

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

**APRIMORAMENTO DA REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS DE
DISPERSÃO NA EQUAÇÃO DE ESTADO COSMO-SAC-PHI**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUCAS PANDOLPHI ZINI

**PORTO ALEGRE, RS
2021**

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

**APRIMORAMENTO DA REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS DE
DISPERSÃO NA EQUAÇÃO DE ESTADO COSMO-SAC-PHI**

LUCAS PANDOLPHI ZINI

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

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientadores:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.
Prof.^a Paula Bettio Staudt, D.Sc.

PORTO ALEGRE, RS
2021

Zini, Lucas Pandolphi

Aprimoramento da representação das forças de dispersão na equação de estado COSMO-SAC-Phi / Lucas Pandolphi Zini. -- 2021.

132 f.

Orientadores: Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc., Prof.^a Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. COSMO-SAC-Phi. 2. Equação de estado. 3. Forças de dispersão. 4. Função alfa. 5. Equilíbrio de fases. I. Soares, Rafael de Pelegrini, orient. II. Staudt, Paula Bettio, orient. III. Título.

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 Dissertação *Aprimoramento da representação das forças de dispersão na equação de estado COSMO-SAC-Phi*, elaborada por Lucas Pandolphi Zini como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

André Rodrigues Muniz, Ph.D.

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa, D.Sc.

Murilo Leite Alcantara, D.Sc.

Reproduzo, em duas frases, os valores que aprendi e as pessoas que conheci.

Toda educação científica que não se inicia com a Matemática é, naturalmente, imperfeita em sua base.

Auguste Comte

A companhia dos sábios, ó Rei, é para mim o mais caro tesouro! O homem só vale pelo que sabe. Saber é poder.

Malba Tahan

Agradecimentos

À minha família, em especial aos meus pais Clóvis e Edite, por todo apoio nesta trajetória acadêmica. Também dedico o trabalho ao meu irmão, Mateus, à minha cunhada, Verônica, e à minha sobrinha, Maria Luiza.

À prof.^a Dr.^a Paula Bettio Staudt e ao Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares, pelo convite para participar do grupo de pesquisa do LVPP, pelo grande incentivo e valorosa orientação, e por compartilharem um pouco do seu extenso conhecimento.

Aos meus queridos amigos e colegas de laboratório, em especial a Anne Belusso e Josiel Froehlich. Vocês fizeram os meus dias muito melhores.

Aos meus amigos: Suyanne Bachmann; Marielen Longhi; Dóroti Schavinski; Carolina Tedesco; e os "Dinos" Ananda Michelin, Danielle Restelatto, Jordana Bortoluz, Leonardo Leidens, Saron de Mello e Vanessa Piroli.

A Leonardo Badotti, o Títi, pela fundamental parceria e apoio para seguir em frente.

À querida cidade de Porto Alegre, que me acolheu e me permitiu conhecer pessoas maravilhosas. "Porto Alegre é demais!"

À CAPES, pela concessão da bolsa, e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por disponibilizar sua estrutura. Ambas possibilitaram a realização deste trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração desta pesquisa.

Resumo

Neste trabalho, a equação de estado COSMO-SAC-Phi foi refinada através da modificação da expressão que descreve a contribuição energética referente às forças de dispersão. A modificação sugerida é inspirada em funções $\alpha(T)$, utilizadas no termo atrativo de equações de estado cúbicas. Regras de consistência termodinâmica são normalmente aplicadas a funções $\alpha(T)$, e a nova expressão obedece a esses requisitos. Foram apresentadas correlações a dados experimentais de pressão de saturação e volume de líquido saturado de trinta e oito compostos representativos utilizando o modelo original (CSP (2019)) e o modificado (CSP (2021)). Os resultados mostraram que a modificação proposta é capaz de melhorar as correlações significativamente, em que os desvios médios obtidos em relação aos dados experimentais foram de 0,96% para a pressão e 0,73% para o volume. Esses valores representam, respectivamente, reduções de 20% e 64% em relação ao modelo original. As massas específicas de compostos puros sob condições supercríticas também foram adequadamente previstas, com desvios de 3,18%, 4,77% e 7,83%, respectivamente, para os modelos CSP (2021), CSP (2019) e SRK. O desempenho da equação CSP (2021) foi avaliado por meio de previsões de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas binárias e, na maioria dos sistemas testados, CSP (2021) foi superior aos modelos CSP (2019), PSRK e SRK com a regra de mistura clássica de van der Waals (SRK+vdW). O modelo CSP (2021) também aprimorou a descrição de ELV em condições extrapoladas de temperatura. Previsões de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de misturas binárias mostraram que a equação CSP (2021) produz resultados similares ao modelo UNIFAC-LLE em temperaturas baixas, além de apresentar um desempenho superior à CSP (2019) em altas temperaturas e pressões. Concluiu-se que a equação de estado CSP (2021) é um modelo com caráter altamente preditivo. Para os sistemas testados, ela é capaz de representar propriedades em altas pressões e descrever forças dispersivas mais apropriadamente que a versão original.

Palavras-chave: 1. COSMO-SAC-Phi. 2. Equação de estado. 3. Forças de dispersão. 4. Função alfa. 5. Equilíbrio de fases.

Abstract

In this work, the COSMO-SAC-Phi equation of state was refined by the modification of the expression that describes the energetic contribution from dispersion effects. This modification was inspired by $\alpha(T)$ -functions used in the attractive term of cubic equations of state. Rules of thermodynamic consistency are commonly applied to $\alpha(T)$ -functions, and the new expression follows such requirements. For thirty-eight representative compounds, correlations of pure compound experimental data of saturation pressure and saturated liquid volume were shown, performed by both previous (CSP (2019)) and modified (CSP (2021)) models. The results reveal that the modification is able to improve the correlations significantly, as the average deviations were 0.96% in pressure and 0.73% in volume. These values represent reductions of 20% and 64% when compared to the previous model, respectively. The values of density of pure compounds under supercritical conditions were also predicted properly, with deviations of 3.18%, 4.77% and 7.83% for CSP (2021), CSP (2019) and SRK, respectively. The performance of CSP (2021) was evaluated by vapor-liquid equilibrium (VLE) predictions of binary mixtures. In general, CSP (2021) was better than CSP (2019), PSRK and SRK with the classical van der Waals mixing rule (SRK+vdW). The description of VLE under extrapolated temperature conditions was also improved by CSP (2021). Liquid-liquid equilibrium (LLE) predictions of binary mixtures showed that CSP (2021) gives similar results to UNIFAC-LLE at low temperatures and exhibits better performance than CSP (2019) at higher temperatures and pressures. It can be concluded that CSP (2021) equation of state has a highly predictive feature. For the systems tested, it represents properties at high pressures, besides being able to describe dispersion forces better than the previous version.

Keywords: 1. COSMO-SAC-Phi. 2. Equation of state. 3. Dispersion forces. 4. Alpha function. 5. Phase equilibrium.

