-PC-SAFT, 19,7% para a PC-SAFT, 2,5% para a UNIFAC (Do) e 4,1% para a PSRK. É importante ressaltar que a PC-SAFT foi empregada apenas para fins de comparação, sem o uso de nenhum parâmetro de correção adicional, o qual seria extremamente necessário para uma modelagem

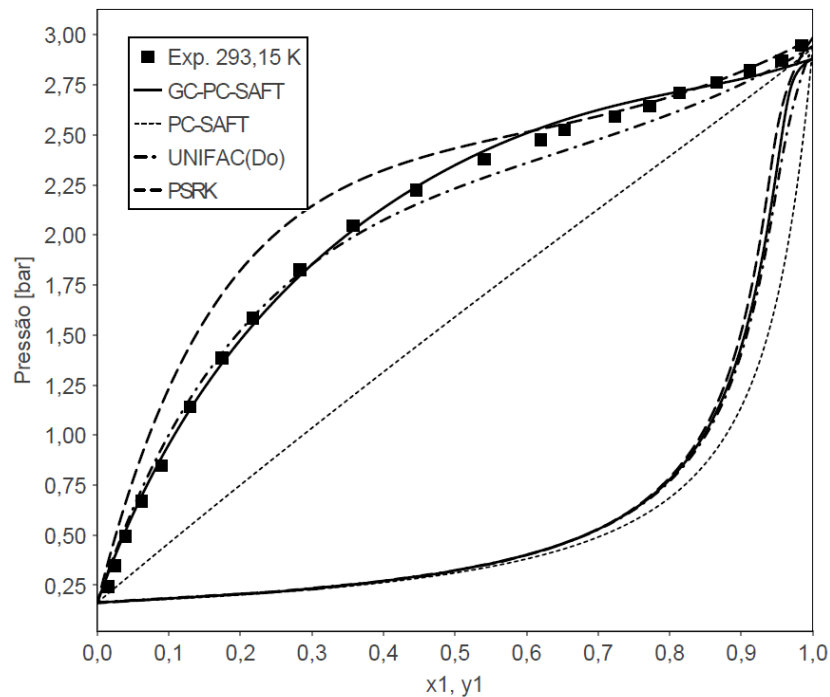


razoável do sistema. No entanto, este resultado se torna bastante interessante do ponto de vista da GC-PC-SAFT, pois este modelo não utiliza nenhum parâmetro de interação binária e mesmo assim apresentou boa predição de um sistema que possui azeótropo.



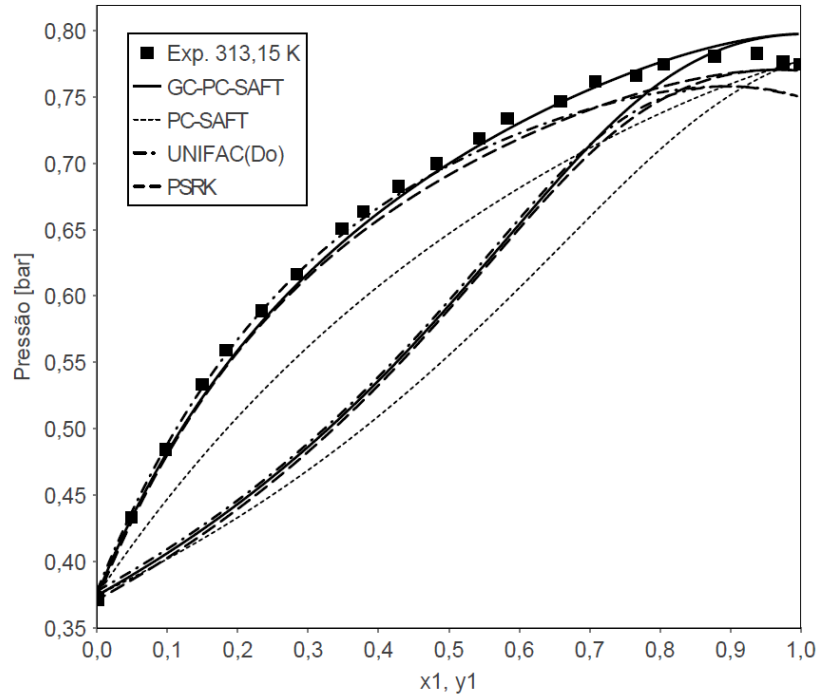
**Figura 5.17:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metilamina (1) e n-butano para temperatura de 253,15 K. Dados de WOLFF; HÖPFNER; HÖPFNER (1964).

Na Figura 5.18 são apresentadas as predições de equilíbrio líquido-vapor para o sistema entre metilamina e n-hexano. Os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 3,8% para a GC-PC-SAFT, 27,9% para a PC-SAFT, 5,7% para a UNIFAC (Do) e 14,7% para a PSRK. Novamente, o modelo proposto neste trabalho apresentou uma boa predição do comportamento do sistema estudado. Apesar de a metilamina ser um grupo único e, conseqüentemente, ter seu próprio conjunto de parâmetros, o n-hexano é modelado por contribuição de grupos.



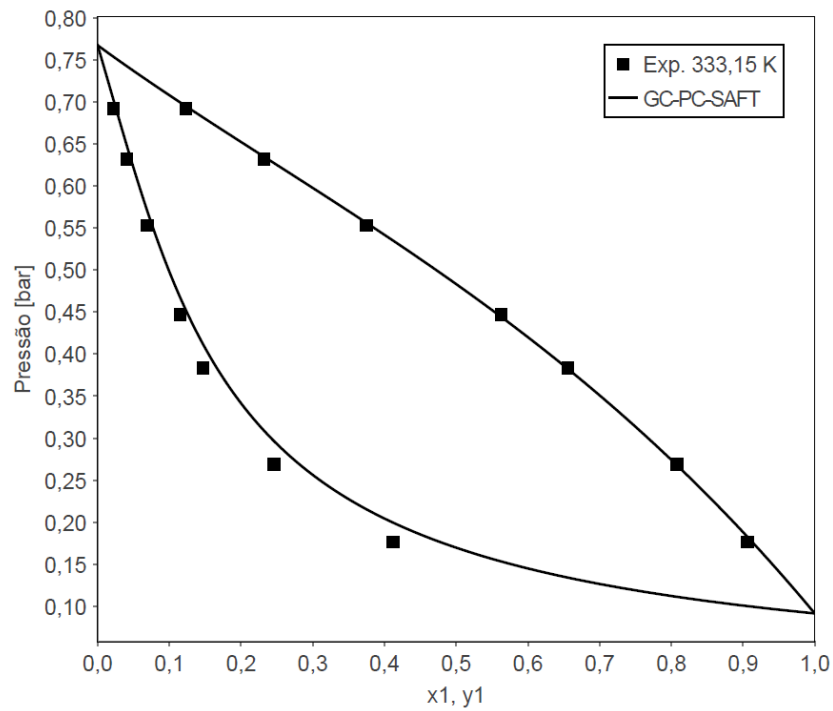
**Figura 5.18:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre metilamina (1) e n-hexano para temperatura de 293,15 K. Dados de WOLFF; HÖPFNER (1962).

A Figura 5.19 apresenta predições de equilíbrio líquido-vapor para o sistema entre n-propilamina e n-hexano. Os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,2% para a GC-PC-SAFT, 6,5% para a PC-SAFT, 1,5% para a UNIFAC (Do) e 1,8% para a PSRK. Nesse sistema, ambos os componentes são inteiramente modelados por contribuição de grupos e os resultados continuaram se mostrando satisfatórios para o modelo proposto (GC-PC-SAFT).



**Figura 5.19:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-propilamina (1) e n-hexano para temperatura de 313,15 K. Dados de WOLFF; SHADIAKHY (1983).

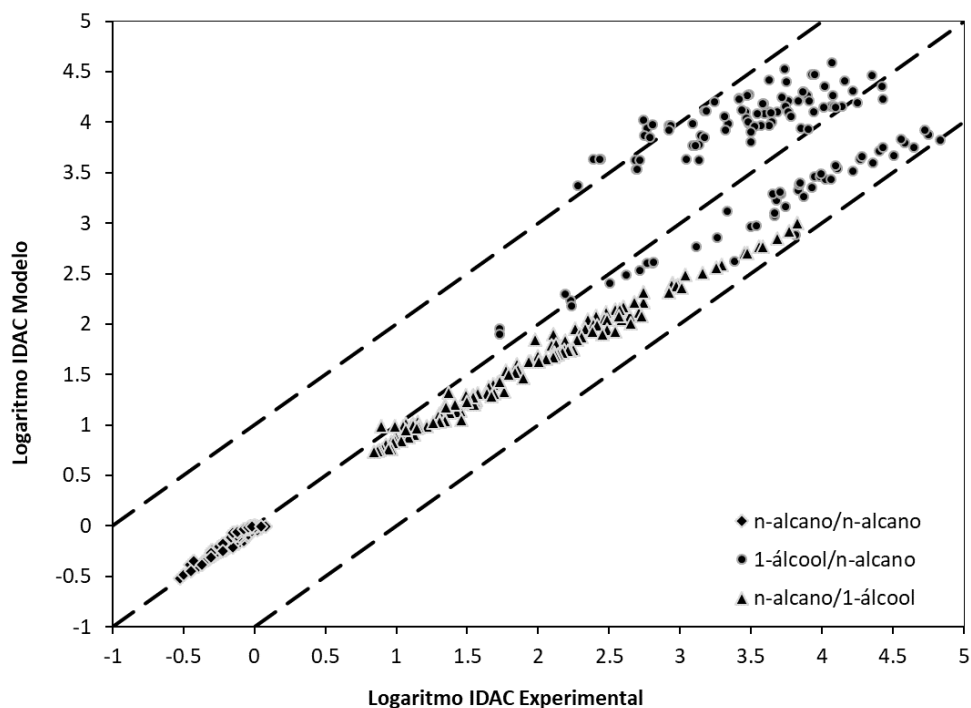
A Figura 5.20 mostra a predição do equilíbrio líquido-vapor para o sistema entre n-hexilamina e n-hexano pelo modelo GC-PC-SAFT. O desvio com relação aos dados experimentais, AARD%, no cálculo da pressão foi de 0,9%. Nenhum dos demais modelos apresentava parâmetros para a n-hexilamina, impossibilitando a comparação.



**Figura 5.20:** Predição do equilíbrio líquido-vapor entre n-hexilamina (1) e n-hexano para temperatura de 333,15 K. Dados de HUMPHREY; WINKLE (1967).

## 5.4 Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita (IDAC)

Nesta seção, os coeficientes de atividade em diluição infinita (IDAC) de 392 sistemas binários entre 1-álcoois e n-alcenos foram calculados utilizando-se o método proposto sem parâmetro de interação binária. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.21 e incluem moléculas de metanol a 1-octanol e de n-butano até n-hexatriacontano ( $C_{36}H_{74}$ ).



**Figura 5.21:** Logaritmo do IDAC experimental *versus* logaritmo do IDAC predito para 390 pontos experimentais utilizando a PC-SAFT e a GC-PC-SAFT.

A Figura 5.21 apresenta as predições da PC-SAFT e da GC-PC-SAFT para o IDAC de sistemas binários envolvendo n-alcenos e 1-álcoois. Os desvios absolutos médios obtidos com a GC-PC-SAFT foram de 0,025 para os sistemas n-alceno/n-alceno, 0,35 para os sistemas de n-alceno/1-álcool, e 0,49 para os sistemas 1-álcool /n-alceno, onde o primeiro componente de cada sistema representa o soluto e o segundo o solvente. Para a PC-SAFT, os desvios absolutos médios obtidos foram de 0,043 para sistemas n-alceno/n-alceno, 0,60 para os sistemas de n-alceno/1-álcool, e 0,60 para sistemas de 1-álcool/n-alceno. No entanto, várias misturas não puderam ser calculadas com a PC-SAFT devido à falta de parâmetros na literatura (principalmente para moléculas de cadeias maiores). Mais detalhes sobre os resultados apresentados na Figura 5.17 podem ser encontrados no Anexo II. Embora estes desvios possam sugerir espaço para melhorias no modelo, estes resultados são também semelhantes àqueles obtidos com outros modelos, como por exemplo o apresentado por GERBER e SOARES (2010).

## Capítulo 6

### Parâmetro de Energia de Associação para Misturas

Conforme apresentado na Seção 2.3.3, referente às Limitações e Hipóteses da Teoria SAFT, um dos grandes problemas do modelo está relacionado com a sua parte associativa. A Equação de Estado PC-SAFT original (GROSS; SADOWSKI, 2001, 2002a) apresenta um termo de associação que é capaz de considerar essas forças de atração quando ocorrem ligações entre sítios doadores e receptores de prótons. No entanto, existem diferentes compostos que apesar de não se auto associarem, podem apresentar forte interação com moléculas de natureza diferente. Este tipo de comportamento tem sido tratado através do uso de parâmetros de interação binária, os quais eliminam o caráter preditivo do modelo, ou também através da adição de um novo termo, conhecido como interação dipolar ou interação dipolo-dipolo (GROSS; VRABEC, 2006; KLEINER; GROSS, 2006). Conseqüentemente, um novo parâmetro “momento de dipolo” necessita ser acrescentado para cada composto de interesse.

Como discutido, existem várias simplificações no que se refere às interações intramoleculares e intermoleculares. Buscando corrigir esses problemas, um novo método para o tratamento do parâmetro de energia de associação em misturas foi estudado nesse trabalho. Anteriormente, para se determinar o valor da energia de associação de uma mistura, empregava-se uma regra de mistura, sendo que esta era apenas uma média entre os valores de ambos os parâmetros quando puros. Esse método apresenta resultados interessantes para misturas pouco complexas. Porém, é totalmente inválido para os casos onde os componentes não se auto associam (ou seja, energia de associação do componente puro igual a zero), mas que podem se associar com

componentes diferentes. Um exemplo clássico desse comportamento ocorre com a mistura clorofórmio-acetona. Nenhum deles se auto associa, mas apresentam afinidade quando em mistura entre eles ou com outros compostos, como álcoois.

## 6.1 Estimação dos parâmetros

Conforme mencionado, para corrigir essa falha e conseguir representar o comportamento dessas misturas, costuma-se utilizar um parâmetro de interação binária ou um parâmetro adicional de interação dipolar. No entanto, buscando um caráter mais preditivo do modelo, optou-se por estudar uma nova forma de tratamento da energia de associação das misturas. Nesse caso, ao invés de utilizar uma regra de mistura, estima-se diretamente o parâmetro de energia de associação para as interações entre os diferentes grupos.

O procedimento de estimação dos novos parâmetros foi realizado utilizando-se dados de mistura, como equilíbrio líquido-vapor e coeficiente de atividade em diluição infinita, exatamente como havia sido realizado na primeira etapa deste trabalho, cuja metodologia está descrita no Capítulo 4. A Tabela 6.1 apresenta todos os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor considerados nesta etapa do trabalho para as misturas entre álcoois, acetona e clorofórmio. Além disso, o conjunto experimental de IDAC, utilizado na estimação dos parâmetros e comparação dos resultados do modelo, está disponível em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (GERBER; SOARES, 2013).

**Tabela 6.1:** Dados de VLE utilizados na estimação dos parâmetros.

Misturas binárias	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (bar)	Número de pontos	Ref.
Acetona + metanol	328,9 – 337,7	1,01	13	[1]
Acetona + etanol	344	0,76 – 1,64	11	[2]
Acetona + etanol	353	1,09 – 2,16	11	[2]
Acetona + etanol	363	1,59 – 2,86	11	[2]
Acetona + 1-propanol	336 – 359,7	1,01	6	[3]
Acetona + 1-butanol	298	0,097 – 0,25	6	[4]
Acetona + 1-butanol	331,2 – 388,2	0,99	15	[5]
Clorofórmio + metanol	326,5 – 336,9	1,01	21	[6]

Clorofórmio + metanol	308	0,28 – 0,49	21	[7]
Clorofórmio + metanol	322	0,54 – 0,87	21	[7]
Clorofórmio + etanol	328	0,37 – 0,82	10	[8]
Clorofórmio + etanol	332,4 – 351,3	1,01	41	[9]
Clorofórmio + 1-butanol	335,7 – 388,2	1,01	24	[10]
Clorofórmio + acetona	293	0,18 – 0,24	11	[11]
Clorofórmio + acetona	308	0,34 – 0,47	12	[12]
Clorofórmio + acetona	343	1,27 – 1,59	11	[12]
Clorofórmio + acetona	363	2,24 – 2,73	11	[12]
Acetona + clorofórmio	330,7 – 337,6	1,01	22	[13]

Referências: [1] (AMER; PAXTON, 1956); [2] (LEE; HU, 1995); [3] (GULTEKIN, 1989); [4] (FORDYCE; SIMONSEN, 1949); [5] (MICHALSKI et al., 1961); [6] (NAGATA, 1962); [7] (KIREEV; SITNIKOV, 1941); [8] (SCATCHARD; RAYMOND, 1938); [9] (ROECK; SCHROEDER, 1956); [10] (RAO; RAO, 1962); [11] (HOPKINS; BHETHANABOTLA; CAMPBELL, 1994); [12] (APELBLAT; TAMIR; WAGNER, 1980); [13] (REINDERS; MINJER, 1947).

A Tabela 6.2 apresenta os valores dos três parâmetros sem associação da GC-PC-SAFT estimados para os novos grupos adicionados:  $\text{CHCl}_3$  (clorofórmio) e  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (acetona). Os parâmetros para os demais grupos foram determinados anteriormente e estão apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 6.2:** Parâmetros não relacionados a associação do modelo GC-PC-SAFT estimados para os grupos acrescentados nesta etapa do trabalho.

Grupo	$m$	$\sigma (\text{Å})$	$\varepsilon/k (K)$
$\text{CHCl}_3$	2,4673	3,4915	273,40
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	2,7848	3,2535	253,078

Conforme apresentado, foram adicionados os grupos “clorofórmio” e “acetona”, que formam a principal mistura de interesse nessa etapa. Os parâmetros para álcoois e aminas estão apresentados na Tabela 5.2.

A Tabela 6.3 apresenta os parâmetros de energia de associação para os pares ajustados neste trabalho. É possível observar que a energia de associação para os pares clorofórmio-clorofórmio e acetona-acetona são zero, já que não se auto-associam. Os espaços preenchidos com NA representam misturas que ainda não foram estudadas ou que não apresentaram resultados



satisfatórios com o conjunto de dados experimentais disponíveis para a estimação.

**Tabela 6.3:** Energias de associação,  $\epsilon^{AB}/k$  (K), para o modelo GC-PC-SAFT estimadas neste trabalho para as misturas de interesse.

Grupos	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
CH <sub>3</sub> OH	2761,57	NA	2481,95	2666,64	3108,42	1507,47	1846,24
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	NA	1306,99	NA	NA	NA	NA	NA
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2481,95	NA	1302,36	2357,36	2635,76	NA	NA
CH <sub>2</sub> OH	2666,64	NA	2357,36	2553,10	NA	NA	1568,70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3108,42	NA	2635,76	NA	3306,29	1993,18	2205,91
CHCl <sub>3</sub>	1507,47	NA	NA	NA	1993,18	0	1019,95
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	1846,24	NA	NA	1568,70	2205,91	1019,95	0

NA: não disponível.

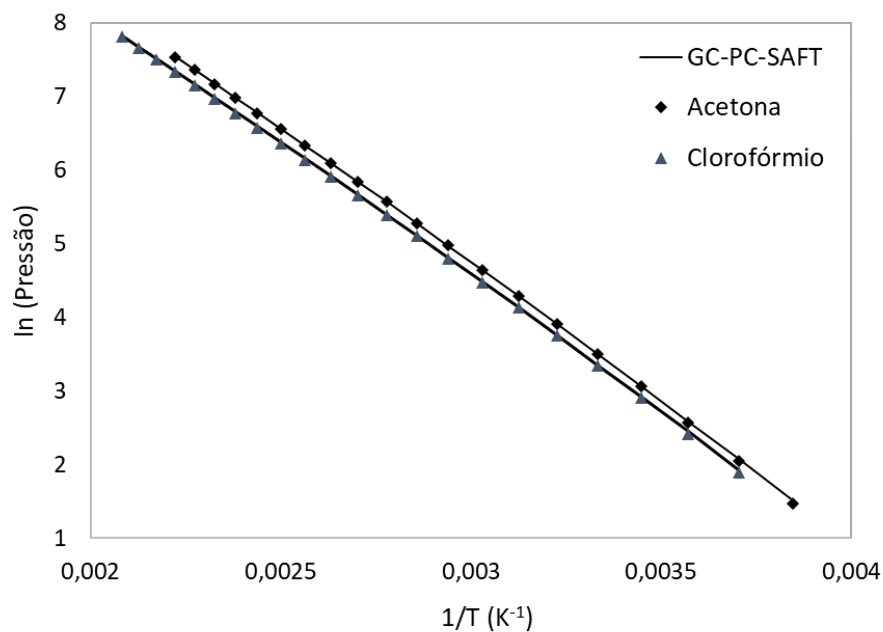
Pode-se observar que todos os parâmetros estimados apresentaram a mesma ordem de grandeza, sendo esta também comum à maioria dos parâmetros de energia de associação dos modelos SAFT. Os maiores valores dos parâmetros foram encontrados para as misturas entre álcoois. Isso pode ser justificado pelo fato de haver ligações de hidrogênio entre esses compostos, sendo estas as ligações mais fortes existentes e ocorrem entre os átomos de oxigênio e hidrogênio presentes nas moléculas de álcool. Por outro lado, o menor valor para este parâmetro foi observado para misturas entre acetona-clorofórmio, que também formam ligação de hidrogênio (CAMPBELL; KARTZMARK, 1960; DESIRAJU, 1996; GOUTEV; MATSUURA, 2001; VAZ et al., 2010). Porém, estes valores não podem ser discutidos isoladamente, pois também dependem dos valores dos parâmetros não relacionados à associação para descrever o comportamento de uma mistura. Nos casos em que estes apresentem valores mais elevados, é normal que o método de estimação compense no momento de estimar os parâmetros para as misturas.

A partir dos valores dos parâmetros obtidos, determinaram-se as propriedades dos componentes puros, assim como equilíbrio líquido-vapor e IDAC entre diferentes misturas a fim de verificar a qualidade da estimação e a representatividade do novo modelo desenvolvido. Todos os resultados serão apresentados na Seção 6.2.

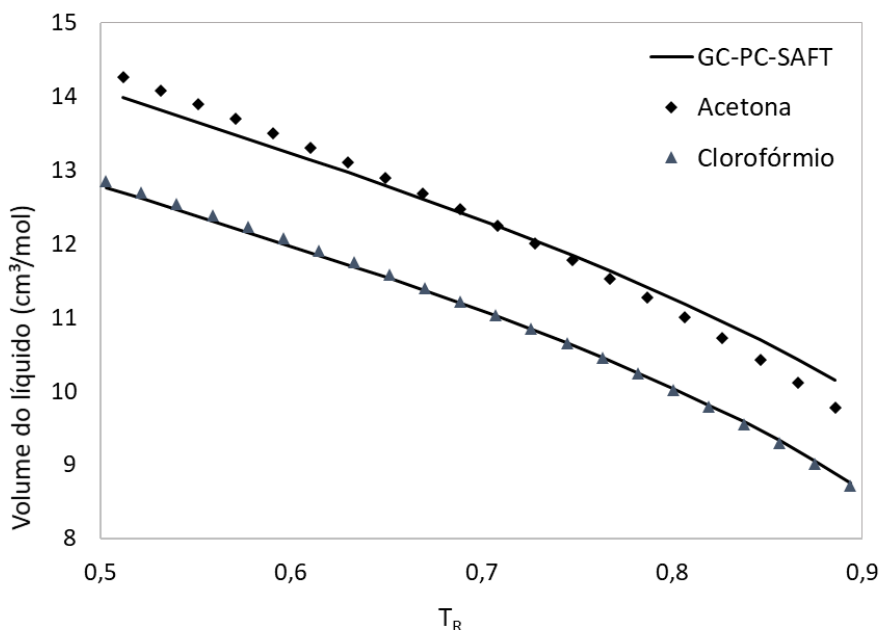
## 6.2 Resultados obtidos com os novos parâmetros

### 6.2.1 Componentes Puros

A pressão de vapor e o volume molar de líquido, apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2, respectivamente, mostram uma boa concordância entre GC-PC-SAFT com o conjunto de parâmetros estimado neste trabalho e os dados experimentais do banco de dados da DIPPR.



**Figura 6.1:** Resultado do ajuste para a pressão de vapor de acetona e clorofórmio com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AIChE, 2012).



**Figura 6.2:** Resultado do ajuste para o volume de líquido de acetona e clorofórmio com a GC-PC-SAFT. Dados pseudo-experimentais obtidos do banco de dados DIPPR (AIChE, 2012).

O AARD% obtido com GC-PC-SAFT para cálculo de pressão de vapor (Figura 6.1) foi de 0,76% para acetona e 1,2% para o clorofórmio. Da mesma forma, o AARD% obtido para o ajuste com GC-PC-SAFT para cálculo de volume de líquido (Figura 6.2) foi de 1,44% para acetona e 0,36% para o clorofórmio.

## 6.2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor

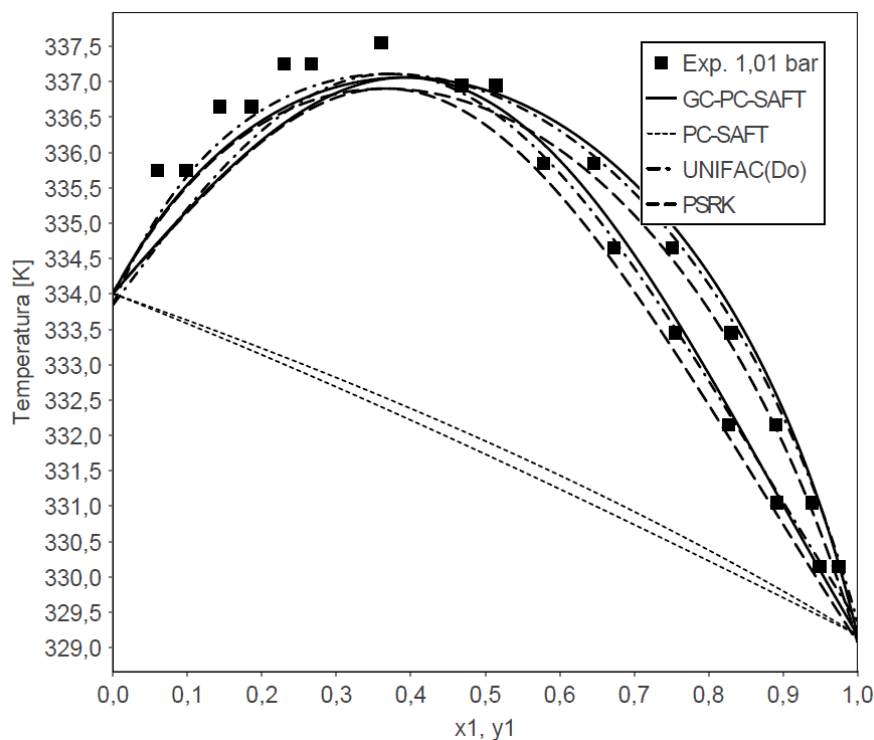
Nesta seção, o equilíbrio líquido-vapor de 27 sistemas binários, totalizando 431 pontos de dados experimentais, foi calculado sem nenhum parâmetro de interação binária no intervalo de temperatura de 250 a 470 K. Pode-se observar que os resultados obtidos são satisfatórios, com desvios inferiores a 5% para a maior parte dos sistemas estudados. Devido à escassez de parâmetros da PC-SAFT original para a maioria destas misturas, optou-se por comparar os resultados obtidos nesse trabalho com a EoS cúbica PSRK e o modelo UNIFAC (Do).

### 6.2.2.1 Mistura Binária Acetona-Clorofórmio

A mistura entre acetona e clorofórmio tem sido amplamente investigada experimentalmente e exibe azeotropia de mínimo de pressão (APELBLAT; TAMIR; WAGNER, 1980; CAMPBELL; MUSBAL, 1970; DUROV; SHILOV, 1996; HOPKINS; BHETHANABOTLA; CAMPBELL, 1994; KAMATH; GEORGIEV; POTOFF, 2005; KOJIMA

et al., 1991; LUYBEN, 2013). Os pontos normais de ebulição experimentais para a acetona e o clorofórmio diferem em apenas 5,5 K. Como regra geral para misturas binárias, quanto mais próximos os pontos de ebulição de cada um dos componentes forem entre si, maior a probabilidade de comportamento azeotrópico (C. JUDSON KING, 1980). Além disso, as pressões de vapor de acetona e clorofórmio são iguais na temperatura de 266,17 K. Esta interseção de curvas pressão *versus* temperatura para cada um dos componentes puros é conhecida como um ponto de Bancroft.

Como ilustração do que foi discutido anteriormente, a Figura 6.3 apresenta um exemplo de como seria a representação do modelo PC-SAFT para a mistura entre acetona e clorofórmio, na pressão de 1 atm, sem considerar os parâmetros de associação. Observa-se que, com esse tratamento, é impossível representar o comportamento da mistura utilizando o modelo PC-SAFT, sendo que apenas as extremidades (propriedades dos componentes puros) estão sendo modeladas corretamente. Esse resultado mostra a importância de se tratar esses componentes como associativos, já que se associam quando em mistura. O mesmo sistema é apresentado na Figura 6.4 com os novos parâmetros associativos do modelo.

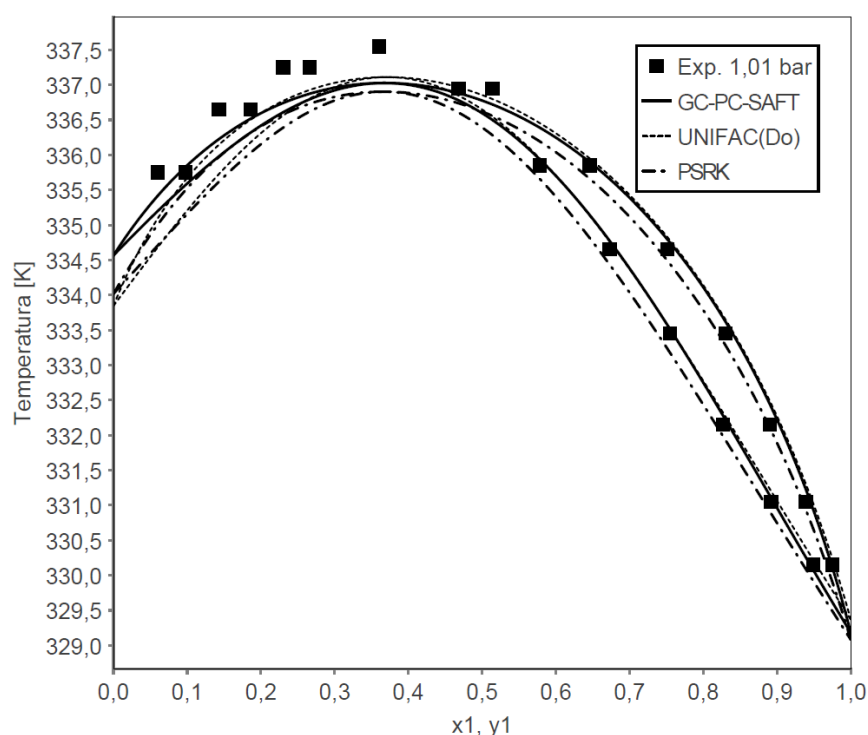


**Figura 6.3:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para pressão de 1,01 bar sem o uso de parâmetros de associação. Dados de REINDERS; MINJER (1947).

As Figuras 6.4 a 6.7 apresentam os resultados de GC-PC-SAFT (com os parâmetros estimados nesse trabalho), PSRK e UNIFAC (Do) para equilíbrio líquido-vapor de acetona e

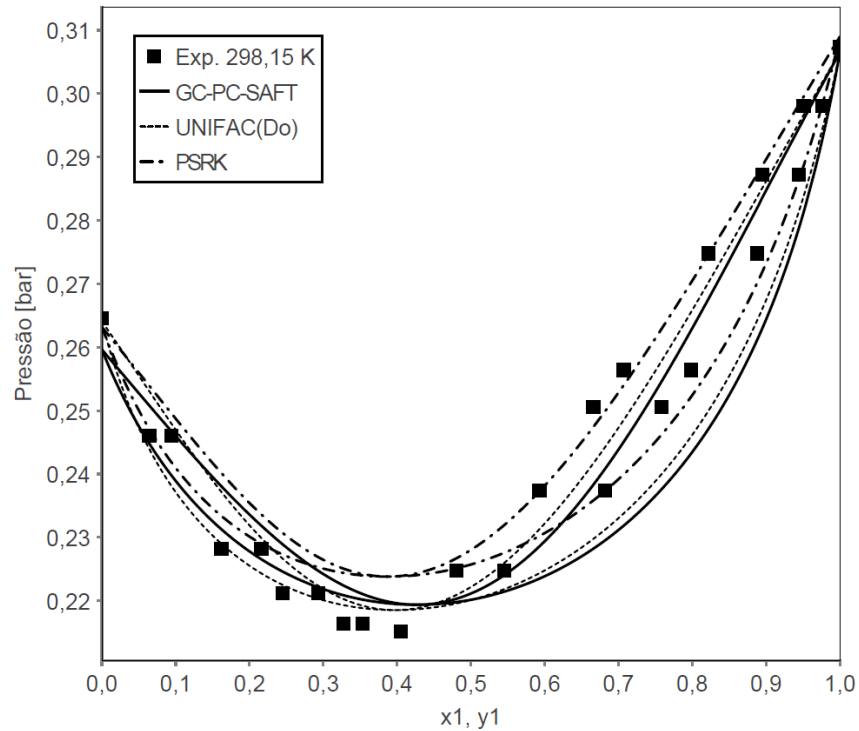
clorofórmio em diferentes condições de temperatura ou pressão. Conforme mencionado, optou-se por comparar os resultados obtidos com esses dois modelos, pois a PC-SAFT original não apresenta os parâmetros para a acetona.

Para o sistema mostrado na Figura 6.4, o AARD% obtido no cálculo da pressão foi de 1,4% para a GC-PC-SAFT, 1,2% para a UNIFAC (Do) e 1,8% para a PSRK. Pode-se verificar que todos os modelos apresentaram resultados semelhantes e satisfatórios para este sistema. Quando comparados ao valor experimental, todos os modelos conseguiram prever o ponto de azeotropia com diferença de temperatura inferior a 1 K, o que pode estar dentro do erro experimental.

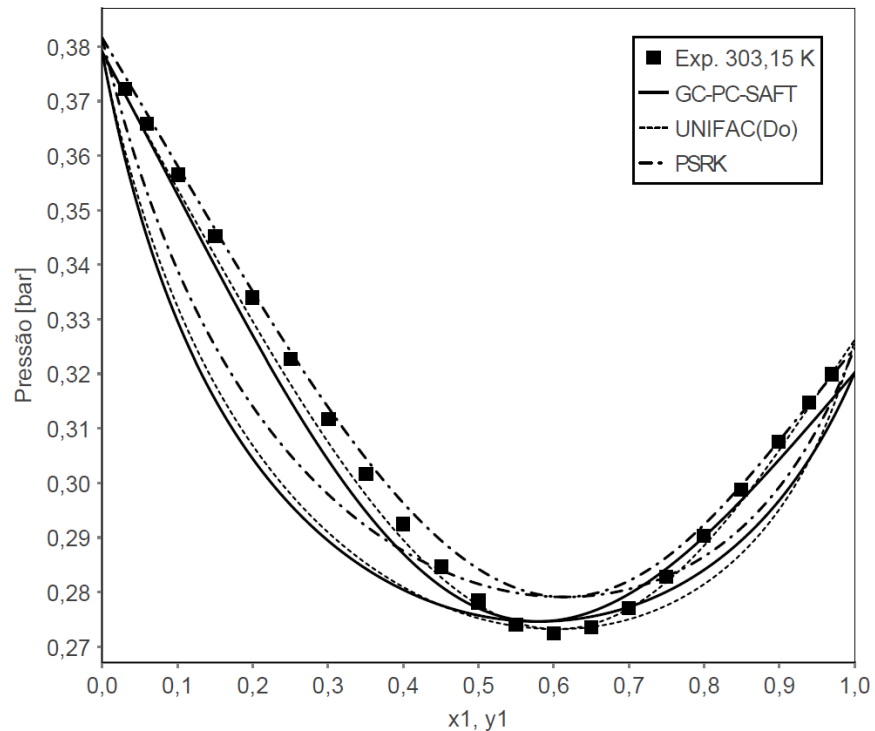


**Figura 6.4:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para pressão de 1,01 bar. Dados de REINDERS; MINJER (1947).