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xix
1 Introdução	1
1.1 Visão geral	1
1.2 Motivação e objetivos	3
1.3 Estrutura do trabalho	5
2 Termodinâmica clássica e modelos do tipo COSMO	7
2.1 Equações de estado	7
2.1.1 Equações de estado cúbicas	8
2.1.2 Função $\alpha(T)$	12
2.1.3 Requisitos de consistência de uma função $\alpha(T)$	15
2.1.4 Outras equações de estado	22
2.2 Equilíbrios de fases	24
2.3 Modelos de energia de Gibbs em excesso	28
2.4 Regras de mistura	35
2.5 Modelos baseados em COSMO	37
2.5.1 A teoria COSMO	37
2.5.2 Modelos de energia de Gibbs em excesso	38
2.5.2.1 COSMO-RS	39
2.5.2.2 COSMO-SAC	42
2.5.2.3 COSMO-vac	49
2.5.2.4 COSMO-SAC-dsp	50
2.5.3 A equação de estado COSMO-SAC-Phi	51
3 O modelo COSMO-SAC-Phi modificado	57
3.1 Estimação dos parâmetros	57
3.2 Por que modificar o modelo?	58
3.3 Desenvolvimento	59
3.3.1 O parâmetro δ_m original	60
3.3.2 Primeira modificação	62
3.3.3 Segunda modificação	65

4 Aplicações	71
4.1 Compostos puros	71
4.1.1 Condições saturadas	71
4.1.2 Vapor superaquecido e condições supercríticas	75
4.2 Equilíbrio líquido-vapor	78
4.3 Equilíbrio líquido-líquido	85
5 Considerações finais	89
5.1 Conclusões	89
5.2 Trabalhos futuros	91
5.3 Produção bibliográfica	91
Referências Bibliográficas	93

Lista de Figuras

Figura 2.1	Resultados para o sistema CO ₂ –argônio a 253,1 K utilizando o modelo de PR, diferentes funções $\alpha(T)$ e a restrição sobre a derivada segunda.	19
Figura 2.2	Resultados para o sistema CO ₂ –argônio a 253,1 K utilizando o modelo de PR, diferentes funções $\alpha(T)$ e restrições sobre as derivadas segunda e terceira.	21
Figura 2.3	Esquema de solvatação de uma molécula em um meio dielétrico. . .	37
Figura 2.4	Representação da superfície de cargas induzidas de uma molécula de água discretizada em segmentos.	38
Figura 2.5	Perfil- σ da água.	40
Figura 2.6	Representação esquemática de um segmento de área superficial compreendendo a área de contato (em cinza) e vacâncias (em branco).	50
Figura 2.7	Representação esquemática da variação de pressão e volume de um sistema em função do número de vazios. O número de moléculas é mantido constante.	52
Figura 3.1	Predição do ELV para o sistema etano/propano a 127 K calculada pela equação CSP.	59
Figura 3.2	Relação entre os parâmetros de dispersão e o comprimento da cadeia de <i>n</i> -alcanos.	70
Figura 4.1	Pressão de saturação, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC.	72
Figura 4.2	Volume molar de líquido saturado, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC+VT.	73
Figura 4.3	Massa específica do metano sob diferentes condições, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK.	76
Figura 4.4	Massa específica de hidrocarbonetos sob condições supercríticas, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK.	76
Figura 4.5	Massa específica da água sob condições supercríticas, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK.	78
Figura 4.6	Predições de ELV de misturas de hidrocarbonetos com diferentes graus de assimetria, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.	81
Figura 4.7	Predições de ELV em temperaturas muito baixas, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.	82

Figura 4.8	Predições de ELV de sistemas aquosos, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019) e PSRK.	83
Figura 4.9	Predições de ELV de misturas de compostos com diferentes graus de polaridade, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.	84
Figura 4.10	Predições de ELL de sistemas aquosos, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019) e UNIFAC-LLE.	86

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Parâmetros das principais equações de estado cúbicas.	11
Tabela 2.2	Seleção de funções $\alpha(T)$ polinomiais disponíveis na literatura.	15
Tabela 2.3	Seleção de funções $\alpha(T)$ exponenciais disponíveis na literatura.	16
Tabela 2.4	Parametrização GMHB1808 para a ligação de hidrogênio.	48
Tabela 2.5	Equivalência da notação utilizada nos cálculos COSMO.	48
Tabela 3.1	Equação CSP e primeira modificação (CSP _I): parâmetros estimados e desvios relativos (P^{sat} e $v^{l,\text{sat}}$).	64
Tabela 3.2	Equação CSP e segunda modificação (CSP _{II}): parâmetros estimados e desvios relativos (P^{sat} e $v^{l,\text{sat}}$).	69
Tabela 4.1	AARD _P para substâncias puras, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC.	72
Tabela 4.2	AARD _v para substâncias puras, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC+VT.	74
Tabela 4.3	AARD _ρ para substâncias puras, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK em condições fora da região bifásica.	77
Tabela 4.4	AARD _P para pressão do ponto de bolha calculado através dos modelos CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.	80
Tabela 4.5	AAD _{x₁} calculado através dos modelos CSP (2021), CSP (2019) e UNIFAC-LLE.	85

Lista de Símbolos

Letras latinas

$\Delta h^{\text{fusão}}$	Entalpia molar de fusão	J mol^{-1}
$\Delta W_{m,n}$	Energia de interação entre os segmentos m e n	J mol^{-1}
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i na mistura	Pa
\hat{f}_i°	Fugacidade da espécie i na mistura no estado de referência	Pa
$\tilde{\mathbf{n}}$	Vetor de quantidade molar da pseudomistura	—
\mathbf{n}	Vetor de quantidade molar real do sistema	—
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar da espécie i	J mol^{-1}
\tilde{A}	Energia de Helmholtz da pseudomistura	J
A	Energia de Helmholtz	J
a	Energia de Helmholtz molar	J mol^{-1}
$a(T)$	Parâmetro atrativo de equações de estado cúbicas	—
a_{eff}	Área de contato efetiva	Å^2
A_i	Área superficial molecular da espécie i	Å^2
$A_i(\sigma)$	Área superficial de todos os segmentos na molécula i com densidade de carga σ	Å^2
a_{nm}	Parâmetro de interação entre os grupos n e m	K
b	Covolume molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$B(T)$	Segundo coeficiente do virial	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
b_h	Volume de cavidade molar de um vazio	$\text{Å}^3 \text{mol}^{-1}$
b_i	Volume de cavidade molar da espécie i	$\text{Å}^3 \text{mol}^{-1}$
c_{hb}	Constante de contribuição de ligações de hidrogênio	$\text{J Å}^4 \text{mol}^{-1} e^{-2}$

c_{ne}	Constante de contribuição não eletrostática	J mol^{-1}
c_p	Capacidade calorífica a pressão constante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
c_v	Capacidade calorífica a volume constante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$e(\sigma, \sigma')$	Funcional de energia de interação entre dois segmentos	$\text{J mol}^{-1} \text{\AA}^{-2}$
$E_{hb}(\sigma_m, \sigma_n)$	Contribuição de ligações de hidrogênio para $E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n)$	J mol^{-1}
$E_{mf}(\sigma_m, \sigma_n)$	Contribuição de efeitos eletrostáticos para $E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n)$	J mol^{-1}
$E_{ne}(\sigma_m, \sigma_n)$	Contribuição de efeitos não eletrostáticos para $E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n)$	J mol^{-1}
$E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n)$	Energia de interação entre um par de segmentos	J mol^{-1}
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
f_{pol}	Fator de polarização	0,908 789
G	Energia de Gibbs	J
g	Energia de Gibbs molar	J mol^{-1}
g_{ij}	Energia de interação entre as espécies i e j	J mol^{-1}
h	Entalpia molar	J mol^{-1}
k	Parâmetro de refinamento da equação δ_m	—
k_B	Constante de Boltzmann	$1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k_{ij}	Parâmetro de interação binária entre as espécies i e j	—
N	Número de mol total	mol
N_A	Constante de Avogadro	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n_h	Número de mol de vazios	mol
n_i	Número de mol da espécie i	mol
$n_i(\sigma)$	Número total de segmentos na molécula i com densidade de carga σ	—
$n_{M,i}$	Número total de segmentos de superfície na molécula i	—
P	Pressão	Pa
$p_i(\sigma)$	Probabilidade de encontrar um segmento na molécula i com densidade de carga σ	—
$p_S(\sigma)$	Probabilidade de encontrar um segmento na solução S com densidade de carga σ	—
q_i	Parâmetro de área superficial da espécie i	—