Para o sistema apresentado na Figura 6.5, o AARD% obtido no cálculo da pressão foi de 2,4% para a GC-PC-SAFT, 1,3% para a UNIFAC (Do) e 1,3% para a PSRK. Novamente, todos os modelos apresentaram resultados semelhantes e satisfatórios para o sistema estudado. Apesar de o modelo GC-PC-SAFT ser mais sensível a baixas pressões, pode-se verificar que o desvio absoluto foi muito baixo.



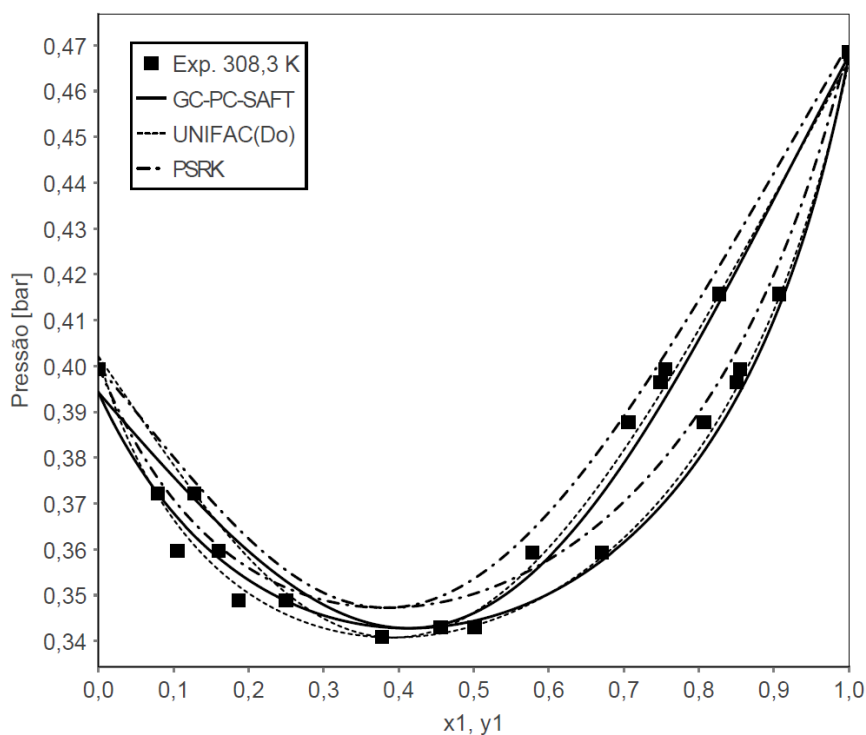
**Figura 6.5:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para temperatura de 298,15 K. Dados de APELBLAT; TAMIR; WAGNER (1980).



**Figura 6.6:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e acetona para temperatura de 303,15 K. Dados de HOPKINS; BHETHANABOTLA; CAMPBELL (1994).

Os resultados mostrados na Figura 6.6 apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,4% para a GC-PC-SAFT, 0,6% para a UNIFAC (Do) e 1,0% para a PSRK. É possível verificar que o modelo GC-PC-SAFT apresentou uma variação maior do que os demais na predição do valor do clorofórmio quando puro (extremidade direita da curva), porém essa diferença é visivelmente bem menor do que 0,1 bar. De maneira análoga, os resultados mostrados na Figura 6.7 apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,5% para a GC-PC-SAFT, 0,6% para a UNIFAC (Do) e 1,2% para a PSRK.

Esses resultados são muito importantes para justificar o objetivo principal desta etapa do trabalho, que era justamente tentar prever esses sistemas altamente não-ideais através do uso dos parâmetros de associação, sem adição de novos termos na equação de estado e, principalmente, sem o uso de parâmetros de interação binária. É importante ressaltar também que para todos os compostos estudados, manteve-se o parâmetro volume de associação fixo em 0,02.



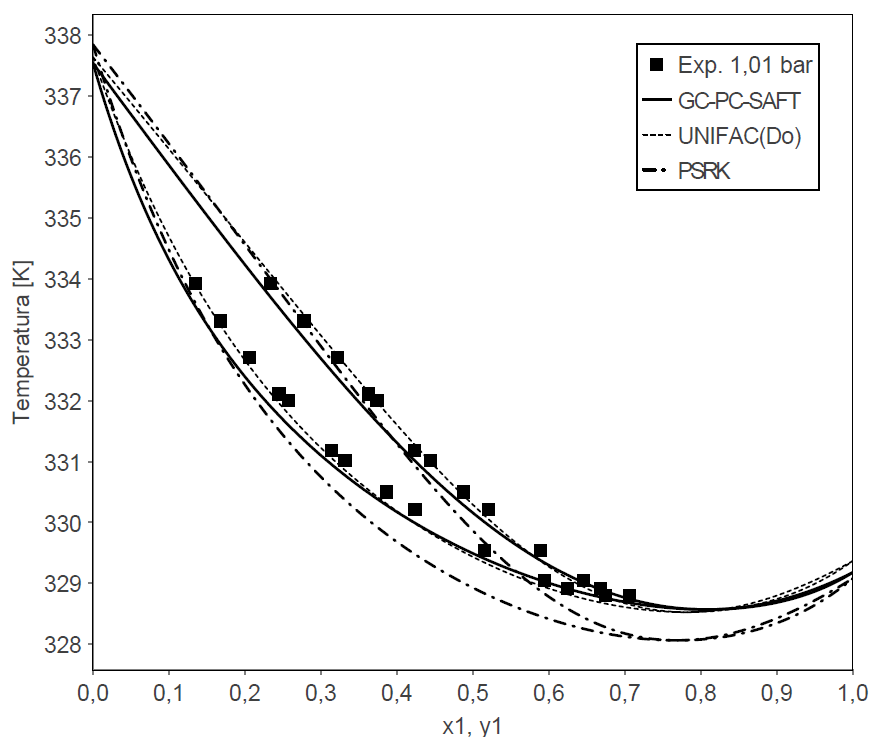
**Figura 6.7:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e clorofórmio para temperatura de 308,15 K. Dados de APELBLAT; TAMIR; WAGNER (1980).

### 6.2.2.2 Misturas Binárias Acetona-Álcoois

As misturas binárias entre acetona e álcoois também envolvem sistemas que modelos do

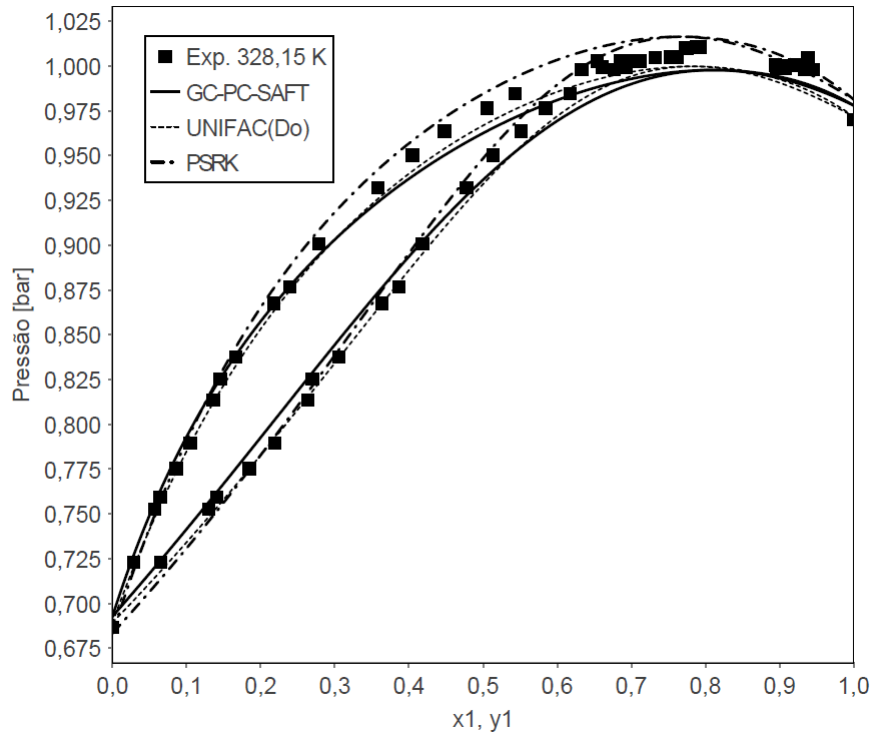
tipo SAFT não seriam capazes de representar sem o uso de parâmetros de interação binária. Novamente, apesar de não se auto-associarem, as moléculas de acetona se associam com moléculas de álcoois. Alguns exemplos desses sistemas são mostrados nas Figuras 6.8 a 6.14, os quais apresentam previsões de GC-PC-SAFT (com os parâmetros estimados nesse trabalho), PSRK e UNIFAC (Do) para equilíbrio líquido-vapor.

As Figuras 6.8 e 6.9 apresentam resultados de equilíbrio líquido-vapor para dois sistemas entre acetona e metanol. Para o sistema da Figura 6.8, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 0,9% para a GC-PC-SAFT, 0,5% para a UNIFAC (Do) e 2,2% para a PSRK. Analogamente, para o sistema da Figura 6.9, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 0,8% para a GC-PC-SAFT, 0,7% para a UNIFAC (Do) e 0,7% para a PSRK. Para ambos os sistemas e modelos, os desvios no cálculo da composição da fase vapor também foram de aproximadamente 1%.



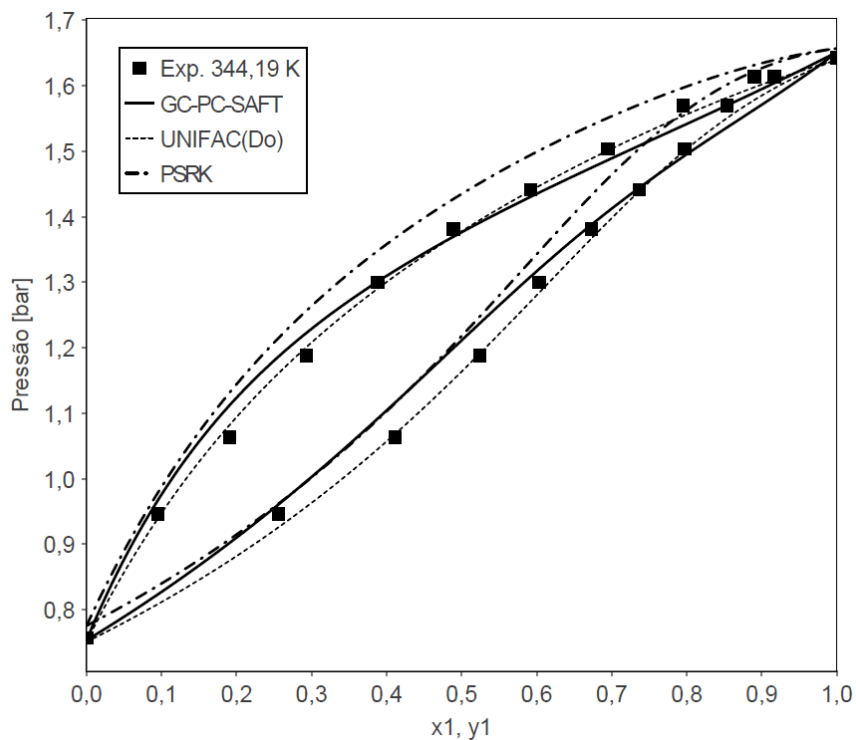
**Figura 6.8:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e metanol para pressão de 1,01 bar. Dados de AMER; PAXTON (1956).



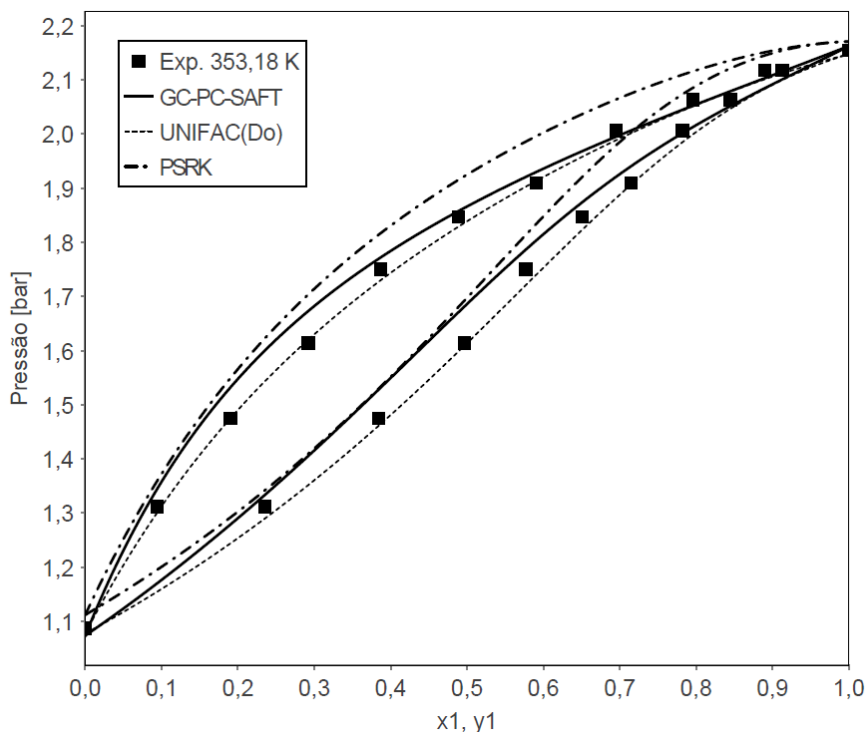


**Figura 6.9:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e metanol para temperatura de 328,15 K. Dados de FRESHWATER; PIKE (1967).

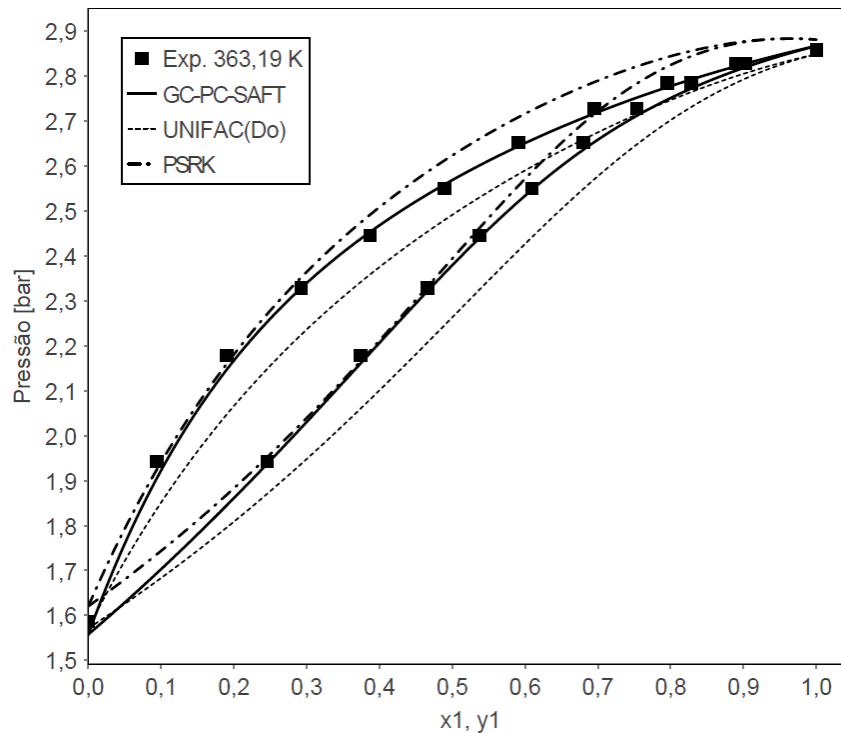
As Figuras 6.10 a 6.12 apresentam resultados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas entre acetona e etanol. Para o sistema da Figura 6.10, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,5% para a GC-PC-SAFT, 0,8% para a UNIFAC (Do) e 3,2% para a PSRK. Analogamente, para o sistema da Figura 6.11, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,5% para a GC-PC-SAFT, 0,6% para a UNIFAC (Do) e 3,3% para a PSRK. Já para o sistema da Figura 6.12, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 0,7% para a GC-PC-SAFT, 2,8% para a UNIFAC (Do) e 1,6% para a PSRK. Novamente, para ambos os sistemas e modelos, os desvios no cálculo da composição da fase vapor foram de aproximadamente 1%.



**Figura 6.10:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e etanol para temperatura de 344 K. Dados de LEE; HU (1995).

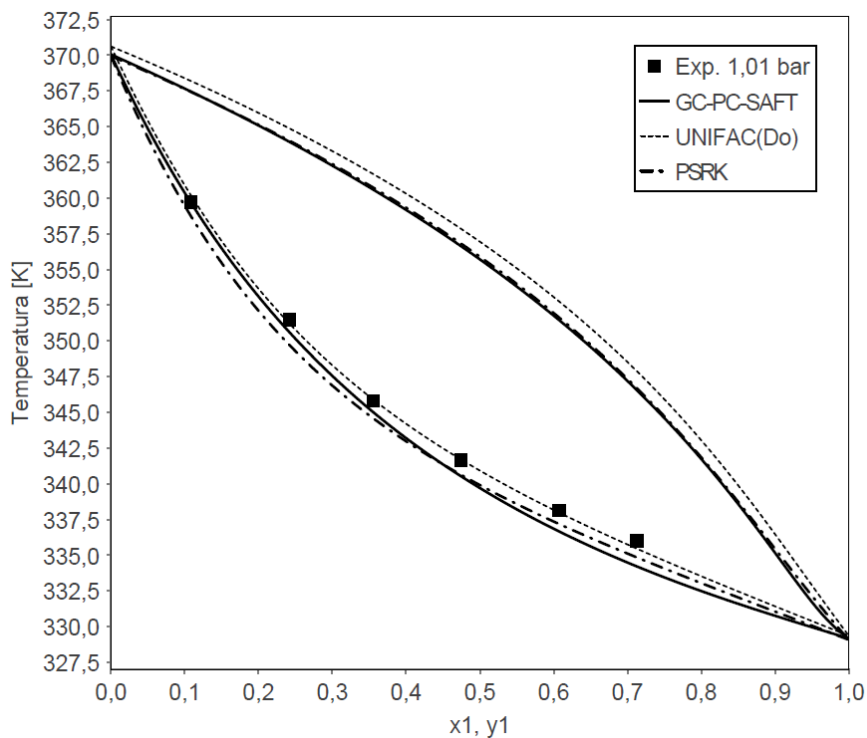


**Figura 6.11:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e etanol para temperatura de 353 K. Dados de LEE; HU (1995).

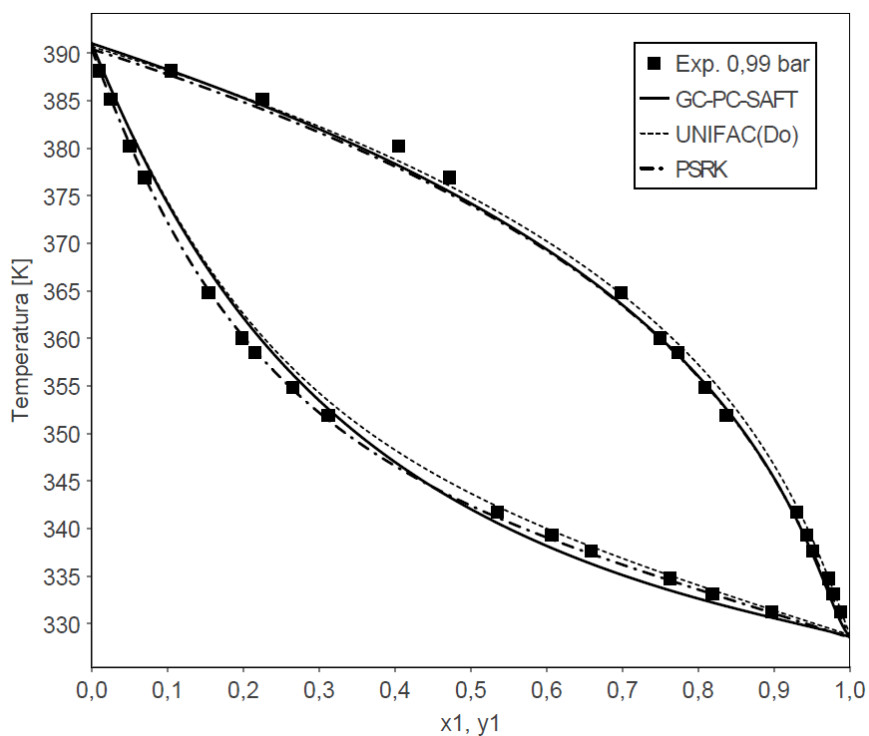


**Figura 6.12:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e etanol para temperatura de 363 K. Dados de LEE; HU (1995).

A Figura 6.13 apresenta resultados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema entre acetona e 1-propanol. Os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 3,5% para a GC-PC-SAFT, 0,9% para a UNIFAC (Do) e 0,4% para a PSRK. A Figuras 6.14 apresenta resultados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema entre acetona e 1-butanol. Esses resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 5,8% para a GC-PC-SAFT, 3,9% para a UNIFAC (Do) e 0,8% para a PSRK.



**Figura 6.13:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e 1-propanol para pressão de 1 bar. Dados de GULTEKIN (1989).

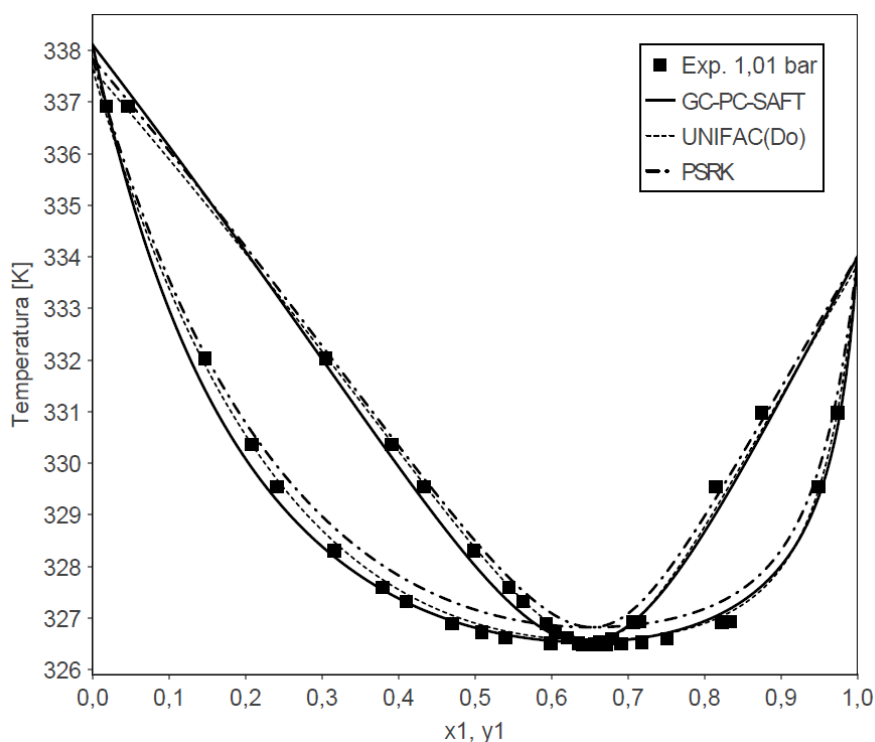


**Figura 6.14:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre acetona (1) e 1-butanol para pressão de 0,99 bar. Dados de MICHALSKI et al. (1961).

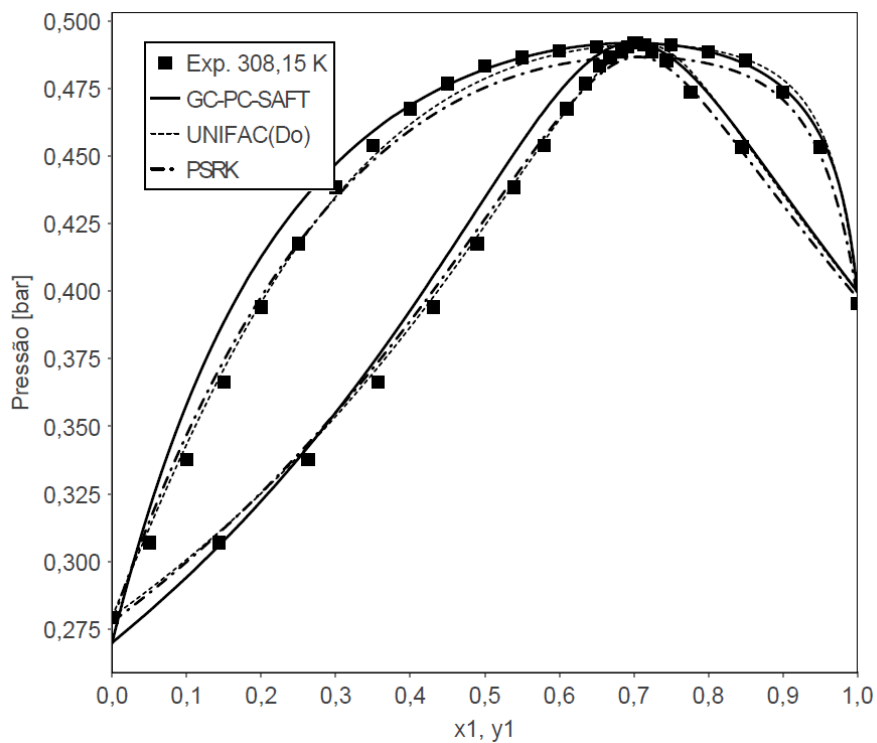
### 6.2.2.3 Misturas Binárias Clorofórmio-Álcoois

As misturas binárias entre clorofórmio e álcoois também foram estudadas neste trabalho. Assim como discutido para a acetona, as moléculas de clorofórmio também não se auto-associam, mas interagem fortemente com moléculas de álcoois. Alguns exemplos desses sistemas são mostrados nas Figuras 6.15 a 6.19, os quais apresentam previsões de GC-PC-SAFT (com os parâmetros estimados nesse trabalho), PSRK e UNIFAC (Do) para equilíbrio líquido-vapor.

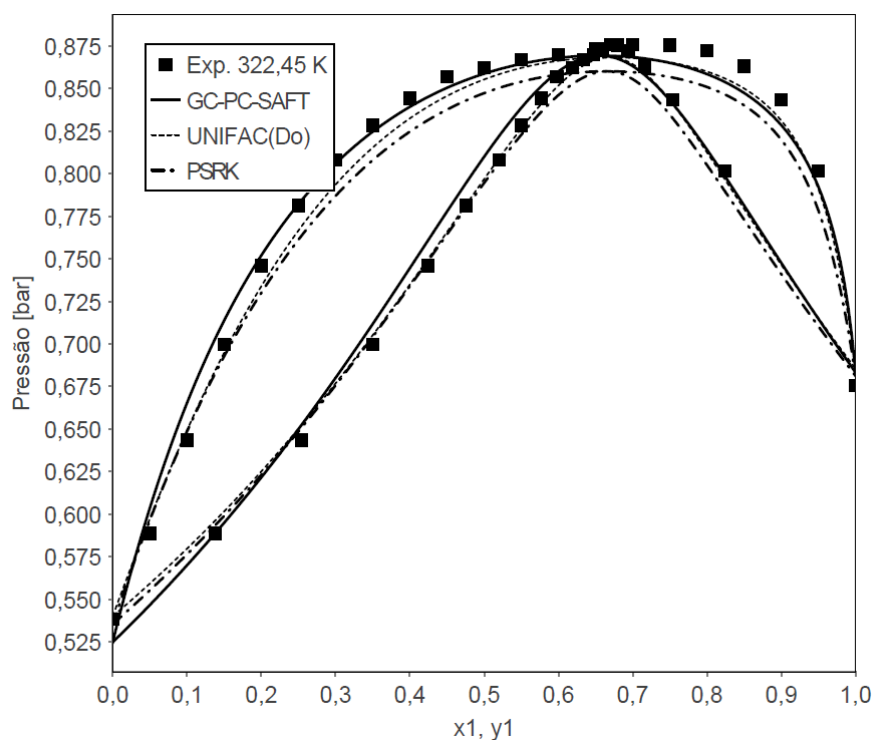
Nas Figuras 6.15 a 6.17 são apresentados resultados de equilíbrio líquido-vapor para misturas entre clorofórmio e metanol. Para o sistema isobárico da Figura 6.15, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,1% para a GC-PC-SAFT, 0,4% para a UNIFAC (Do) e 1,3% para a PSRK. Analogamente, para o sistema isotérmico da Figura 6.16, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 2,5% para a GC-PC-SAFT, 0,7% para a UNIFAC (Do) e 1,2% para a PSRK. Já para o sistema apresentado na Figura 6.17, os AARD% no cálculo da pressão foram de 1,9% para a GC-PC-SAFT, 1,2% para a UNIFAC (Do) e 1,9% para a PSRK. Novamente, todos os modelos apresentaram bons resultados, com desvios pouco significativos.



**Figura 6.15:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e metanol para pressão de 1 bar. Dados de NAGATA (1962).

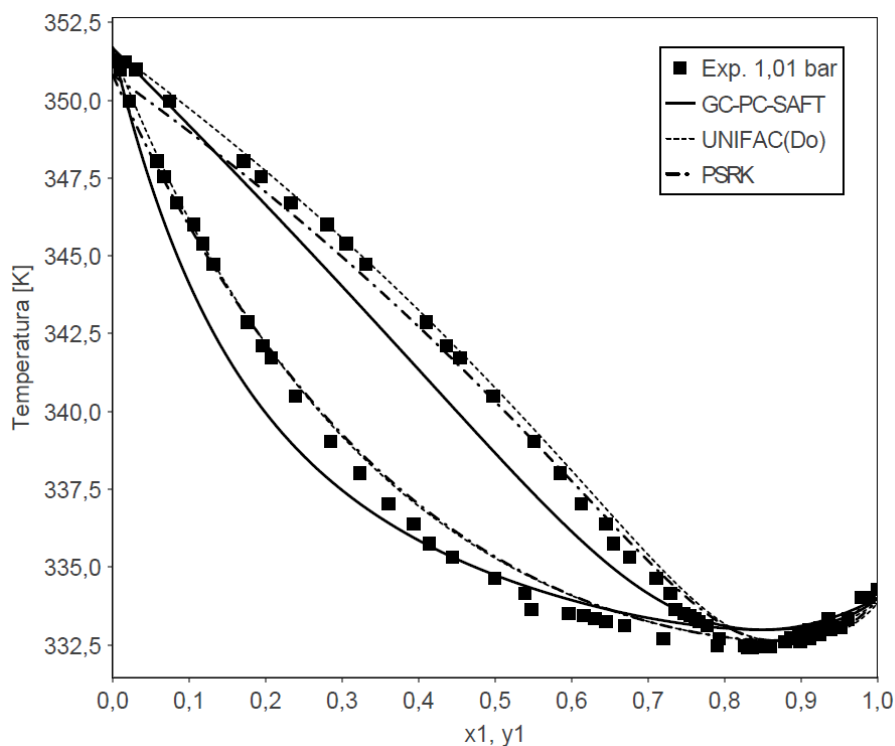


**Figura 6.16:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e metanol para temperatura de 308,15 K. Dados de KIREEV; SITNIKOV (1941).



**Figura 6.17:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e metanol para temperatura de 322,15 K. Dados de KIREEV; SITNIKOV (1941).

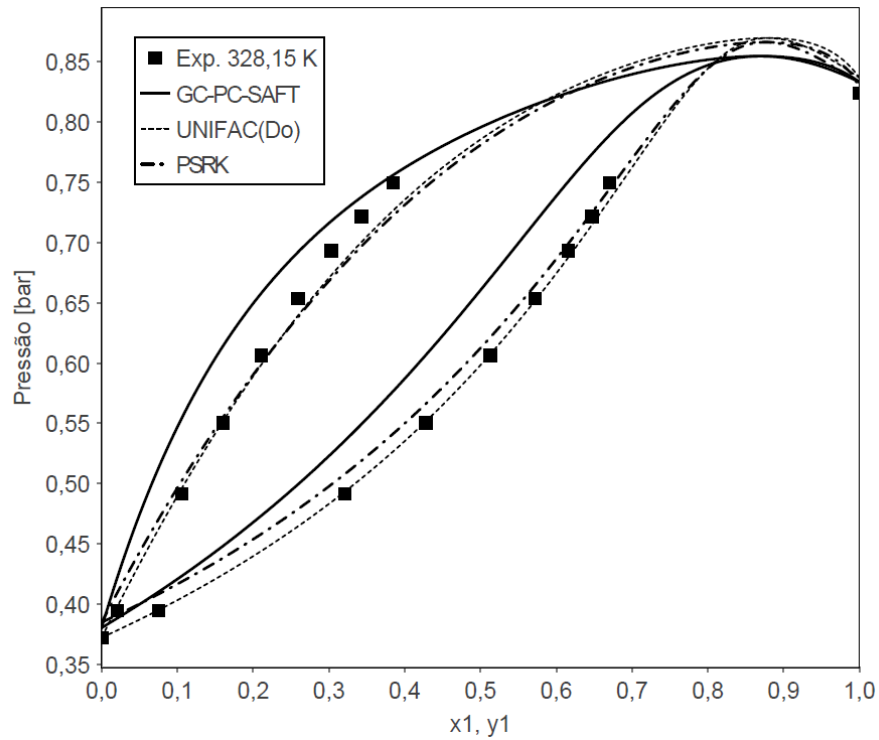
As Figuras 6.18 e 6.19 apresentam resultados de equilíbrio líquido-vapor para dois sistemas entre clorofórmio e etanol. Para o sistema isobárico mostrado na Figura 6.18, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 2,8% para a GC-PC-SAFT, 1,2% para a UNIFAC (Do) e 1,4% para a PSRK. Já para o sistema apresentado na Figura 6.19, os AARD% no cálculo da pressão foram de 1,9% para a GC-PC-SAFT, 1,2% para a UNIFAC (Do) e 1,9% para a PSRK.



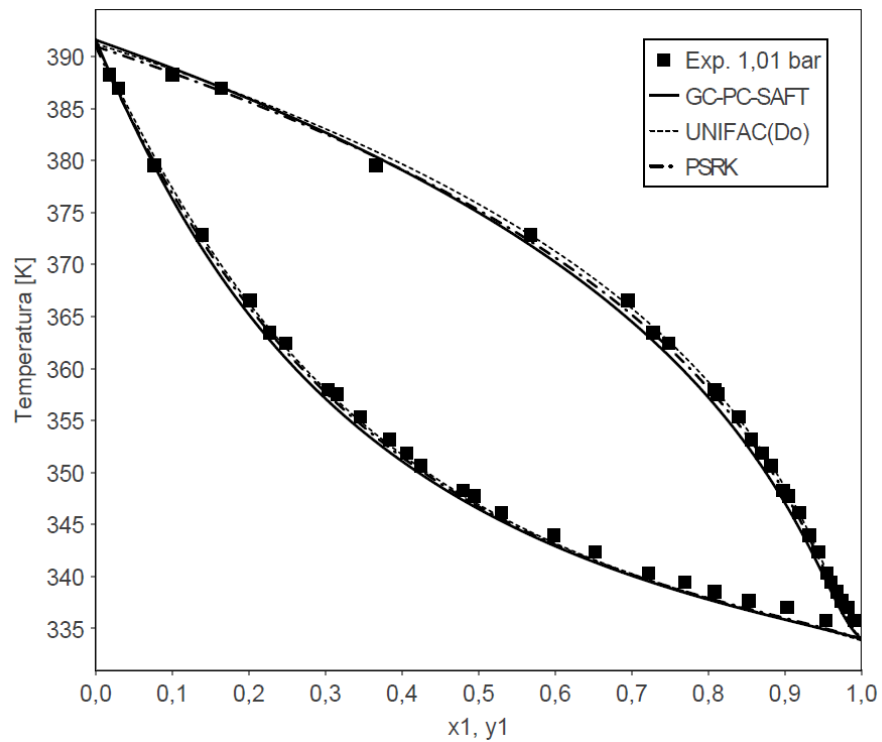
**Figura 6.18:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e etanol para pressão de 1 bar. Dados de ROECK; SCHROEDER (1956).

Similarmente, a Figura 6.20 apresenta resultados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema entre clorofórmio e 1-butanol. Para o sistema isobárico mostrado na Figura 6.20, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 3,0% para a GC-PC-SAFT, 1,7% para a UNIFAC (Do) e 12,0% para a PSRK.