Q_k	Parâmetro de área superficial do grupo k	—
R	Constante universal dos gases perfeitos	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
r_i	Parâmetro de volume da espécie i	—
R_k	Parâmetro de volume do grupo k	—
s	Entropia molar	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatura absoluta	K
$T^{\text{fusão}}$	Temperatura de fusão	K
u_{ji}	Energia de interação entre as espécies j e i	J mol^{-1}
u_{nm}	Energia de interação entre os grupos n e m	J mol^{-1}
V	Volume total	m^3
v	Volume específico molar	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
V_0	Volume parcial de uma unidade de metileno	Å^3
V_i	Volume molecular da espécie i	Å^3
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida	—
X_m	Fração molar do grupo m na mistura	—
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor	—
z	Número de coordenação	—

Letras gregas

α'	Constante de desajuste de carga	$3,53 \times 10^7 \text{ J Å}^4 \text{ mol}^{-1} e^{-2}$
$\alpha(T)$	Função alfa	—
α_{ij}	Grau de não randomicidade da mistura	—
β	Coeficiente de expansão térmica	K^{-1}
δ_m	Parâmetro de dispersão de segmento	kcal mol^{-1}
δ_m^0	Parâmetro energético de dispersão	kcal mol^{-1}
δ_m^T	Parâmetro de dispersão relativo à temperatura	K
ϵ	Permissividade elétrica	F m^{-1}
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo	$2,395 \times 10^{-4} e \text{ mol kcal}^{-1} \text{ Å}^{-1}$

η	Fração de empacotamento	—
$\Gamma(\sigma_m)$	Coeficiente de atividade de um segmento m com densidade de carga σ_m	—
γ_i	Coeficiente de atividade da espécie i na mistura	—
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade da espécie i na mistura	—
λ_{ij}	Energia de interação entre as espécies i e j	J mol ⁻¹
$\mu^\circ(0)$	Potencial químico de um segmento em um fluido constituído por segmentos neutros	J mol ⁻¹
μ_i	Potencial químico da espécie i	J mol ⁻¹
$\mu_S(\sigma)$	Potencial químico de uma área de contato molecular média de tamanho a_{eff} com densidade de carga σ em uma solução S	J mol ⁻¹
$\nu_k^{(i)}$	Número de grupos do tipo k na molécula i	—
ω	Fator acêntrico de Pitzer	—
Φ_i	Fração de volume da espécie i	—
ϕ_i	Coeficiente de fugacidade da espécie i pura	—
ρ	Massa específica	kg m ⁻³
σ_{hb}	Valor de corte de densidade de carga para a ligação de hidrogênio	e Å ⁻²
σ_m	Densidade de carga superficial aparente do segmento m	e Å ⁻²
θ_i	Fração de área superficial da espécie i	—
Θ_m	Fração de área superficial do grupo m	—
$\tilde{\mu}_h$	Potencial químico de vazios na pseudomistura	J mol ⁻¹
$\tilde{\mu}_i$	Potencial químico da espécie i na pseudomistura	J mol ⁻¹

Sobrescritos

∞	Diluição infinita
*	Posição fixa de um soluto em uma solução
°	Estado de referência
l	Líquido
r	Propriedade residual

<i>s</i>	Sólido
<i>v</i>	Vapor
assoc	Contribuição de associação
calc	Valor calculado
cav	Cavidade
chain	Contribuição de cadeia
chg	<i>Charging</i> (carregamento)
combinatorial	Contribuição combinatorial
Disp	Dispersão
dsp	Dispersão
E	Propriedade em excesso
exp	Valor experimental
FH	Flory-Huggins
GI	Gás ideal
HB	<i>Hydrogen Bond</i> (ligação de hidrogênio)
Id	Solução ideal
residual	Contribuição residual
rest	Restauração
sat	Saturação
seg	Contribuição de segmento
SG	Staverman-Guggenheim
SI	Solvatação ideal
sol	Solvatação

Subscritos

<i>c</i>	Propriedade crítica
<i>h</i>	<i>Holes</i> (vazios)
<i>i</i>	Espécie qualquer em uma mistura

i/i	Espécie i em um líquido puro
i/S	Espécie i em uma solução S
m, n	Par de quaisquer segmentos de área superficial de uma molécula
r	Propriedade reduzida
S	Solução ou solvente
A	Termo atrativo
acc	<i>Acceptor</i> (acceptor de elétrons)
don	<i>Donor</i> (doador de elétrons)
hb	<i>Hydrogen bond</i> (ligação de hidrogênio)
mf	<i>Misfit</i> (desajuste)
mis	Propriedade de mistura
ne	Não eletrostático (dispersão)
R	Termo repulsivo

Siglas

σ -MTC	Equação de estado σ -Mattedi-Tavares-Castier
AAD	<i>Absolute Average Deviation</i> (desvio médio absoluto)
AARD	<i>Absolute Average Relative Deviation</i> (desvio relativo médio absoluto)
COR	Equação de estado <i>Chain-Of-Rotators</i>
COSMO	<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel – Segment Activity Coefficient</i>
COSMO-SAC-dsp	<i>COnductor-like Screening MOdel – Segment Activity Coefficient – dispersion</i>
COSMO-vac	<i>COnductor-like Screening MOdel – vacancy</i>
CPA	Equação de estado <i>Cubic-Plus-Association</i>
CS	Equação de estado de Carnahan-Starling
CSP	Equação de estado COSMO-SAC-Phi