Apesar de os desvios terem sido relativamente baixos, é possível observar que o modelo GC-PC-SAFT foi capaz de prever o comportamento das curvas, porém, nos dois casos, aparece “deslocado” dos dados experimentais. Essa diferença talvez se deva ao fato de os parâmetros para o etanol puro terem sido estimados ainda na primeira etapa deste trabalho através do uso de dados de mistura e dele puro. Conforme discutido, quando se adiciona dados de mistura à estimação dos parâmetros, estes podem não apresentar uma representação tão precisa das propriedades dos componentes quando puros.



**Figura 6.19:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e etanol para temperatura de 328,15 K. Dados de SCATCHARD; RAYMOND (1938).



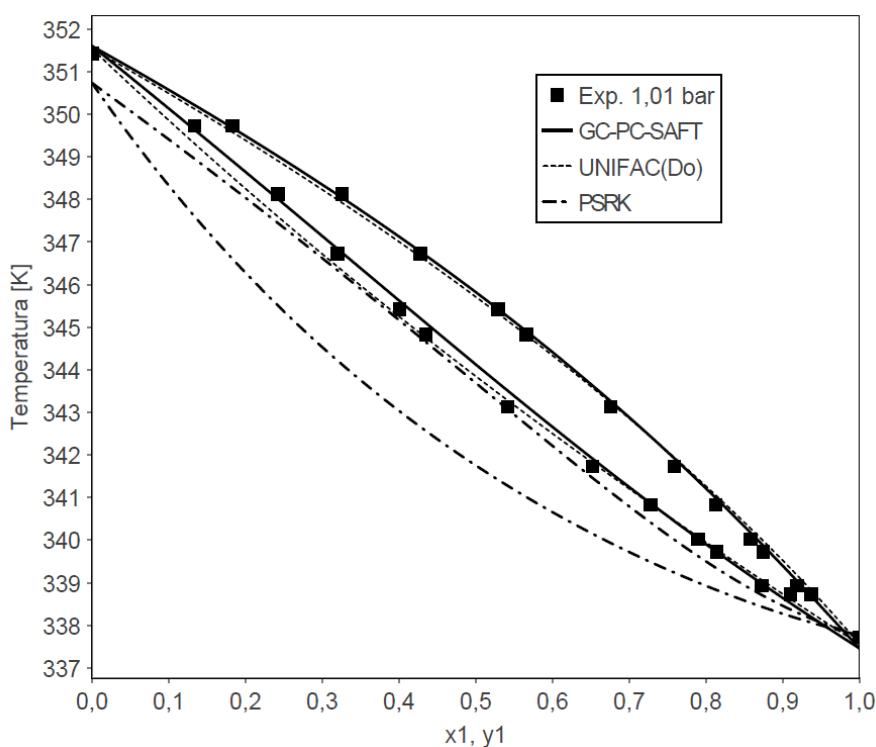
**Figura 6.20:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre clorofórmio (1) e 1-butanol para pressão de 1,01 bar. Dados de RAO; RAO (1962).



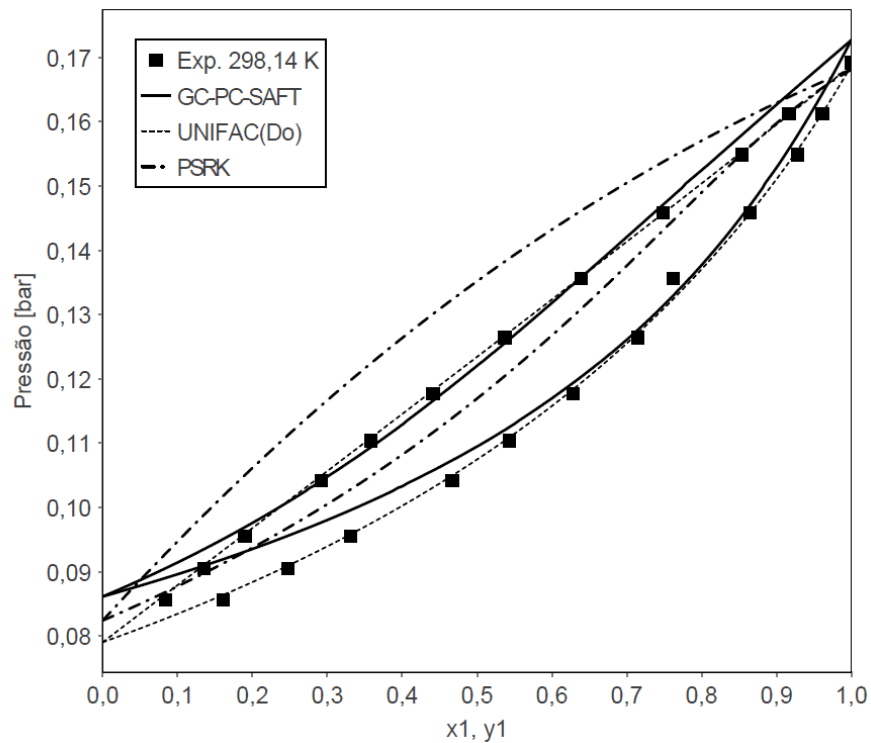
#### 6.2.2.4 Misturas Binárias entre Álcoois

As misturas binárias entre álcoois também foram estudadas neste trabalho. Diferente da acetona e do clorofórmio, as moléculas de álcool se auto-associam, já que apresentam ligações de hidrogênio. Alguns exemplos desses sistemas são mostrados nas Figuras 6.21 a 6.29, os quais apresentam previsões de GC-PC-SAFT (com os parâmetros estimados nesse trabalho), PSRK e UNIFAC (Do) para equilíbrio líquido-vapor.

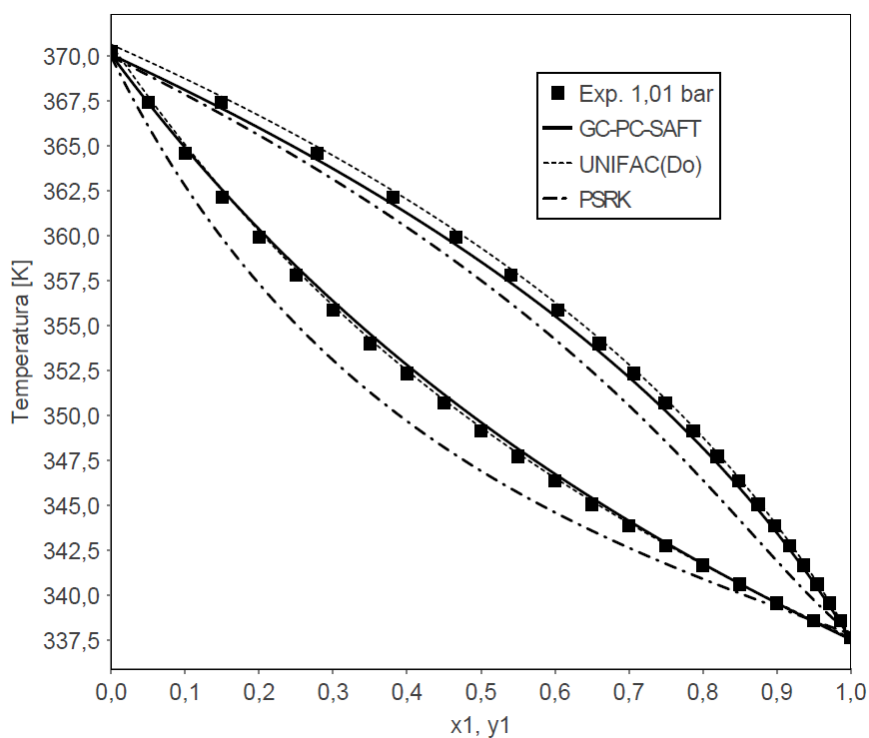
Nas Figuras 6.21 e 6.22 são apresentados resultados de equilíbrio líquido-vapor para misturas entre metanol e etanol. Para o sistema isobárico da Figura 6.21, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 0,5% para a GC-PC-SAFT, 0,7% para a UNIFAC (Do) e 5,9% para a PSRK. Analogamente, para o sistema isotérmico da Figura 6.22, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,4% para a GC-PC-SAFT, 0,7% para a UNIFAC (Do) e 7,4% para a PSRK. É possível observar que o aparente desvio da GC-PC-SAFT nas previsões dos componentes puros (extremidades da curva) pode ser facilmente explicada pelos baixos valores de pressão em que o sistema foi estudado, não sendo resultados significativos quantitativamente.



**Figura 6.21:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e etanol para pressão de 1,01 bar. Dados de AMER; PAXTON (1956).



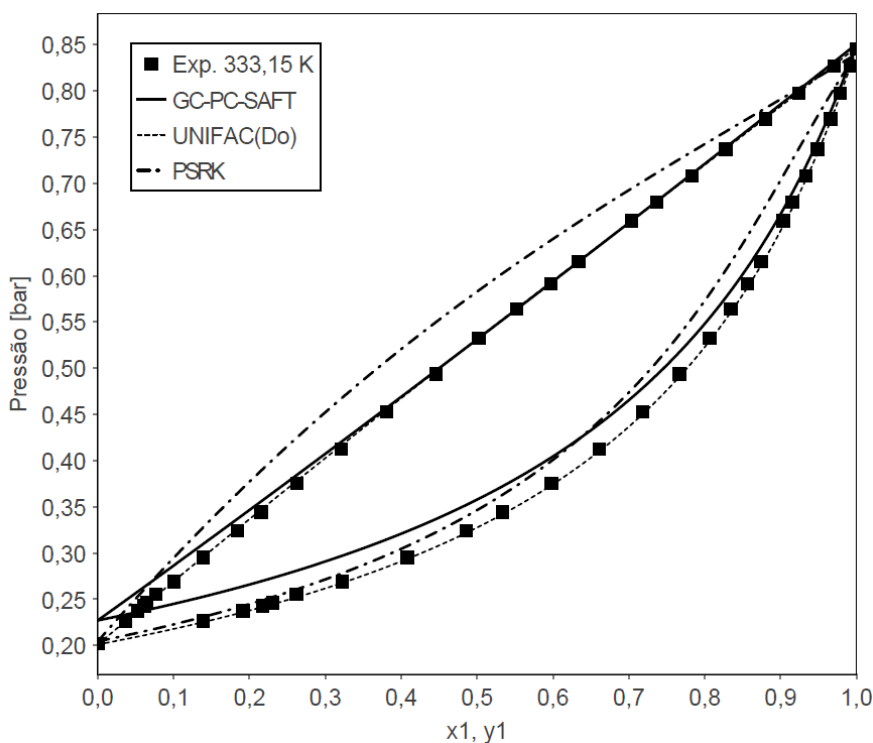
**Figura 6.22:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e etanol para temperatura de 298,14 K. Dados de HALL; MASH; PEMBERTON (1979).



**Figura 6.23:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-propanol para pressão de 1,01 bar. Dados de KOJIMA et al. (1968).

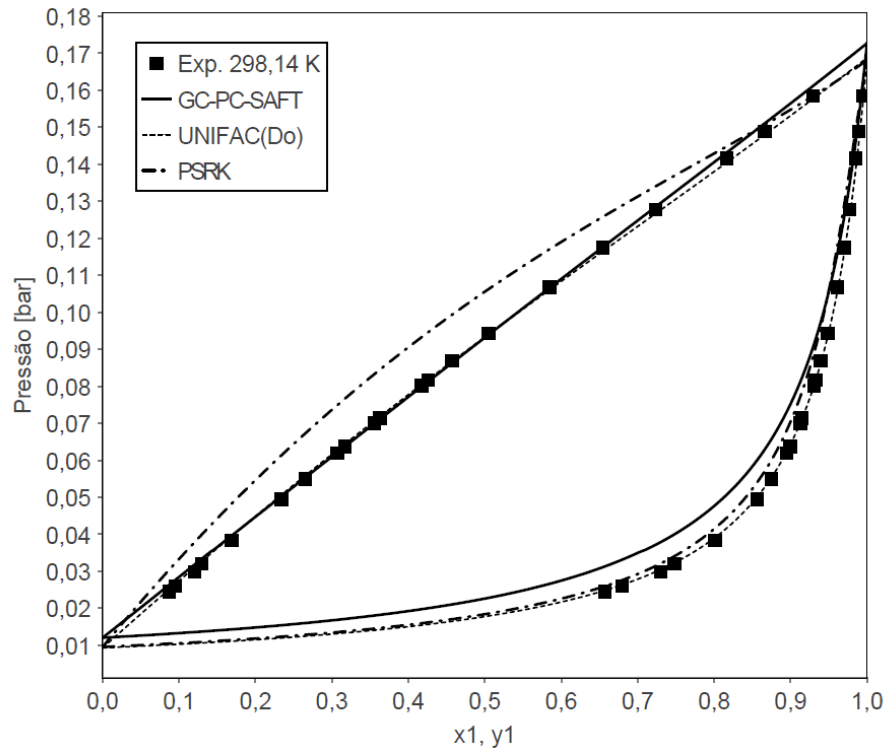
As Figuras 6.23 e 6.24 apresentam os resultados de equilíbrio líquido-vapor para misturas

entre metanol e 1-propanol. Para o sistema isobárico da Figura 6.23, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 0,9% para a GC-PC-SAFT, 1,2% para a UNIFAC (Do) e 9,2% para a PSRK. Para o sistema isotérmico da Figura 6.24, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 3,1% para a GC-PC-SAFT, 0,3% para a UNIFAC (Do) e 7,1% para a PSRK.

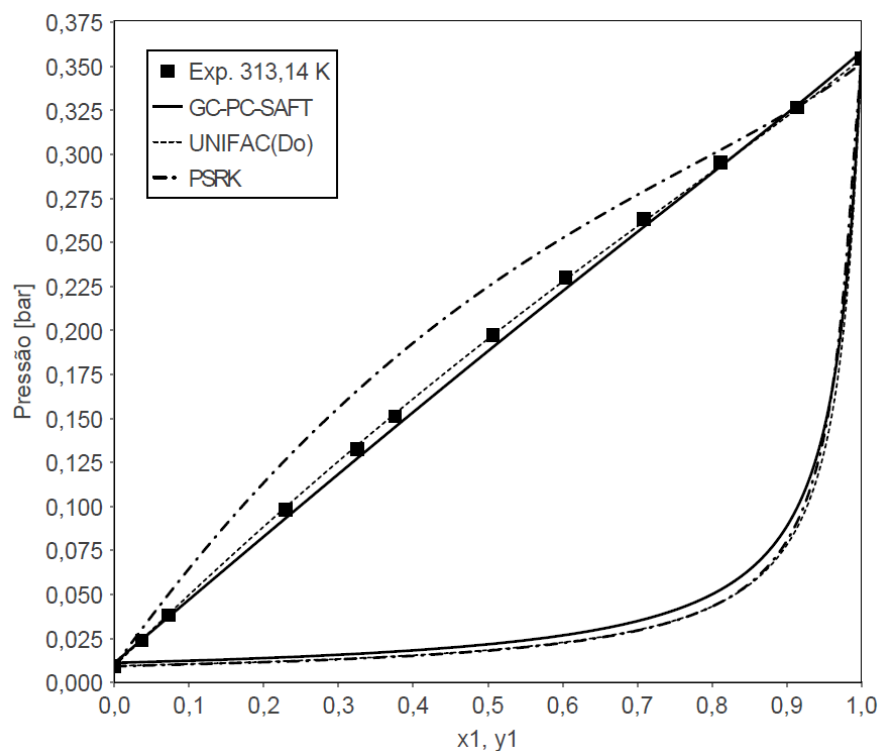


**Figura 6.24:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-propanol para temperatura de 333,15 K. Dados de BERRO; DEYRIEUX; PÉNELOUX (1975).

A Figura 6.25 mostra os resultados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura entre metanol e 1-butanol. Para este sistema, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 1,8% para a GC-PC-SAFT, 1,2% para a UNIFAC (Do) e 15,9% para a PSRK. Para o sistema isotérmico entre metanol e 1-pentanol mostrado na Figura 6.26, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 4,0% para a GC-PC-SAFT, 1,0% para a UNIFAC (Do) e 14,1% para a PSRK.

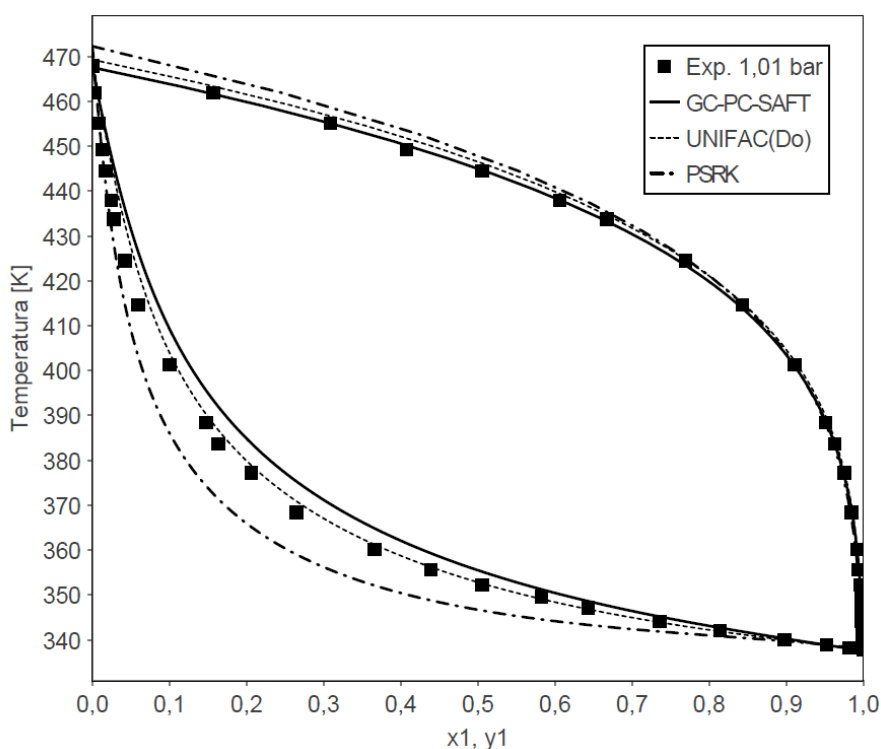


**Figura 6.25:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-butanol para temperatura de 298,14 K. Dados de POLAK et al. (1970).