CSRK	Equação de estado de Carnahan-Starling-Redlich-Kwong
CSVDW	Equação de estado de Carnahan-Starling-van der Waals
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELLV	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
F-SAC	Modelo <i>Functional – Segment Activity Coefficient</i>
FH	Termo combinatorial de Flory-Huggins
GMHB1808	<i>GAMESS parametrization with Multi-Hydrogen Bond energies, release 2018/08</i>
HV	Regra de mistura de Huron-Vidal
HVOS	Regra de mistura de Huron-Vidal-Orbey-Sandler
IAPWS	<i>The International Association for the Properties of Water and Steam</i>
LCVM	<i>Linear Combination of the Vidal and Michelsen mixing rules</i>
LK	Equação de estado de Lee-Kesler
LVPP	Laboratório Virtual de Predição de Propriedades
MC	Função $\alpha(T)$ de Mathias-Copeman
MHV1	Regra de mistura de Huron-Vidal modificada de primeira ordem
MHV2	Regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem
mSCMR	<i>Modified Self-Consistent Mixing Rule</i>
NP	Número de Pontos experimentais
NRHB	Equação de estado <i>NonRandom Hydrogen-Bonding</i>
NRTL	Modelo <i>NonRandom Two-Liquid</i>
PACT	Equação de estado <i>Perturbed-Anisotropic-Chain Theory</i>
PC-SAFT	Equação de estado <i>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i>
PHCT	Equação de estado <i>Perturbed Hard-Chain Theory</i>
PR	Equação de estado de Peng-Robinson
PSRK	Modelo <i>Predictive Soave-Redlich-Kwong</i>
PT	Equação de estado de Patel-Teja

RK	Equação de estado de Redlich-Kwong
SAFT	Equação de estado <i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SCMR	<i>Self-Consistent Mixing Rule</i>
SG	Termo combinatorial de Staverman-Guggenheim
SRK	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong
UMR	<i>Universal Mixing Rule</i>
UNIFAC	Modelo <i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	Modelo <i>UNIversal QUAsi-Chemical</i>
VDW	Equação de estado de van der Waals
vdW	Regra de mistura de van der Waals
VT	<i>Volume Translation</i> (translação de volume)
WS	Regra de mistura de Wong-Sandler

Capítulo 1

Introdução

A necessidade de ferramentas poderosas para simulações na área da engenharia química justifica a busca por pacotes termodinâmicos cada vez mais robustos. Os modelos baseados na teoria COSMO têm se destacado nos últimos tempos em razão de sua alta capacidade de predição. Logo, este trabalho pretende contribuir para a evolução de um modelo do tipo COSMO, a equação de estado COSMO-SAC-Phi.

1.1 Visão geral

A concepção da termodinâmica como ciência moderna ocorreu no século XIX com o advento das máquinas a vapor, em razão de uma necessidade de mensurar a potência produzida a partir do calor. Ao longo do tempo, as observações realizadas pelos cientistas foram generalizadas na forma do que se conhecem hoje como *Leis da Termodinâmica*.

Esse campo de estudo tornou-se um dos alicerces da engenharia química, especificamente no que diz respeito ao cálculo da demanda de calor e trabalho e à determinação de condições de equilíbrio de reações químicas e de transferência de massa entre fases distintas (SMITH et al., 2007).

Diversas indústrias, principalmente no contexto da engenharia química, utilizam a termodinâmica como uma ferramenta de projeto e otimização de produtos, equipamentos e processos. Uma gama de moléculas, desde as apolares até os compostos polares associativos, faz parte de várias aplicações e suas propriedades termodinâmi-

cas devem ser conhecidas em uma ampla faixa de temperatura e pressão, o que é viabilizado através do emprego de modelos termodinâmicos (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

A qualidade dos resultados de uma simulação é fortemente afetada pela seleção de um modelo termodinâmico adequado (WILHELMSEN et al., 2017). Nos últimos anos, com o aperfeiçoamento dos computadores, o uso de equações de estado está sendo favorecido em detrimento de modelos de coeficiente de atividade (γ_i). Apesar de os modelos clássicos, tais como as equações de estado cúbicas, ainda terem algumas aplicações, equilíbrios de fases mais complexos têm demandado o desenvolvimento de modelos cada vez mais avançados (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

De acordo com Prausnitz et al. (1999), com o objetivo de reduzir o conjunto de dados experimentais necessários para descrever o comportamento de uma solução, sua representação deve ser completamente baseada nas propriedades dos componentes puros. Essa filosofia tem sido utilizada na elaboração de modelos que dependem de um menor conjunto de dados experimentais, os chamados modelos *preditivos*, uma vez que esses dados nem sempre estão disponíveis para uma variedade de misturas.

Em virtude de avanços na mecânica estatística e capacidade computacional, o advento de modelos baseados na teoria COSMO (*COnductor-like Screening MOdel*) foi possibilitado (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993). Inicialmente proposto para o cálculo de efeitos de solvatação de espécies em um meio condutor perfeito, o modelo COSMO foi estendido para descrever a solvatação de solventes reais, abrindo caminho para o seu emprego no cálculo de potenciais químicos (KLAMT, 1995) e a sua utilização como modelo de energia de Gibbs em excesso (g^E) (KLAMT; ECKERT, 2000). Diferentemente de outros modelos preditivos, os baseados em COSMO não necessitam de parâmetros de interação binária.

Os modelos de g^E do tipo COSMO apresentam deficiências quando aplicados a sistemas termodinâmicos em que a pressão desempenha um papel relevante. Nesse contexto, com o objetivo de capturar os efeitos de pressão e descrever a fase vapor, alguns pesquisadores combinaram modelos COSMO com uma equação de estado por meio de uma regra de mistura (CONSTANTINESCU et al., 2005; LEE; LIN, 2007; LEONHARD et al., 2009); entretanto esse procedimento requer suposições e aproximações

adicionais. Um dos últimos progressos na aplicação da teoria COSMO foi publicado por Soares et al. (2019), em que uma equação de estado foi desenvolvida e possibilitou o cálculo direto de *coeficientes de fugacidade* das espécies em solução ($\hat{\phi}_i$).

1.2 Motivação e objetivos

Carlson (1996) compilou os modelos termodinâmicos disponíveis em *softwares* comerciais de simulação. Em seu trabalho, o autor disponibilizou um guia para selecionar o método correto para calcular as propriedades físicas em uma simulação. Apesar de suas proposições estarem desatualizadas, pois novos modelos têm sido incorporados aos pacotes computacionais, o artigo resume bem quais são os modelos mais adequados para uma ampla variedade de compostos e misturas. Além disso, o autor fornece uma discussão interessante sobre como encontrar valores aceitáveis para propriedades com dados insuficientes ou indisponíveis.

Diversos modelos de g^E possuem caráter essencialmente empírico, especialmente os primeiros a terem sido desenvolvidos, tais como os de Margules (MARGULES, 1895) e van Laar (LAAR, 1910; LAAR, 1913), enquanto que abordagens semiempíricas correspondem às equações de Wilson (WILSON, 1964a), NRTL (*NonRandom Two-Liquid*) (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (*UNIversal QUAsi-Chemical*) (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Em 1975, Fredenslund et al. introduziram o modelo UNIFAC (*UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients*) como uma extensão direta do UNIQUAC.

O modelo UNIFAC e suas modificações apresentam um poder preditivo significativo, pois as propriedades dos compostos são dadas pelas contribuições dos grupos funcionais que constituem as moléculas. Por outro lado, métodos de contribuição de grupos têm uma importante desvantagem: os parâmetros de interação binária entre os grupos funcionais devem ser obtidos a partir do ajuste de uma grande quantidade de dados experimentais de equilíbrio de fases (LIN; SANDLER, 2002; YANG et al., 2010).