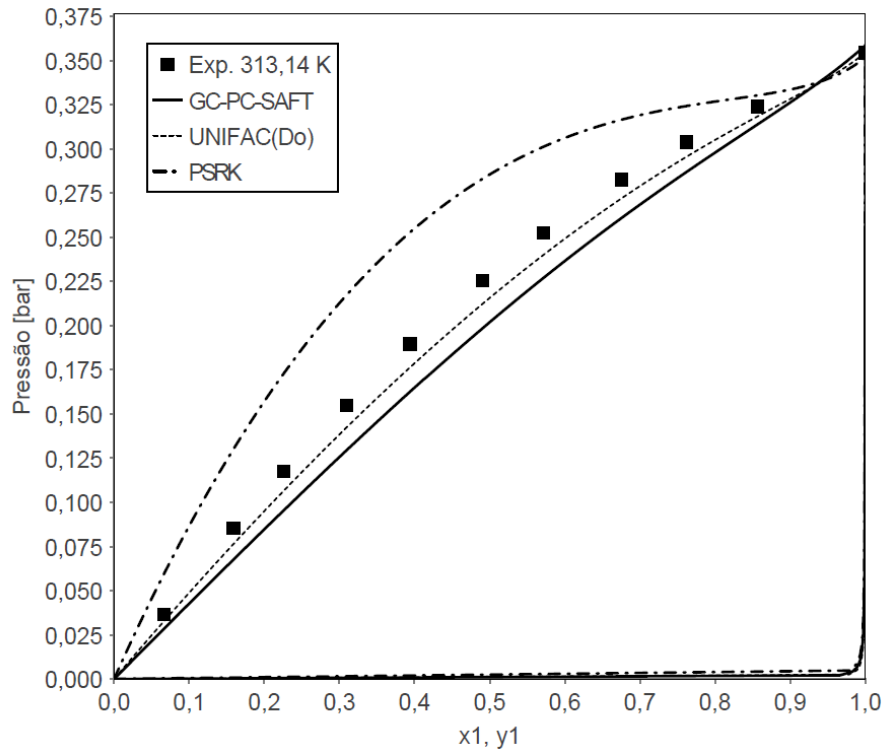
**Figura 6.26:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-pentanol para temperatura de 313,14 K; Dados de BARTON; BHETHANABOTLA; CAMPBELL (1996).

Na Figura 6.27 são mostrados os resultados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura entre metanol e 1-octanol. Para este sistema, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 12,3% para a GC-PC-SAFT, 7,3% para a UNIFAC (Do) e 19,1% para a PSRK. Esses desvios tem sido os mais significativos de modo geral até o momento, já que se trata de um sistema a um intervalo grande de temperatura (aproximadamente 130 K). No entanto, é interessante observar que o modelo GC-PC-SAFT apresentou uma boa estimativa das propriedades dos componentes puros.

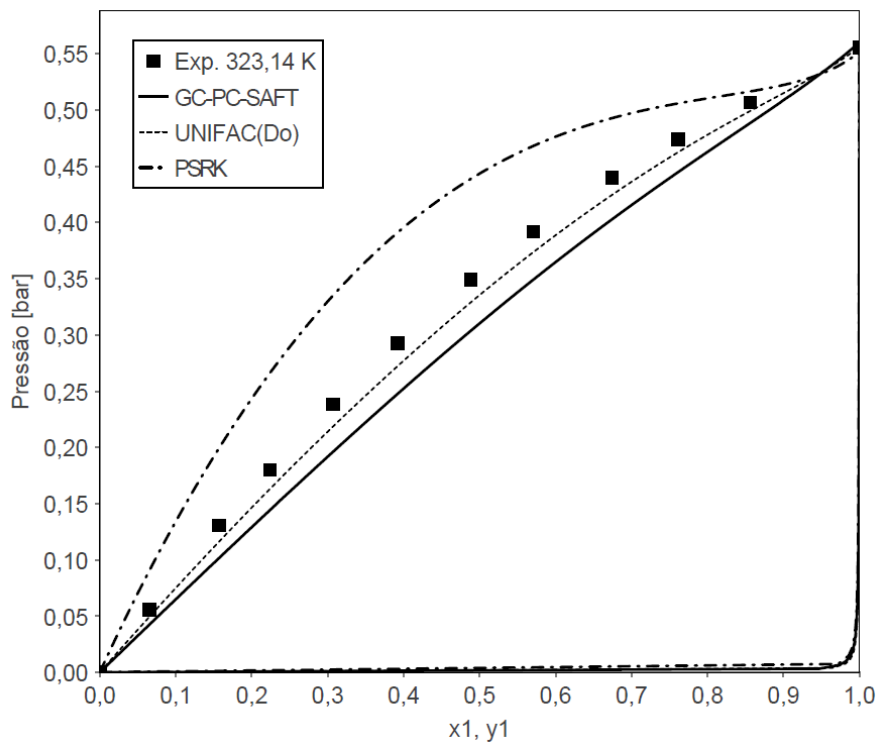


**Figura 6.27:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-octanol para pressão de 1,01 bar. Dados de ARCE et al. (1995).

Nas Figura 6.28 e 6.29 podem-se observar os resultados de equilíbrio líquido-vapor para duas misturas entre metanol e 1-decanol. Para o sistema da Figura 6.28, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 12,0% para a GC-PC-SAFT, 5,9% para a UNIFAC (Do) e 27,4% para a PSRK. Similarmente, para o sistema da Figura 6.29, os resultados apresentaram AARD% no cálculo da pressão de 16,7% para a GC-PC-SAFT, 9,5% para a UNIFAC (Do) e 27,3% para a PSRK. Apesar dos maiores desvios até então, vale lembrar que o 1-decanol é modelado por contribuição de grupos e apresentou desvio de quase 6% na predição de sua pressão de vapor, conforme apresentado na Tabela 5.4.



**Figura 6.28:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-decanol para temperatura de 313,14 K. Dados de SINGH; BENSON (1968).

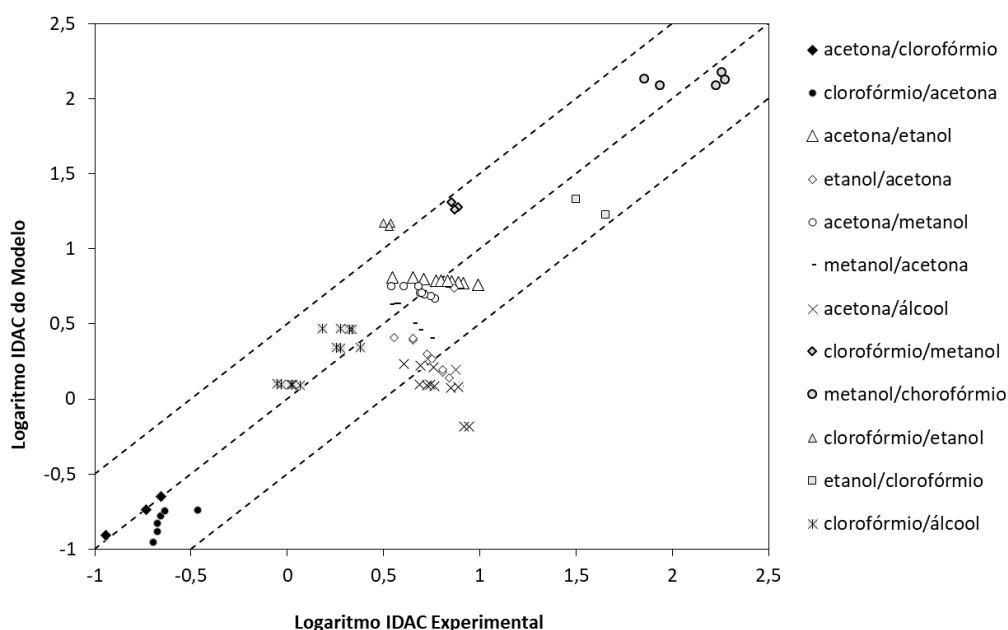


**Figura 6.29:** Cálculo do equilíbrio líquido-vapor entre metanol (1) e 1-decanol para temperatura de 323,14 K. Dados de SINGH; BENSON (1968).

### 6.2.3 Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita

Nesta seção, o coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) de 111 sistemas binários de acetona, clorofórmio e álcool foi calculado usando o método proposto sem parâmetro de interação binária. Para a maioria das misturas, o maior grau de não-idealidade é a diluição infinita, quando cada molécula de soluto é completamente cercada por solvente. Todos os dados experimentais utilizados estão disponíveis em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (GERBER; SOARES, 2013).

A Figura 6.30 apresenta os resultados do IDAC para todos os sistemas estudados nesta etapa do trabalho. Os desvios absolutos médios obtidos com GC-PC-SAFT foram de 0,0132 para sistemas acetona/clorofórmio e de 0,192 para sistemas de clorofórmio/acetona. Para sistemas entre acetona e álcoois, o AAD foi de 0,114 para sistemas acetona/etanol, 0,449 para sistemas etanol/acetona, 0,077 para sistemas acetona/metanol, 0,159 para sistemas metanol/acetona e 0,70 para sistemas acetona/álcool (moléculas de álcool com mais de três carbonos). Para misturas entre clorofórmio e álcoois, o AAD foi 0,416 para sistemas clorofórmio/metanol, 0,159 para sistemas metanol/clorofórmio, 0,642 para sistemas clorofórmio/etanol, 0,302 para sistemas etanol/clorofórmio e 0,112 para sistemas clorofórmio/álcool.



**Figura 6.30:** Logaritmo do IDAC experimental *versus* logaritmo do IDAC do modelo para 111 pontos experimentais utilizando a GC-PC-SAFT.

Através dos resultados apresentados no Capítulo 6, pode-se perceber que essa nova

alternativa para o tratamento do parâmetro de energia de associação em misturas apresentou um desempenho razoável no cálculo do equilíbrio líquido-vapor e IDAC das misturas estudadas. Esse é um primeiro resultado importante, já que a maioria dessas misturas não é tratada dessa forma pelas equações do tipo SAFT, requerendo o uso de um termo de dipolo adicional e, na maioria das vezes, também o uso de parâmetros de interação binária para uma melhor descrição do comportamento dos sistemas.



## Capítulo 7

### Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

#### 7.1 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade preditiva da equação de estado PC-SAFT com contribuição de grupos na predição das propriedades de misturas entre n-alcenos e 1-álcoois, sem a utilização de parâmetros de interação binária. Isto foi conseguido considerando-se também dados de mistura durante a estimação dos parâmetros do modelo. As capacidades preditivas do modelo para componentes puros e misturas são encorajadoras. Para componentes puros de n-alcenos, os valores percentuais de AARD para pressão de vapor e volume molar do líquido foram menores do que 2,6% para todos os compostos estudados, e para 1-álcoois, a AARD foi de 7,4% para os cálculos de pressão de vapor e 2% para os de volume molar do líquido.

Os resultados da análise de sensibilidade mostraram quais parâmetros precisam ser determinados com maior precisão e quais podem ser considerados constantes. A análise também sugeriu fortemente que os três principais parâmetros da PC-SAFT ( $m$ ,  $\sigma$ , e  $\epsilon/K$ ) foram os mais significativos para as propriedades investigadas. Além disso, concluiu-se que o volume de associação foi o menos sensível e pode ser fixado em 0,02 para todos os 1-álcoois, de forma semelhante a trabalhos anteriores (Albers et al., 2012). Essa consideração reduziu o número de

parâmetros a ser estimados de cinco para quatro.

As predições de equilíbrio líquido-vapor (VLE) mostraram que o conjunto de parâmetros estimados neste trabalho geralmente produz desvios inferiores (5,14%) do que os originais da PC-SAFT (8,07%) e da sPC-SAFT (7,35%) para as misturas estudadas sem parâmetros de interação binária. O melhor desempenho na representação de misturas sem parâmetros de interação binária foi acompanhado por uma performance ligeiramente reduzida para propriedades de compostos puros. As predições para os dados do coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) foram semelhantes aos de outros modelos e um pouco melhores do que aqueles obtidos com a PC-SAFT. Assim, os resultados obtidos neste trabalho indicam que o uso de propriedades de mistura (como IDAC e VLE) na estimação de parâmetros pode ser considerado em trabalhos futuros que pretendam reduzir a necessidade de parâmetros de interação binária. No entanto, a capacidade dos parâmetros estimados considerando-se também dados de mistura ainda precisa ser verificada na predição de líquido-líquido, sólido-líquido e outras propriedades de mistura.

Os resultados obtidos para a estimação direta do parâmetro de energia de associação entre misturas mostraram ser possível a representação do comportamento de diferentes sistemas. Além da aplicação às misturas entre álcoois, as quais apresentam associação cruzada, esse estudo também foi empregado para misturas em que os compostos não se auto associam, como o sistema clorofórmio-acetona. Para este, o uso do parâmetro de energia de associação para representar as interações intermoleculares mostrou ser uma alternativa ao uso de um novo termo de dipolo, comumente empregado, e foi capaz de representar o comportamento dos sistemas de forma razoável, o qual não era possível com a abordagem tradicional empregada pela PC-SAFT, em que ambos eram considerados não-associativos, mesmo quando em mistura. Para todos os sistemas estudados, a maioria dos desvios se manteve abaixo de 5%, indicando que essa alternativa pode servir como base para novos estudos referentes a este tipo de interação molecular.

## 7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Nesse trabalho, como um primeiro estudo de algumas metodologias, foram estimados os parâmetros para apenas alguns componentes e suas misturas. No entanto, existe uma gama de componentes e misturas relevantes para a indústria que merecem ser estudados e avaliados. Sendo assim, dando continuidade a esse estudo, um primeiro passo para trabalhos futuros seria estimar os parâmetros para novos componentes e novas misturas através da metodologia apresentada no

Capítulo 6. Para tanto, são necessários novos dados experimentais de pressão de vapor e volume de líquido para os componentes puros, bem como VLE e IDAC para as misturas a serem estudadas.

## 7.3 Publicações

### Artigo publicado

BENDER, N.; CARDOZO, N. S. M.; SOARES, R. P. Avoiding binary interaction parameters in the GC-PC-SAFT model with a parametrization based in VLE and IDAC data: n-Alkanes and 1-alkanols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 412, p. 9-20, 2016.

## Referências Bibliográficas

AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 2. Prediction of Vapor–Liquid Equilibria for Asymmetric Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 14, p. 3489–3498, 2002.

AICHE. DIPPR, Design Institute for Physical Property Data. 2012.

ALBERS, K.; HEILIG, M.; SADOWSKI, G. Reducing the amount of PCP-SAFT fitting parameters. 2. Associating components. **Fluid Phase Equilibria**, v. 326, p. 31–44, 2012.

AMER, H. H.; PAXTON, R. R. Vapor-Liquid Equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 48, p. 142–146, 1956.

APACHE COMMONS. **Commons Math**. Disponível em: <<https://commons.apache.org/proper/commons-math/javadocs/api-3.0/index.html>>. Acesso em: 31 mar. 2016.

APELBLAT, A.; TAMIR, A.; WAGNER, M. Thermodynamics of acetone-chloroform mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 4, n. 3–4, p. 229–255, 1980.

ARCE, A. et al. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Methanol + 1-Octanol and Ethanol + 1-Octanol Mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 40, n. 4, p. 1011–1014, 1995.

AVLUND, A. S.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L. Application of simplified PC-SAFT to glycol ethers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 1, p. 547–

555, 2012.

BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square - Well Potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 8, p. 2856–2861, 1967.

BARTON, D. P.; BHETHANABOTLA, V. R.; CAMPBELL, S. W. Total vapor pressure measurements for heptane + 1-pentanol, + 2-pentanol, + 3-pentanol, + 2-methyl-1-butanol, + 2-methyl-2-butanol, + 3-methyl-1-butanol, and + 3-methyl-2-butanol at 313.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, n. 5, p. 1138–1140, 1996.

BENDER, N. PC-SAFT com associação: implementação e análise do seu desempenho no estudo do equilíbrio de fases em sistemas complexos. **Dissertação de Mestrado**, p. 99, 2011.

BERRO, C.; DEYRIEUX, R.; PÉNELOUX, A. Un ébulliomètre pour la détermination rapide et précise des équilibres liquide-vapeur des solutions. Le binaire méthanol-1 propanol à 60,02 °C. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 72, p. 1118–1123, 1975.

BERRO, C.; PÉNELOUX, A. Excess Gibbs energies and excess volumes of 1-butanol-n-heptane and 2-methyl-1-propanol-n-heptane binary systems. **J. Chem. Eng. Data**, v. 29, n. 2, p. 206–210, 1984.

BOUDOURIS, D.; CONSTANTINO, L.; PANAYIOTOU, C. A Group Contribution Estimation of the Thermodynamic Properties of Polymers. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 36, n. 9, p. 3968–3973, 1997.

BOUKOUVALAS, C. et al. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and t-mPR equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 92, p. 75–106, 1994.

C. JUDSON KING. **Separation Processes**. 2nd. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

CAMPBELL, A. N.; KARTZMARK, E. M. The energy of hydrogen bonding in the system: acetone-chloroform. **Can. J. Chem.**, v. 38, p. 652–655, 1960.

CAMPBELL, A. N.; MUSBAL, G. M. Vapor pressures and vapor-liquid equilibria in the systems: (1) acetone - chloroform, (2) acetone - carbon tetrachloride, (3) benzene - carbon

tetrachloride. **canadian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 3173, 1970.

CAMPBELL, S. W.; WILSAK, R. A.; THODOS, G. (Vapor + liquid) equilibrium behavior of (n-pentane + ethanol) at 372.7, 397.7, and 422.6 K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 19, n. 5, p. 449–460, 1987.

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

CHAPMAN, W. G. et al. New reference equation of state for associating liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, 1990.

CHAPMAN, W. G.; JACKSON, G.; GUBBINS, K. E. Phase equilibria of associating fluids of spherical and chain molecules. **International Journal of Thermophysics**, v. 9, n. 5, p. 769–779, 1988.

CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A. Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 81, n. 10, p. 1048–1052, 1977.

CONIGLIO, L.; RAUZY, E.; BERRO, C. Representation and prediction of thermophysical properties of heavy hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 87, n. 1, p. 53–88, 1993.

CONIGLIO, L.; TRASSY, L.; RAUZY, E. Estimation of Thermophysical Properties of Heavy Hydrocarbons through a Group Contribution based Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 5037, 2000.

CONSTANTINO, L.; GANI, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, 1994.