Por sua vez, equações de estado bem estabelecidas, tais como Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972), Lee-Kesler (LK) (LEE; KESLER, 1975), Peng-Robinson

(PR) (PENG; ROBINSON, 1976) e Patel-Teja (PT) (PATEL; TEJA, 1982) dependem de dados de propriedades críticas e do fator acêntrico, e suas modificações devem usar parâmetros de interação que são ajustados a dados experimentais de misturas binárias. O modelo *Predictive Soave-Redlich-Kwong* (PSRK) (HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991) combina os modelos UNIFAC e SRK por meio da regra de mistura PSRK, o que representou um grande avanço na predição de equilíbrios de fases. O modelo PSRK é uma relação P-v-T, ao contrário do UNIFAC, que é um modelo de γ_i e produz resultados menos precisos em pressões mais altas.

Estudos acerca de novos compostos, como produtos químicos finos ou especiais, surgem continuamente, e o projeto de processos da indústria química exige o conhecimento de propriedades termodinâmicas (TSAI; LIN, 2020). Porém os dados experimentais necessários podem não estar disponíveis, e os modelos preditivos são excelentes alternativas para obter informações sobre os compostos. Hsieh et al. (2014) afirmam que é de suma importância dispor de modelos termodinâmicos preditivos confiáveis, uma vez que tempo e custo significativos são demandas inerentes à tarefa de obter dados experimentais. Nesse sentido, os modelos do tipo COSMO têm recebido atenção durante as últimas quase três décadas.

O primeiro modelo de g^E baseado em COSMO, desenvolvido na década de 1990, foi o COSMO-RS (*COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents*) (KLAMT, 1995; KLAMT; ECKERT, 2000). Embasado em cálculos de química quântica, o COSMO-RS lançou os fundamentos para a aplicação de modelos do tipo COSMO na avaliação de propriedades termodinâmicas de sistemas líquidos. Alguns anos mais tarde, Lin e Sandler (2002) publicaram o modelo COSMO-SAC (*COnductor-like Screening MOdel – Segment Activity Coefficient*). O COSMO-SAC fornece uma abordagem mais familiar ao contexto da engenharia química, e os autores afirmam que os modelos do tipo COSMO têm sido incorporados a simuladores de processos em razão da necessidade de utilização de métodos preditivos por engenheiros e cientistas. Exemplos de implementações bem sucedidas em *softwares* comerciais podem ser encontrados nos trabalhos recentes de Ferro et al. (2015), Moreno et al. (2018) e Tsai e Lin (2020).

Soares et al. (2019) adaptaram o modelo COSMO-SAC para calcular fugacidades. A equação de estado completamente nova, denominada COSMO-SAC-Phi, forne-

ceus resultados bastante interessantes para a correlação de propriedades de compostos puros e previsões de equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas. A equação COSMO-SAC-Phi demonstra ter um desempenho promissor em relação aos modelos já bem conhecidos, mas ainda necessita de adaptações e aperfeiçoamentos em sua formulação. Por exemplo, em condições de temperatura abaixo da faixa utilizada para a estimação de seus parâmetros, o modelo COSMO-SAC-Phi apresentou desvios inesperados na previsão de equilíbrios de fases em misturas de hidrocarbonetos. Uma vez que não há de ligação de hidrogênio nesses sistemas, e a contribuição eletrostática é muito pequena, as deficiências observadas foram atribuídas à incapacidade de a equação descrever adequadamente os efeitos de forças de dispersão. Nesse contexto, a debilidade reportada motivou a investigação do parâmetro de dispersão de segmento (δ_m), o termo que computa os efeitos de dispersão.

Com base no exposto anteriormente, o objetivo deste trabalho é modificar e aprimorar a equação de estado COSMO-SAC-Phi no que diz respeito à contribuição de forças de dispersão. Para tanto, uma nova formulação mais consistente, embasada em estudos sobre funções $\alpha(T)$ empregadas em equações de estado cúbicas, será apresentada. Além disso, a aplicação da equação COSMO-SAC-Phi modificada em sistemas com diferentes condições de temperatura, pressão e polaridade dos compostos também será avaliada.

1.3 Estrutura do trabalho

A dissertação está dividida em cinco capítulos, organizados da maneira descrita a seguir.

O Capítulo 1 expõe a proposta da dissertação ao leitor, iniciando por uma breve visão geral sobre a necessidade de modelos preditivos na engenharia química. Em seguida, introduz-se a evolução dos modelos termodinâmicos e da teoria COSMO. Aqui, também é apresentada a motivação do trabalho e os seus objetivos são delineados.

As relações que constituem a termodinâmica clássica são abordadas no Capítulo 2, no qual é apresentada uma revisão sobre equações de estado e desenvolvimen-

tos referentes a funções $\alpha(T)$ para representar forças intermoleculares. Nesse capítulo, há um enfoque na termodinâmica de soluções, uma vez que o conhecimento de propriedades de misturas interfere diretamente na aplicação de cálculos de equilíbrios de fases no contexto da engenharia. Por fim, são introduzidos os fundamentos da teoria COSMO, assim como os modelos de g^E e a equação de estado desenvolvidos a partir dessas ideias.

O desenvolvimento da equação COSMO-SAC-Phi modificada é realizado no Capítulo 3, em que duas propostas para a modificação do parâmetro δ_m , obtidas a partir de conceitos utilizados em funções $\alpha(T)$, são apresentadas.

O Capítulo 4 trata de aplicações do modelo COSMO-SAC-Phi modificado. A equação é empregada para descrever propriedades de diversas substâncias puras e misturas. Sua validação é obtida a partir da comparação com dados experimentais coletados na literatura e com outros modelos bem estabelecidos.

Finalmente, o Capítulo 5 discorre sobre as principais conclusões obtidas e propõe algumas perspectivas futuras de aprimoramento do modelo estudado.

Capítulo 2

Termodinâmica clássica e modelos do tipo COSMO

Modelos do tipo COSMO têm sido estudados ao longo das últimas quase três décadas. Este capítulo versa sobre os principais conceitos da termodinâmica clássica até o surgimento da teoria COSMO, além de apresentar importantes desenvolvimentos referentes a esse tema. Aqui, o objetivo é abordar os tópicos mais relevantes relacionados ao objeto de estudo da dissertação.

2.1 Equações de estado

Equações de estado são quaisquer expressões constitutivas que determinam o estado de um sistema termodinâmico relacionando variáveis de estado. Por exemplo, pressão (P), volume (v) e temperatura (T) de uma substância pura podem ser relacionados matematicamente da seguinte forma (KORETSKY, 2012):

$$f(P, v, T) = 0 \quad (2.1)$$

ou de forma explícita na pressão,

$$P = f(T, v) \quad (2.2)$$

ou no volume molar,

$$v = f(T, P) \quad (2.3)$$

A seguir, são revisadas as equações de estado cúbicas mais utilizadas na prática de engenharia, assim como outras formulações que foram desenvolvidas a fim de superar as limitações que as cúbicas apresentam na representação de diversos sistemas.

2.1.1 Equações de estado cúbicas

Dentre a infinidade de equações de estado e modificações encontradas na literatura, muitas delas aplicáveis a sistemas específicos, as cúbicas ainda desempenham um importante papel na predição de equilíbrio de fases, projeto, simulação e otimização de processos.

Essas equações possuem alta versatilidade. Valderrama (2003) elencou diversas vantagens fornecidas por elas, sendo algumas apresentadas abaixo:

(a) são matematicamente simples de manipular, uma vez que são de ordem 3 em relação ao volume;

(b) representam corretamente o limite de pressão $P \rightarrow \infty$, no qual $v \rightarrow b$ (b é denominado covolume molar);

(c) fácil extensão para misturas;

(d) são compatíveis com o emprego de regras de mistura baseadas em modelos de g^E .

Equação de van der Waals (VDW)

Em 1873, van der Waals, em sua tese de doutorado, apresentou uma tentativa de representar propriedades termodinâmicas através de uma função cúbica. De fato, qualquer equação de estado cúbica é baseada na mesma ideia de VDW, na qual a pressão total do sistema é representada pela soma de duas contribuições, uma repulsiva e uma atrativa:

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.4)$$

em que a e b são parâmetros usualmente determinados a partir de dados experimentais das substâncias em condições críticas (KORETSKY, 2012; WAALS, 1873).

Nas décadas subsequentes à abordagem proposta por van der Waals, diversas modificações foram apresentadas com o intuito de melhorar a precisão do modelo para sistemas mais complexos, e a separação entre forças de atração e repulsão também está presente em outras equações de estado bem estabelecidas (VALDERRAMA, 2003). De

uma forma geral, uma equação de estado cúbica pode ser descrita da seguinte forma:

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b)(v + \sigma b)} \quad (2.5)$$

onde b é o covolume, que corresponde ao volume ocupado pelas moléculas no limite $P \rightarrow \infty$; $a(T)$ é um termo que quantifica as forças atrativas entre as moléculas; e ϵ e σ são constantes que assumem valores distintos dependendo da equação selecionada. $a(T)$ e b são obtidos através de correlações generalizadas,

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r, \omega) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.6)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

nas quais Ψ , Ω e $\alpha(T_r, \omega)$ são parâmetros dependentes da equação de estado; $T_r = T/T_c$ é a temperatura reduzida; R é a constante universal dos gases perfeitos; T_c e P_c são, respectivamente, a temperatura e a pressão críticas; e ω é o fator acêntrico de Pitzer et al. (1955), dado por

$$\omega = -1 - \log \left[\frac{P^{\text{sat}}(T_r = 0, 7)}{P_c} \right] \quad (2.8)$$

em que $P^{\text{sat}}(T_r = 0, 7)$ é a pressão de saturação da substância em $T_r = 0,7$.

Equações de Redlich-Kwong (RK) e Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Em 1949, Redlich e Kwong, baseados no modelo de van der Waals, publicaram uma equação de estado essencialmente empírica. Com o intuito de descrever o comportamento de sistemas gasosos, os autores modificaram a contribuição atrativa de VDW adicionando um termo dependente da temperatura, o que melhorou a representação de diversos sistemas de forma significativa. De acordo com Valderrama (2003), RK despertou grande interesse da comunidade científica por décadas antes que novos modelos fossem desenvolvidos, e pode ser considerada a equação de estado mais modificada de todos os tempos. A formulação é dada por (REDLICH; KWONG, 1949)

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{v(v + b)} \quad (2.9)$$

Apesar de RK incluir a dependência da temperatura, o termo a é constante. Wilson (1964b) propôs uma função para a dependente de T_r . Pouco tempo depois,

o mesmo autor separou o termo $a(T)$ em um produto de dois fatores (WILSON, 1966),

$$a(T) = a_c \times \alpha(T_r, \omega) \quad (2.10)$$

no qual a_c é uma constante relacionada às propriedades da substância no ponto crítico, e a expressão que posteriormente foi chamada de $\alpha(T_r, \omega)$ é uma função que mensura o desvio do parâmetro energético $a(T)$ em relação ao ponto crítico (GUENNEC et al., 2016). Entretanto a ideia do autor foi desconsiderada por anos, até Soave publicar seu estudo acerca da equação RK (ZHAO et al., 2018).

A mais famosa modificação de RK foi introduzida por Soave (1972), dando origem ao modelo SRK. De forma semelhante a Wilson, o autor substituiu o termo $1/\sqrt{T}$ por uma função dependente de T_r e ω , de acordo com a expressão a seguir:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (2.11)$$

A equação SRK representou uma forma simples, generalizada e relativamente precisa para uso em pacotes de simulação disponíveis à época (VALDERRAMA, 2003).

Equação de Peng-Robinson (PR)

Outro modelo bem conhecido é a equação de Peng e Robinson (1976). Trata-se de uma modificação direta de SRK, na qual a dependência do volume no termo de pressão atrativa foi alterada e a função generalizada foi recalculada, levando à seguinte expressão:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (2.12)$$

Assim como SRK, PR ainda está disponível em programas computacionais, pois fornece estimativas razoáveis de propriedades termodinâmicas. Por outro lado, apesar de sua simplicidade e popularidade, sabe-se que esses modelos não possuem um alto grau de precisão para diversos compostos e misturas (YOUNG et al., 2016). Durante as últimas décadas, vários autores apresentaram tentativas de modificação dessas equações, e, de acordo com Valderrama (2003), as contribuições podem ser divididas em três categorias:

(a) propor novas funções $\alpha(T)$, termo que compõe o parâmetro de atração $a(T)$. Esse tema será abordado adiante;

(b) modificar a contribuição atrativa em relação à sua dependência do volume. Um exemplo célebre é a correção de volume, inicialmente proposta por Pénélox et al. (1982); e

(c) empregar um terceiro parâmetro dependente do composto, como mostrado por Patel e Teja (1982) em sua equação de estado. Equações de estado a três parâmetros geralmente são mais precisas ao estimar volumes de líquidos comparadas às equações a dois parâmetros (VALDERRAMA; ALFARO, 2000).

Resumo

Retomando a forma geral de uma equação de estado cúbica, Equação 2.5, os parâmetros referentes aos modelos apresentados estão reunidos na Tabela 2.1. Vale ressaltar que a lei dos gases ideais é um caso particular da Equação 2.5, quando todos os parâmetros são iguais a zero.

Tabela 2.1: Parâmetros das principais equações de estado cúbicas. Fonte: adaptado de Smith et al. (2007).

	$\alpha(T_r, \omega)$	ϵ	σ	Ψ	Ω
Gás ideal	0	0	0	0	0
VDW	1	0	0	27/64	1/8
RK	$1/\sqrt{T_r}$	0	1	0,427 48	0,086 64
Wilson	$\alpha_{\text{Wilson}}(T_r, \omega)^a$	0	1	0,426 79	0,086 50
SRK	$\alpha_{\text{SRK}}(T_r, \omega)^b$	0	1	0,427 47	0,086 64
PR	$\alpha_{\text{PR}}(T_r, \omega)^c$	$1 - \sqrt{2}$	$1 + \sqrt{2}$	0,457 24	0,077 80

$$^a \alpha_{\text{Wilson}}(T_r, \omega) = [1 + (1,57 + 1,62\omega)(1/T_r - 1)]T_r$$

$$^b \alpha_{\text{SRK}}(T_r, \omega) = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

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

2.1.2 Função $\alpha(T)$

Alterar a expressão que computa os efeitos atrativos de equações de estado é uma abordagem que recebeu atenção de muitos pesquisadores. A modificação do termo atrativo melhora o poder de predição dos modelos e retorna resultados satisfatórios para uma variedade de aplicações, em especial substâncias polares (YOUNG et al., 2016). Por outro lado, esses ajustes dão origem a muitas outras equações de estado, e alguns deles ficaram mais conhecidos por cobrirem uma gama maior de substâncias, assim como sistemas em que fortes interações atrativas são importantes, tais como ligações de hidrogênio. Usualmente, propõe-se uma nova função $\alpha(T)$, seus parâmetros dependentes de compostos são estimados e, muitas vezes, generalizados em função de ω (FORERO G.; VELÁSQUEZ J., 2012; YOUNG et al., 2016).