COTTERMAN, R. L.; SCHWARZ, B. J.; PRAUSNITZ, J. M. Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities. Part 1: Pure fluids containing small or large molecules. **AIChE Journal**, v. 32, n. 11, p. 1787–1798, 1986.

COUTSIKOS, P.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Capabilities and limitations of the Wong-Sandler mixing rules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 108, n. 1–2, p. 59–78, 1995.

DAHL, S.; FREDENSLUND, Å.; RASMUSSEN, P. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 8, p. 1936–1945, 1991.

DAHL, S.; MICHELSEN, M. L. High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state. **AIChE Journal**, v. 36, n. 12, p. 1829–1836, 1990.

DEÁK, A.; VICTOROV, A. I.; DE LOOS, T. W. High pressure VLE in alkanol + alkane mixtures. Experimental results for n-butane + ethanol, +1-propanol, +1-butanol systems and calculations with three EOS methods. **Fluid Phase Equilibria**, v. 107, n. 2, p. 277–301, 1995.

DESIRAJU, G. R. The C - H---O Hydrogen Bond: Structural Implications and Supramolecular Design. **Accounts of Chemical Research**, v. 29, n. 95, p. 441–449, 1996.

DUROV, V. A.; SHILOV, I. Y. Molecular structure and physicochemical properties of acetone-chloroform mixtures. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 92, n. 19, p. 3559–3563, 1996.

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**, v. 41, n. 5, p. 953–962, 2002.

ELLIOTT, J. R.; NATARAJAN, R. N. Extension of the Elliott-Suresh-Donohue Equation of State to Polymer Solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 5, p. 1043–1050, 2002.

ELVASSORE, N.; BERTUCCO, A.; FERMEGLIA, M. Phase-Equilibria Calculation by Group-Contribution Perturbed-Hard-Sphere-Chain Equation of State. **AIChE Journal**, v. 48, n. 2, p. 359–368, 2002.

EMAMI, F. S. et al. Group Contribution Prediction of Vapor Pressure with Statistical Associating Fluid Theory, Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, and Elliott - Suresh - Donohue Equations of State. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 47, n. 21, p. 8401–8411, 2008.

FISCHER, K.; GMEHLING, J. Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. **Fluid Phase Equilibria**, v. 121, n. 1–2, p. 185–206, 1996.

FISCHER, K.; PARK, S. J.; GMEHLING, J. No Title. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 2, p. 135–148, 1996.

FLÔRES, G. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. DE P. Inclusão De Um Termo De Dispersão No Modelo F–Sac Dissertação. p. 1–126, 2016.

FORDYCE, C. R.; SIMONSEN, D. R. Cellulose Ester Solutions. Evaporation in Binary Solvent Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 104–111, 1949.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

FRESHWATER, D. C.; PIKE, K. A. Vapor-Liquid Equilibrium Data For Systems Of Acetone-Methanol-Isopropanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 12, n. 2, p. 179–183, 1967.

FU, Y.-H.; SANDLER, S. I. A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 5, p. 1897–1909, 1995.

GALIVEL-SOLASTTOUK, F.; LAUGIER, S.; RICHON, D. Vapor-liquid equilibrium data for the propane-methanol and propane-methanol-carbon dioxide system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 28, n. 1, p. 73–85, 1986.

GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.

GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013.

GHONASGI, D.; CHAPMAN, W. G. Competition between intermolecular and intramolecular association in flexible hard chain molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 102, n. 6, p. 2585–2592, 1995.



---

GIL-VILLEGAS, A. et al. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 10, p. 4168, 1997.

GÓRAL, M. et al. Recommended vapor-liquid equilibrium data. Part 1: Binary n-alkanol-n-alkane systems. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 31, n. 3, p. 701–748, 2002.

GOUTEV, N.; MATSUURA, H. Hydrogen bonding in chloroform solutions of ethylenedioxy ethers. Spectroscopic evidence of bifurcated hydrogen bonds. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 19, p. 4741–4748, 2001.

GRACIA, M. et al. Vapour pressures of (butan-1-ol + hexane) at temperatures between 283.16 K and 323.18 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 24, n. 8, p. 463–471, 1992.

GRANDJEAN, L.; DE HEMPTINNE, J. C.; LUGO, R. Application of GC-PPC-SAFT EoS to ammonia and its mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 367, p. 159–172, 2014.

GRENNER, A. et al. Modeling phase equilibria of alkanols with the simplified PC-SAFT equation of state and generalized pure compound parameters. v. 258, p. 83–94, 2007a.

GRENNER, A. et al. Application of PC-SAFT to glycol containing systems - PC-SAFT towards a predictive approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1–2, p. 248–257, 2007b.

GROS, H. P.; BOTTINI, S.; BRIGNOLE, E. A. A group contribution equation of state for associating mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, p. 537–544, mar. 1996.

GROSS, J. et al. Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 6, p. 1266–1274, 2003.

GROSS, J. An equation-of-state contribution for polar components: Quadrupolar molecules. **AIChE Journal**, v. 51, n. 9, p. 2556–2568, 2005.

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

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 5510–5515, 2002a.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 1084–1093, 2002b.

GROSS, J.; VRABEC, J. An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules. **AIChE Journal**, v. 52, n. 3, p. 1194–1204, 2006.

GULTEKIN, N. Vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems composed of acetone, 2-propanol, and 1-propanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 34, n. 2, p. 168–171, 1989.

H. S. ELBRO, A. FREDENSLUND, P. R. A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions. **Macromolecules**, v. 23, n. 21, p. 4707–4714, 1990.

HALL, D. J.; MASH, C. J.; PEMBERTON, R. C. **Vapor Liquid Equilibria for the Systems Water-Methanol, Water-ethanol, Methanol-Ethanol, and Water-Methanol-Ethanol at 298.15 K.** [s.l: s.n.].

HENDRIKS, E. et al. Industrial requirements for thermodynamics and transport properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 22, p. 11131–11141, 2010.

HIGH, M. S.; DANNER, R. P. A Group Contribution Equation of State for Polymer Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 53, p. 323–330, 1989.

HIGH, M. S.; DANNER, R. P. Application of the Group Contribution Lattice-Fluid EoS for Polymer Solution. **AIChE Journal**, v. 36, p. 1625–1632, 1990.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, n. 2–3, p. 251–265, 1991.

HOPKINS, J. A.; BHETHANABOTLA, V. R.; CAMPBELL, S. W. Total Pressure Measurements for Chloroform + Acetone + Toluene at 303.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 39, n. 3, p. 488–492, 1994.

---

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, n. 11, p. 2284–2294, 1990.

HUMPHREY, J. L.; WINKLE, M. VAN. Vapor-liquid equilibria at 60°C for n-hexane-alkyl amines and 1-hexene-alkyl amines. **Chem. Eng. Data**, v. 12, p. 526–531, 1967.

K. KNUDSEN, E. STENBY, A. F. A comprehensive comparison of mixing rules for calculation of phase equilibria in complex systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 82, p. 361–368, 1993.

KALOSPIROS, N. S. et al. Analysis of zero-reference-pressure EoS/GE models. **AIChE Journal**, v. 41, n. 4, p. 928–937, 1995.

KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Polymer Solutions Using an Equation Of State/Excess Gibbs Free Energy Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, n. 6, p. 2117–2124, 1995.

KAMATH, G.; GEORGIEV, G.; POTOFF, J. J. Molecular Modeling of Phase Behavior and Microstructure of Acetone-Chloroform-Methanol Binary Mixtures. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 41, p. 19463–19473, 2005.

KANG, C. H.; SANDLER, S. I. Phase behavior of aqueous two-polymer systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 38, n. 3, p. 245–272, 1987.

KARAKATSANI, E. K.; ECONOMOU, I. G. Perturbed chain-statistical associating fluid theory extended to dipolar and quadrupolar molecular fluids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 9252–9261, 2006.

KARAKATSANI, E. K.; SPYRIOUNI, T.; ECONOMOU, I. G. Extended statistical associating fluid theory (SAFT) equations of state for dipolar fluids. **AIChE Journal**, v. 51, n. 8, p. 2328–2342, 2005.

KIREEV, V. A.; SITNIKOV, I. P. Bestimmung des Druckes und der Zusammensetzung des Dampfes und der Verdampfungswärme von Methanol-Chloroform-Mischungen und freie Energie und Entropie bei der ihre Bildungen. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 15, p. 492–499, 1941.

KLAMT, A. et al. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 26, p. 5074–5085, 1998.

KLEINER, M.; GROSS, J. An Equation of State Contribution for Polar Components: Polarizable Dipoles. **AIChE Journal**, v. 52, n. 5, p. 1951–1961, 2006.

KLEINER, M.; SADOWSKI, G. Modeling of polar systems using PCP-SAFT: An approach to account for induced-association interactions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 43, p. 15544–15553, 2007.

KOJIMA, K. et al. Determination of Vapor-Liquid Equilibrium from Boiling Point Curve. **Chem. Eng., Japan**, v. 32, n. 2, p. 149–153, 1968.

KOJIMA, K. et al. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Chloroform + Benzene and the Three Constituent Binary Systems. **J. Chem. Eng. Data**, v. 36, n. 3, p. 343–345, 1991.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. Application of the van der Waals equation of state to polymers: I. Correlation. **Fluid Phase Equilib.**, v. 96, p. 65–92, 1994.

KOUSKOUMVEKAKI, I. A. et al. Application of the perturbed chain SAFT equation of state to complex polymer systems using simplified mixing rules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, n. 1, p. 71–78, 2004.

LEE, L. L.; SCHELLER, W. A. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the systems heptane-1-propanol at 75°C and decane-1-butanol at 100°C. **J. Chem. Eng. Data**, v. 12, n. 4, p. 497–499, 1967.

LEE, M. J.; HU, C. H. Isothermal vapor-liquid equilibria for mixtures of ethanol, acetone, and diisopropyl ether. **Fluid Phase Equilibria**, v. 109, n. 1, p. 83–98, 1995.

LEONHARD, K.; VEVERKA, J.; LUCAS, K. A comparison of mixing rules for the combination of COSMO-RS and the Peng-Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 275, n. 2, p. 105–115, 2009.

LEU, A. et al. The Equilibrium Phase Properties of the Propane-Methanol and n-Butane-Methanol Binary Systems. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 70, n. 2, p. 330–

334, 1992.

LIANG, X. et al. Prediction of the vapor-liquid equilibria and speed of sound in binary systems of 1-alkanols and n-alkanes with the simplified PC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 222–232, 2013.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.

LORA, M.; RINDFLEISCH, F.; MCHUGH, M. A. Influence of the alkyl tail on the solubility of poly(alkyl acrylates) in ethylene and CO<sub>2</sub> at high pressures: Experiments and modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 10, p. 1979–1991, 1999.

LUYBEN, W. L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 50, p. 1–7, 2013.

LYMPERIADIS, A. et al. A group contribution method for associating chain molecules based on the statistical associating fluid theory (SAFT-gamma). **The Journal of chemical physics**, v. 127, n. 23, p. 234903, 2007.

MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermophysical properties of n-Alkanes from C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> and their prediction for higher ones. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, n. C, p. 119–140, 1990.

MAVROVOUNOTIS, M. L. Estimation of properties from conjugate forms of molecular structures: the ABC approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 9, p. 1943–1953, 1990.

MEZZOMO, H. **DESTILAÇÃO EXTRATIVA DE ETANOL UTILIZANDO GLICEROL - MODELAGEM TERMODINÂMICA, OTIMIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE UMA CONFIGURAÇÃO ÓTIMA.** [s.l: s.n.].

MICHALSKI, H. et al. Determination of vapor-liquid equilibrium for the system acetone - n-butanol. **Zesz. Nauk. Politech. Lodz. Chem.**, v. 10, p. 73–84, 1961.

MICHELSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. **Fluid**

**Phase Equilibria**, v. 60, n. 1–2, p. 213–219, 1990.

MIKOSCH, T.; RESNICK, S.; ROBINSON, S. **Numerical Optimization**. [s.l: s.n.].

MOURAH, M. et al. Modelling LLE and VLE of methanol+n-alkane series using GC-PC-SAFT with a group contribution kij. **Fluid Phase Equilibria**, v. 298, n. 1, p. 154–168, 2010.

MÜLLER, E. A.; GUBBINS, K. E. Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 10, p. 2193–2211, 2001.

NAGATA, I. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Chloroform-Methanol-Ethyl Acetate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 7, n. 3, p. 367–373, 1962.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for fuction minimization. **The Computer Journal**, v. 7, p. 308–313, 1965.

NGUYEN, T.-B. . et al. GC-PPC-SAFT Equation of Sate for VLE and LLE of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds. Sensitivity Analysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, n. 21, p. 7014–7029, 2013.

NGUYEN, T. B. et al. Improving GC-PPC-SAFT equation of state for LLE of hydrocarbons and oxygenated compounds with water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 372, p. 113–125, 2014.

NGUYEN THI, T. X. et al. Application of group contribution SAFT equation of state (GC-SAFT) to model phase behaviour of light and heavy esters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, n. 2, p. 254–261, 2005.

NGUYENHUYNH, D. et al. Application of GC-SAFT EOS to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 254, n. 1–2, p. 60–66, 2007.

NGUYENHUYNH, D. et al. Application of GC-SAFT EOS to polar systems using a segment approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 264, n. 1–2, p. 62–75, 2008a.

NGUYENHUYNH, D. et al. Predicting VLE of heavy esters and their mixtures using GC-SAFT. **Fluid Phase Equilibria**, v. 264, n. 1–2, p. 184–200, 2008b.

---

NGUYENHUYNH, D. et al. Simultaneous liquid-liquid and vapour-liquid equilibria predictions of selected oxygenated aromatic molecules in mixtures with alkanes, alcohols, water, using the polar GC-PC-SAFT. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 12, p. 2912–2935, 2014.

ORBAY, H.; SANDLER, S. I. A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 132, n. 1–2, p. 1–14, 1997.

ORBAY, H.; SANDLER, S. I.; WONG, D. S. H. Accurate equation of state predictions at high temperatures and pressures using the existing UNIFAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 85, p. 41–54, maio 1993.

ORBAY, N.; SANDLER, S. I. Vapor-liquid equilibrium of polymer solutions using a cubic equation of state. **AIChE Journal**, v. 40, n. 7, p. 1203–1209, 2004.

PENG, Y. et al. Developing a predictive group-contribution-based SAFT-VR equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 277, n. 2, p. 131–144, 2009.

PLESNAR, Z. et al. Vapour-liquid equilibrium and solid-solid equilibrium in the system formed by octan-1-ol and n-decane: measurement and calculation. **Thermochimica Acta**, v. 150, n. 1, p. 101–109, 1989.

PLESNAR, Z.; GIERYCZ, P.; BYLICKI, A. Vapour-liquid equilibrium and solid-liquid equilibrium in the system formed by 1-octanol and n-octane. **Thermochimica Acta**, v. 128, p. 93–98, 1988.

POLAK, J. et al. Molar excess enthalpies, volumes, and Gibbs free energies of methanol - isomeric butanol systems at 25°C. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 48, p. 496–506, 1970.

POSSANI, L. F. K. Correlação Simultânea de IDAC, VLE e LLE com o Modelo F-SAC. 2014.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. DE. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: [s.n.]. v. 2

PUTNAM, R. et al. Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients Using COSMO-RS. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 15, p. 3635–3641, 2003.

RAAL, J. D.; CODE, RUSSEL, K.; BEST, D. A. Examination of Ethanol-n-Heptane, Methanol-n-Hexane Systems Using New Vapor-Liquid Equilibrium Still. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 17, n. 2, p. 211–216, 1972.

RAHMATI-ROSTAMI, M.; BEHZADI, B.; GHOTBI, C. Thermodynamic modeling of hydrogen sulfide solubility in ionic liquids using modified SAFT-VR and PC-SAFT equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 309, n. 2, p. 179–189, 2011.

RAO, B. V. S.; RAO, C. V. Isopiestic binary vapour liquid equilibria system chloroform (1) - n-butanol (2). **Chem. Eng. Sci.**, v. 17, p. 2–4, 1962.

REAMER, H. H.; SAGE, B. H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Propane-n-Decane System. **J. Chem. Eng. Data**, v. 11, n. 1, p. 17–24, 1966.

REINDERS, W.; MINJER, C. H. DE. Vapour-liquid equilibria in ternary systems. VI. The System Water-Acetone-Chloroform. **Rec. Trav. Chim.**, v. 66, p. 573–604, 1947.

RICE, P.; EL-NIKHELI, A. Isothermal vapour-liquid equilibrium data for the systems n-pentane with n-hexane, n-octane and n-decane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 107, n. 2, p. 257–267, 1995.

ROECK, H.; SCHROEDER, W. Beitrag zur Kenntnis des Konzentrationsverlaufs thermodynamischer Mischungsfunctionen. **Z. Phys. Chem.**, v. 9, p. 277–284, 1956.

ROZMUS, J.; DE HEMPTINNE, J. C.; MOUGIN, P. Application of GC-PPC-SAFT EoS to amine mixtures with a predictive approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303, n. 1, p. 15–30, 2011.

SAKO, T.; WU, A. H.; PRAUSNITZ, J. M. A Cubic Equation of State for High-pressure Phase Equilibria. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, n. 10, p. 1839–1858, 1989.

SANCHEZ, I.; LACOMBE, R. Statistical thermodynamics of polymer solutions. **Macromolecules**, v. 11, n. 6, p. 1145–1156, 1978.



---

SCATCHARD, G.; RAYMOND, C. L. Vapor-Liquid Equilibrium. II. Chloroform-Ethanol mixtures at 35, 45 and 55°. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 6, p. 1278–1287, 1938.

SCHMELZER, J. et al. Vapor-Liquid Equilibria and Heats of Mixing in n-Alkane-1-Alcohol Systems. I. Vapour-Liquid Systems in 1-Alcohol-Undecane Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 11, n. 2, p. 187–200, 1983.

SEAR, R. P.; JACKSON, G. Thermodynamic perturbation theory for association into chains and rings. **Physical Review E**, v. 50, n. 1, p. 386–394, 1994.

SINGH, J.; BENSON, G. C. Measurement of the vapor pressure of methanol-n-decanol and ethanol-n-decanol mixtures. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, p. 1249–1254, 1968.

SKJOLD-JORGENSEN, S. Gas solubility calculations. II. Application of a new group-contribution equation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 16, p. 317–351, 1984.