Inicialmente, van der Waals enunciou o parâmetro de atração a como uma constante vinculada à substância considerada. Em 1880, Clausius, além de ter proposto uma modificação na dependência do volume, estabeleceu a base teórica para a dependência do parâmetro a em relação à temperatura, considerando que, em baixas temperaturas, as moléculas formam aglomerados onde as forças atrativas são mais significativas (CLAUSIUS, 1880; VALDERRAMA, 2003):

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a/T}{(v + c)^2} \quad (2.13)$$

em que c é um parâmetro empírico adicional que deu origem a equações de estado a três parâmetros.

Redlich e Kwong (1949) aplicaram, em sua equação de estado, uma abordagem para $a(T)$ como um termo dependente de $1/T^{0,5}$ (Equação 2.9). Essa alteração aumentou consideravelmente o poder preditivo de pressão de vapor de alguns compostos, tais como gases e hidrocarbonetos leves (ZHAO et al., 2018). Entretanto RK ainda apresentava um desempenho indesejável em relação a predições de propriedades em fase líquida (VALDERRAMA, 2003).

Wilson foi um dos pioneiros na generalização das funções $\alpha(T)$, dando origem a formulações mais robustas. O autor definiu a função $\alpha(T)$ como uma relação depen-

dente de ω , como demonstrado a seguir (WILSON, 1964b; WILSON, 1966)¹:

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + (1,57 + 1,62\omega)(1/T_r - 1)] T_r \quad (2.14)$$

Soave (1972) afirmou que RK era a melhor equação de estado a dois parâmetros até o momento, a qual produz resultados razoáveis para propriedades volumétricas e térmicas de compostos puros e misturas, entretanto falha ao descrever ELV de misturas com diversos componentes. As deficiências da equação RK foram atribuídas às regras de mistura inadequadas e à falta de precisão ao calcular a influência da temperatura, lembrando que regras de mistura não produzem efeitos ao avaliar propriedades de substâncias puras.

Partindo da premissa de que um aprimoramento na descrição de propriedades de substâncias puras em condições de saturação leva a uma melhoria na predição de misturas, a nova função $\alpha(T)$ (Equação 2.11) foi concebida para ajustar dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos, correlacionando-os com seus respectivos ω (SOAVE, 1972). Como consequência, a modificação de Soave (modelo SRK) representou um importante avanço no poder preditivo de RK, fornecendo bons resultados em condições abaixo do ponto crítico. Porém predições errôneas são obtidas abaixo da temperatura de ebulição dos compostos ou sob condições supercríticas (YOUNG et al., 2016).

Ainda assim, apesar de os valores de densidades de vapor produzidos por SRK serem geralmente aceitáveis, os cálculos de densidades de líquido continuaram a fornecer valores imprecisos. A função $\alpha(T)$ de Peng e Robinson (1976) (Equação 2.12) foi um dos fatores que contribuiu para obter bons resultados de densidades de líquido e aprimorar a descrição de ELV de diversas misturas com o modelo PR (VALDERRAMA, 2003).

Após o desenvolvimento das equações SRK e PR, muitas modificações da função $\alpha(T)$ foram investigadas, principalmente com o intuito de aprimorar correlações ou predições de propriedades de fluidos polares (VALDERRAMA, 2003). Vale ressaltar que a maior parte das novas expressões para $\alpha(T)$ foram concebidas para as equações de estado SRK, PR e PT (ZHAO et al., 2018).

¹Nos trabalhos originais de Wilson, a função $\alpha(T)$ não está definida exatamente na forma apresentada aqui. Entretanto, após algumas manipulações algébricas, a função $\alpha(T)$ demonstrada é compatível para a substituição na Equação 2.5. Ver Tabela 2.1.

As variadas funções publicadas na literatura podem ser classificadas quanto à generalização e à formulação (GUENNEC et al., 2016; YOUNG et al., 2016):

(a) funções $\alpha(T)$ generalizadas são correlações que dependem do fator acêntrico ω . Por outro lado, funções dependentes dos componentes correspondem a correlações de dados experimentais para cada substância tratada. Expressões generalizadas são preferíveis em virtude do menor número de parâmetros requeridos e à não dependência de dados experimentais (COQUELET et al., 2004). Porém funções dependentes dos componentes retornam resultados mais precisos na predição de propriedades termodinâmicas;

(b) funções $\alpha(T)$ inspiradas na formulação de Soave são denominadas funções polinomiais, as quais são majoritariamente caracterizadas pela dependência de $\sqrt{T_r}$, e foram desenvolvidas para melhorar a correlação de pressões de vapor de compostos polares (FORERO G.; VELÁSQUEZ J., 2012) ou de componentes com altos pontos de ebulição (GASEM et al., 2001). Em contrapartida, funções $\alpha(T)$ exponenciais se tornaram mais frequentes com o objetivo de superar debilidades apresentadas pelas funções polinomiais.

A expressão de Soave apresenta um decréscimo com o aumento de temperatura, pois as forças atrativas se tornam menos significativas. Porém, a partir de certo ponto, a função mostra um crescimento, o que representa uma tendência inesperada e sem significado físico (GUENNEC et al., 2016; ZHAO et al., 2018). Além disso, as outras relações polinomiais baseadas na função de Soave repetem o mesmo comportamento divergente (GASEM et al., 2001). Algumas funções polinomiais estão indicadas na Tabela 2.2.

As funções exponenciais representam de forma qualitativamente correta a redução de forças atrativas em relação às repulsivas no limite $T \rightarrow \infty$, e sua utilização assegura que isotermas de alta e baixa temperatura não se intersectem em diagramas P-v, uma característica de funções polinomiais que predizem múltiplos pontos críticos (FORERO G.; VELÁSQUEZ J., 2012; SEGURA et al., 2003). Também, relações exponenciais são mais propensas a atender requerimentos de consistência para funções $\alpha(T)$ (COQUELET et al., 2004; YOUNG et al., 2016), os quais serão revisados posteriormente. Exemplos de formulações do tipo exponencial são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.2: Seleção de funções $\alpha(T)$ polinomiais disponíveis na literatura. Fonte: adaptado de Valderrama (2003).