SMITH, L. C.; WEBER, J. H. Liquid Phase Enthalpy Values for the Ethane-n-Butane System. **J. Chem. Eng. Data**, v. 9, n. 3, p. 349–351, 1964.

SOARES, R. D. P. The combinatorial term for COSMO-based activity coefficient models. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011.

SOLMS, N. VON; MICHELSEN, M. L.; KONTOGEOORGIS, G. M. Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1098–1105, 2003.

SONG, Y.; LAMBERT, S. M.; PRAUSNITZ, J. M. A perturbed-hard-sphere-chain equation of state for normal fluids and polymers. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, n. 4, p. 1047–1057, 1994.

SOO, C.-B. **Experimental Thermodynamic Measurements of Biofuel-related Associating Compounds and Modeling using the PC-SAFT Equation of State.** [s.l: s.n.].

STAUDT, P. B. et al. A new cubic equation of state for prediction of VLE of polymer solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 295, n. 1, p. 38–45, 2010.

TAMOUZA, S. et al. Group contribution method with SAFT EOS applied to vapor liquid equilibria of various hydrocarbon series. **Fluid Phase Equilibria**, v. 222–223, p. 67–76, 2004.

TAMOUZA, S. et al. Application to binary mixtures of a group contribution SAFT EOS (GC-SAFT). **Fluid Phase Equilibria**, v. 228–229, p. 409–419, 2005.

TENN, F. G.; MISSEN, R. W. A study of the condensation of binary vapors of miscible liquids: Part I: The equilibrium relations. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 41, n. 1, p. 12–14, 1963.

THI, C. LE et al. Modeling Phase Equilibrium of H<sub>2</sub> + n-Alkane and CO<sub>2</sub> + n-Alkane Binary Mixtures Using a Group Contribution Statistical Association Fluid Theory Equation of State (GC-SAFT EOS) with a kij Group Method. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 6803–6810, 2006.

TIHIC, A. et al. A Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 5092–5101, 2008.

TIHIC, A. et al. Application of sPC-SAFT and group contribution sPC-SAFT to polymer systems-Capabilities and limitations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 281, n. 1, p. 70–77, 2009a.

TIHIC, A. et al. Analysis and applications of a group contribution sPC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 281, n. 1, p. 60–69, 2009b.

TWU, C. H. et al. CEOS/AE mixing rules from infinite pressure to zero pressure and then to no reference pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158–160, p. 271–281, 1999.

VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.

VAZ, P. D. et al. Hydrogen-bond dynamics of C-H···O interactions: The chloroform···acetone case. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 30, p. 9010–9017, 2010.

VETERE, A. Rules for predicting vapor -liquid equilibria of amorphous polymer solutions using a modified Flory - Huggins equation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 97, p. 43–52, 1994.

VIJANDE, J. et al. Description of PVT behaviour of hydrofluoroethers using the PC-SAFT

---

EOS. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 4, p. 766, 2004.

VIJANDE, J. et al. Group-contribution method for the molecular parameters of the pc-saft equation of state taking into account the proximity effect. Application to nonassociated compounds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 19, p. 9394–9406, 2010.

VIJANDE, J.; PIÑEIRO, M. M.; LEGIDO, J. L. Group-contribution method with proximity effect for PC-SAFT molecular parameters. 2. application to association parameters: Primary alcohols and amines. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 2, p. 909–919, 2014.

VON SOLMS, N. et al. Investigating models for associating fluids using spectroscopy. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 15, p. 5368–5374, 2006.

VOUTSAS, E. et al. Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 241, n. 1–2, p. 216–228, 2006.

VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 19, p. 6238–6246, 2004.

WEBSTER, B. K. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. Propane-n-alkane systems. n-Butane and n-pentane. **J. Chem. Eng. Data**, v. 15, n. 1, p. 46–52, 1970.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. **AIChE Journal**, v. 46, n. 1, p. 169–196, 2000.

WEIGUO, S. et al. (Vapour + liquid) equilibria of (n-hexane + n-hexadecane), (n-hexane + n-octane), and (n-octane + n-hexadecane). **J. Chem. Thermodynamics**, v. 22, p. 905–914, 1990.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, n. 1–2, 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, n. 1–2, p. 35–47,

1984b.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. **Journal of Statistical Physics**, v. 42, n. 3–4, p. 459–476, 1986a.

WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium Polymerization. **Journal of Statistical Physics**, v. 42, n. 3–4, p. 477–492, 1986b.

WERTHEIM, M. S. Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization. **J. Chem. Phys.**, v. 87, n. 12, p. 7323–7331, 1987.

WILSAK, R. A.; CAMPBELL, S. W.; THODOS, G. Vapor-liquid equilibrium measurements for the n-pentane-methanol-acetone ternary at 372.7 K and their prediction from the constituent binaries. **Fluid Phase Equilibria**, v. 33, n. 1–2, p. 173–190, 1987.

WOLBACH, J. P.; SANDLER, S. I. Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Cross-associating Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, n. 8, p. 2917–2928, 1998.

WOLFF, H.; HÖPFNER, A. The Hydrogen Bonding Association of Methylamine in n-Hexane. **Z. Elektrochem.**, v. 66, p. 149, 1962.

WOLFF, H.; HÖPFNER, A.; HÖPFNER, H. M. Die assoziation von methyl-, Athyl- und n-Propylamin in gesättigten aliphatischen kohlenwasserstoffen. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 68, p. 410–417, 1964.

WOLFF, H.; SHADIAKHY, A. The vapour-pressure behaviour and the association of isomeric propylamines and n-deuteriopropylamines in mixtures with n-hexane. **Fluid Phase Equilib.**, v. 11, n. 3, p. 267–287, 1983.

ZABALOY, M. S. et al. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binaries Isobutane-Ethanol, Isobutane-1-Propanol, and Propane-Ethanol. **J. Chem. Eng. Data**, v. 39, n. 2, p. 214–218, 1994.

ZHONG, C.; MASUOKA, H. A new mixing rule for cubic equations of state and its application to vapor-liquid equilibria of polymer solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 123, n. 1–

2, p. 59–69, 1996.

ZIEBORAK, K.; MACZYNSKA, Z. Układy poliazeotropowe heterogeniczne, III, Układ metanol-węgiel-wodory n-parafinowe pod zmniejszonym ciśnieniem. **Roczniki Chemii**, v. 32, p. 295–302, 1958.

## Anexo I

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

#### I.1 Cálculo da Pressão

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

A pressão do sistema é obtida pela seguinte relação:

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

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

$$Z = 1 + \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (\text{I.2})$$

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

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (I.3)$$

O termo da cadeia tem a seguinte forma:

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i \frac{x_i(m_i-1)}{g_{ii}^{hs}} \eta \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \eta} \quad (I.4)$$

onde

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + 3\zeta_2^3 - \frac{\zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^3} \quad (I.5)$$

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

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

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \sum_{i-1}^{ncomp} \sum_{j-1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 - \pi\rho\bar{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \sum_{i-1}^{ncomp} \sum_{j-1}^{ncomp} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (I.7)$$

onde

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j-0}^6 a_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (I.8)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j-0}^6 b_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (I.9)$$

e

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

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

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

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

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

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

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

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

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

onde  $\epsilon^{A_i B_j}$  e  $\kappa^{A_i B_j}$  são parâmetros do modelo que representam a energia de associação e o volume efetivo de associação entre os sítios  $A_i$  e  $B_j$  por molécula, respectivamente.

## I.2 Cálculo do Coeficiente de fugacidade

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

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

onde o potencial químico residual é dado pela equação:

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

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

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

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



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

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

Para o termo de dispersão:

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

onde

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

$$(\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3})_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\epsilon_{kj}}{kT}\right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (I.23)$$

$$C_{1,xk} = C_2 \zeta_{3,xk} - C_1^2 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\} \quad (I.24)$$

$$I_{1,xk} = \sum_{i=0}^6 \left[ a_i(\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + a_{i,xk} \eta^i \right] \quad (I.25)$$

$$I_{2,xk} = \sum_{i=0}^6 \left[ b_i(\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + b_{i,xk} \eta^i \right] \quad (I.26)$$

$$a_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left( 3 - \frac{4}{\bar{m}} \right) a_{2i} \quad (I.27)$$

$$b_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (\text{I.28})$$

Para a contribuição de associação:

$$\left(\frac{\partial \bar{a}^{assoc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_j \neq k} = \left[\sum_{A_k} \left[\ln X^{A_k} - \frac{X^{A_k}}{2}\right] + \frac{1}{2} M_k\right] + \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left[\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2}\right] (X^{A_i})_{x_k}\right] \quad (\text{I.29})$$

$$(X^{A_i})_{x_k} = -(X^{A_i})^2 N_A \left[\rho \sum_j \sum_{B_k} X^{B_k} \Delta^{A_i B_k} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j (X^{B_j})_{x_k} \Delta^{A_i B_j} + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} (\Delta^{A_i B_j})_{x_k}\right] \quad (\text{I.30})$$

onde

$$(\Delta^{A_i B_j})_{x_k} = \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} (g_{ij})_{x_k} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k}\right) - 1\right] \quad (\text{I.31})$$

$$(g_{ij})_{x_k} = \left(\frac{\pi}{6} \rho N_A\right) \left\{ \frac{m_k (d_k)^3}{(1 - \zeta_3)^2} + 3 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left[ \frac{m_k (d_k)^2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{2m_k (d_k)^3 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^3} \right] + 2 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left[ \frac{2m_k (d_k)^2 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{3m_k (d_k)^3 \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^4} \right] \right\} \quad (\text{I.32})$$

## Anexo II

### Predições de Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita usando GC-PC-SAFT (este trabalho) e PC-SAFT (GROSS; SADOWSKI, 2001, 2002a)

Tabela II.1 – Predições de IDAC para misturas binárias entre 1-álcool/n-alcano.

Número de pontos	Mistura Binária	T (K)	AAD	
			GC-PC-SAFT	PC-SAFT
10	methanol/n-hexane	288.2 - 341.3	0.71116	0.78824
11	methanol/n-heptane	288.2 - 333.2	0.54672	0.89537
8	methanol/n-octane	288.2 - 323.2	0.58682	0.86323
5	ethanol/n-pentane	309.7 - 339.2	0.30033	0.09343
21	ethanol/n-hexane	288.2 - 351.6	0.36596	0.18016
25	ethanol/n-heptane	288.2 - 366.8	0.54588	0.19477
11	ethanol/n-octane	288.2 - 333.2	0.53673	0.15053
14	ethanol/n-nonane	296.1 - 355.5	0.88929	0.23213
8	ethanol/n-decane	293.2 - 357.5	0.98661	0.23729
4	n-propanol/n-hexane	301 - 340.1	0.33013	0.89560
3	n-propanol/n-heptane	333.2 - 353.2	0.15853	0.81587
1	n-propanol/n-octane	293.2	0.60713	1.17144
1	n-propanol/n-decane	293.2	0.50782	1.22114
4	n-butanol/n-hexane	301 - 340.3	0.29003	0.49114
2	n-butanol/n-heptane	352.2 - 373.2	0.11712	0.36585
1	n-butanol/n-octane	293.2	0.58153	0.58153
1	n-butanol/n-decane	293.2	0.45009	0.45009
2	n-pentanol/n-nonane	353.2 - 373.2	0.11511	0.82833
3	1-hexanol/n-hexane	293.2 - 333.2	0.77264	0.90360
135			<b>0.49472</b>	<b>0.59788</b>

**Tabela II.2** – Predições de IDAC para misturas binárias entre n-alcano/1-álcool.

Número de pontos	Mistura Binária	T (K)	AAD	
			GC-PC-SAFT	PC-SAFT
3	n-pentane/methanol	298.2 - 313.2	0.61541	1.16522
17	n-pentane/ethanol	298.2 - 354.4	0.41888	0.75633
1	n-pentane/n-propanol	308.2	0.29655	0.29655
3	n-pentane/n-butanol	308.2 - 328.2	0.17621	0.11165
6	n-pentane/n-pentanol	303.5 - 328.2	0.29525	0.21644
6	n-pentane/1-octanol	293.4 - 323.4	0.14778	0.05472
5	n-hexane/methanol	298.2 - 373.2	0.60457	1.23380
12	n-hexane/ethanol	293.2 - 373.2	0.39227	0.89289
1	n-hexane/n-propanol	308.2	0.30719	0.43389
3	n-hexane/n-butanol	308.2 - 328.2	0.25489	0.23442
6	n-hexane/n-pentanol	303.5 - 328.2	0.26280	0.25071
7	n-hexane/1-hexanol	293.2 - 333.2	0.07732	0.03966
5	n-hexane/1-octanol	293.4	0.14897	0.09238
2	n-heptane/methanol	303.2 - 323.4	0.77591	1.54861
15	n-heptane/ethanol	293.5	0.46051	1.08734
3	n-heptane/n-propanol	308.2 - 353.2	0.26458	0.52071
5	n-heptane/n-butanol	308.2 - 373.2	0.29687	0.33489
6	n-heptane/n-pentanol	303.5 - 328.2	0.30751	0.32783
9	n-heptane/1-octanol	293.4 - 323.4	0.17838	0.13278
5	n-octane/methanol	298.2 - 337	0.81776	1.69577
4	n-octane/ethanol	298.2 - 353.7	0.44875	1.24037
2	n-octane/n-propanol	298.2 308.2	0.33642	0.62481
4	n-octane/n-butanol	298.2 - 328.2	0.33357	0.35027
4	n-octane/n-pentanol	308.2 - 328.2	0.30969	0.39312
6	n-octane/1-octanol	293.4 - 323.4	0.16091	0.12943
4	n-nonane/ethanol	301.1 - 355.2	0.55662	1.49501
2	n-nonane/n-pentanol	353.2 - 373.2	0.23173	0.51059
146			<b>0.35101</b>	<b>0.59890</b>

**Tabela II.3** – Predições de IDAC para misturas binárias entre n-alcano/n-alcano.

Número de pontos	Mistura Binária	T (K)	AAD	
			GC-PC-SAFT	PC-SAFT
1	n-butane/n-eicosane	353.15	0.03356	0.07847
1	n-butane/n-docosane	323.15	0.01899	NA
1	n-butane/n-tetracosane	353.15	0.00333	NA
1	n-butane/n-octacosane	353.15	0.00850	NA
1	n-butane/n-dotriacontane	353.15	0.00027	NA
1	n-butane/n-hexatriacontane	353.15	0.00476	NA
2	n-pentane/n-heptane	293.15	0.00401	0.00058
7	n-pentane/n-octane	293.15	0.02308	0.02344
1	n-pentane/n-nonane	333.2	0.02254	0.02651
2	n-pentane/n-decane	333.2	0.03805	0.04063
1	n-pentane/n-dodecane	298.15	0.00557	0.01580
2	n-pentane/n-hexadecane	298.15	0.03254	0.00575
1	n-pentane/n-octadecane	298.15	0.00009	0.02759
2	n-pentane/n-eicosane	353.15	0.01555	0.03663
2	n-pentane/n-docosane	353.15	0.03173	NA
2	n-pentane/n-tetracosane	353.15	0.03630	NA
1	n-pentane/n-octacosane	353.15	0.01318	NA
1	n-pentane/n-dotriacontane	353.15	0.00881	NA
1	n-pentane/n-hexatriacontane	353.15	0.01886	NA
5	n-hexane/n-heptane	293.15	0.00090	0.00093
1	n-hexane/n-octane	333.2	0.00537	0.00064
1	n-hexane/n-nonane	333.2	0.00917	0.00435
2	n-hexane/n-decane	333.2	0.01595	0.01352
2	n-hexane/n-dodecane	298.15	0.01878	0.21693
11	n-hexane/n-hexadecane	298.15	0.02768	0.05158
2	n-hexane/n-octadecane	298.15	0.00870	0.02235
4	n-hexane/n-eicosane	353.15	0.03442	0.02386
4	n-hexane/n-docosane	323.15	0.03321	NA
3	n-hexane/n-tetracosane	353.15	0.02885	NA
3	n-hexane/n-octacosane	353.15	0.01781	NA
2	n-hexane/n-dotriacontane	353.15	0.00870	NA
3	n-hexane/n-hexatriacontane	353.15	0.02506	NA
1	n-heptane/n-dodecane	298.15	0.07391	0.08667

**Tabela II.3 (cont.)** – Predições de IDAC para misturas binárias entre n-alcano/n-alcano.

Número de pontos	Mistura Binária	T (K)	AAD	
			GC-PC-SAFT	PC-SAFT
4	n-heptane/n-hexadecane	298.15	0.03755	0.02601
1	n-heptane/n-octadecane	298.15	0.01878	0.01336
2	n-heptane/n-eicosane	353.15	0.02431	0.05295
1	n-heptane/n-docosane	353.15	0.06542	NA
2	n-heptane/n-tetracosane	353.15	0.03381	NA
1	n-heptane/n-octacosane	353.15	0.01878	NA
1	n-heptane/n-dotriacontane	353.15	0.01378	NA
2	n-heptane/n-hexatriacontane	353.15	0.04132	NA
1	n-octane/n-hexane	298.2	0.08103	0.08233
1	n-octane/n-heptane	298.2	0.04987	0.05096
1	n-octane/n-decane	298.2	0.02402	0.02453
3	n-octane/n-hexadecane	298.15	0.04139	0.03530
1	n-octane/n-eicosane	353.15	0.04015	0.06973
1	n-octane/n-docosane	353.15	0.07594	NA
1	n-octane/n-tetracosane	353.15	0.02481	NA
1	n-octane/n-octacosane	353.15	0.01650	NA
1	n-octane/n-dotriacontane	353.15	0.02200	NA
1	n-octane/n-hexatriacontane	353.15	0.00970	NA
1	n-nonane/n-hexadecane	298.15	0.06086	0.08351
1	n-decane/n-hexadecane	343.15	0.00691	0.01258
1	n-decane/n-eicosane	353.15	0.04848	0.07648
1	n-decane/n-docosane	353.15	0.05436	NA
1	n-decane/n-tetracosane	353.15	0.02147	NA
1	n-decane/n-octacosane	353.15	0.01905	NA
1	n-decane/n-dotriacontane	353.15	0.04081	NA
1	n-decane/n-hexatriacontane	353.15	0.01125	NA
1	n-dodecane/n-hexane	293.15	0.00406	0.02233
1	n-octadecane/n-heptane	298.15	0.02174	0.10886
111			<b>0.02551</b>	<b>0.04307</b>