Autor(es)	Função	Observações
Harmens e Knapp (1980) ^a	$\alpha(T_r) = (1 + m_{HK})^2$	Proposta para uma equação de estado a três parâmetros.
Mathias e Copeman (1983) ^b	$\alpha(T_r) = \left[1 + m_{MC} (1 - \sqrt{T_r})\right]^2$	Desenvolvida para o modelo PR, correlaciona bem a pressão de vapor de fluidos altamente polares, como água e metanol.
Gibbons e Loughton (1984)	$\alpha(T_r) = 1 + X(T_r - 1) + Y(\sqrt{T_r} - 1)$	Modificação do modelo SRK, demonstra melhoria na densidade de vapor, entalpia e calor de vaporização. Resultados insatisfatórios para a fase líquida.
Stryjek e Vera (1986) ^c	$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + m_{SV} (1 - \sqrt{T_r})\right]^2$	Modificação do modelo PR, foi aplicada ao cálculo de pressões de vapor de 90 compostos de interesse industrial.
Androulakis et al. (1989) ^d	$\alpha(T_r) = 1 + m_{AK}$	Aplicada à equação de estado VDW-711, fornece boas estimativas de propriedades termodinâmicas entre o ponto triplo e o ponto crítico.

$$^a m_{HK} = A(1 - \sqrt{T_r}) - B(1 - 1/T_r)$$

$$^b m_{MC} = c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3$$

$$^c m_{SV} = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3 + \kappa(1 + \sqrt{T_r})(0,7 - T_r)$$

$$^d m_{AK} = d_1(1 - T_r^{2/3}) + d_2(1 - T_r^{2/3})^2 + d_3(1 - T_r^{2/3})^3$$

2.1.3 Requisitos de consistência de uma função $\alpha(T)$

Embora as funções $\alpha(T)$ foram apresentadas em versões distintas, em geral, elas não promovem melhorias na descrição de sistemas em condições supercríticas ou misturas. Essas expressões possuem parâmetros que usualmente são estimados através de correlações de dados experimentais de componentes puros disponíveis para um intervalo limitado de temperatura, o que restringe sua utilização a essa determinada faixa (SEGURA et al., 2003). Dessa forma, extrapolações podem não fornecer resultados confiáveis. Ainda assim, na literatura, é possível encontrar funções $\alpha(T)$ definidas por partes, as quais utilizam diferentes formulações acima e abaixo do ponto crítico a fim de permitir a predição de propriedades mais precisamente (COQUELET et al., 2004).

Tabela 2.3: Seleção de funções $\alpha(T)$ exponenciais disponíveis na literatura. Fonte: adaptado de Valderrama (2003).

Autor(es)	Função	Observações
Heyen (1980)	$\alpha(T_r) = \exp[C(1 - T_r^n)]$	Primeira função exponencial. Não demonstrou grandes avanços em relação à função de Soave, mas foi utilizada no desenvolvimento da equação de estado PT.
Trebble e Bishnoi (1987)	$\alpha(T_r) = \exp[C(1 - T_r)]$	É uma simplificação da função de Heyen. Foi empregada no desenvolvimento de uma equação de estado a quatro parâmetros.
Twu et al. (1991)	$\alpha(T_r) = T_r^{N(M-1)} \exp \left[L (1 - T_r^{NM}) \right]$	Proposta para equações de estado cúbicas, melhora a predição de pressões de vapor de substâncias polares com alto ponto de ebulição normal.
Gasem et al. (2001) ^a	$\alpha(T_r, \omega) = \exp(A + BT_r) \left(1 - T_r^{f(\omega)} \right)$	Sugerida para o modelo PR, representa bem as pressões de vapor para uma variedade de compostos.
Haghtalab et al. (2010) ^b	$\alpha(T_r, \omega) = \exp(A + BT_r)(1 - f(\omega))$	A função foi utilizada na nova equação de estado a três parâmetros desenvolvida pelos autores.

^a $f(\omega) = C + D\omega + E\omega^2$

^b $f(\omega) = (C + D\omega + E\omega^2)^{\ln T_r}$

Twu (1988) foi o primeiro autor a apresentar requisitos que funções $\alpha(T)$ devem obedecer para serem consideradas fisicamente consistentes, ou seja, restrições que levam à correta avaliação das propriedades termodinâmicas sob qualquer condição de temperatura e pressão. Alguns anos mais tarde, Coquelet et al. (2004), ao sugerirem uma nova expressão para $\alpha(T)$, estabeleceram algumas imposições para representar pressões de vapor de compostos puros com maior precisão. Funções $\alpha(T)$ devem:

- (a) ser finitas e positivas em quaisquer temperaturas;
- (b) ser iguais a um no ponto crítico;
- (c) tender a zero quando a temperatura tende ao infinito; e
- (d) ser contínuas para $T > 0$, assim como as suas derivadas primeira e segunda, a fim de garantir a continuidade das propriedades termodinâmicas.

Por outro lado, Coquelet et al. (2004) não forneceram nenhuma demonstração

rigorosa acerca das regras enunciadas. Aliás, o item (c) é motivo de discordância entre pesquisadores, pois alguns defendem que a função $\alpha(T)$ deve tender a um valor constante diferente de zero no limite $T \rightarrow \infty$. Colina et al. (1997) publicaram uma demonstração em que $\alpha(T)$ se aproxima de zero e, nesse limite, a equação de estado cúbica se torna uma equação de esferas rígidas.

Young et al. (2016) verificaram a consistência de dez funções $\alpha(T)$ polinomiais e dez exponenciais quanto aos requisitos estabelecidos por Coquelet et al.. Nove formulações, em especial as polinomiais, foram consideradas inconsistentes. Por outro lado, ao estimarem pressões de vapor utilizando as diferentes funções, nenhuma correlação entre os melhores resultados e a forma da função foi encontrada. Vale ressaltar que os autores não avaliaram propriedades em condições supercríticas, nas quais as inconsistências normalmente estariam presentes.

Requisitos de Guennec et al. (2016)

Embora numerosas expressões para $\alpha(T)$ tenham sido elaboradas ao longo dos últimos cinquenta anos, elas são essencialmente empíricas, e nenhum critério teórico foi estabelecido para orientar o desenvolvimento de novas funções. Felizmente, novas diretrizes bem fundamentadas foram produzidas recentemente.

Guennec et al. (2016) publicaram um estudo em que um teste de consistência para funções $\alpha(T)$ é desenvolvido empiricamente, baseado na aplicação de duas funções $\alpha(T)$ para representar dados experimentais de uma mistura binária. Os autores concluíram que uma descrição precisa do sistema em condições subcríticas e supercríticas, incorporando significado físico, depende da consistência da função $\alpha(T)$ selecionada. Em um trabalho subsequente, é demonstrado que uma equação de estado cúbica combinada com uma expressão consistente torna os desvios entre propriedades supercríticas calculadas e experimentais cerca de nove vezes menor (GUENNEC et al., 2017).

Primeiramente, algumas das regras estabelecidas por Coquelet et al. (2004) foram retomadas e justificadas. Destacou-se que essas restrições factualmente possuem um significado físico:

(a) considerando a Equação 2.5, a função $\alpha(T)$ deve ser positiva, pois a pressão do sistema deve reduzir quando forças intermoleculares atrativas são mais pronunciadas, e deve assumir um valor constante quando $T \rightarrow \infty$:

$$\alpha(T) \geq 0 \quad (2.15)$$

(b) funções $\alpha(T)$ devem diminuir proporcionalmente ao aumento da temperatura, visto que a contribuição cinética para a energia do sistema se sobrepõe à contribuição de forças atrativas. Em outras palavras, esse efeito é representado matematicamente pela imposição de que a primeira derivada de $\alpha(T)$ deve ser negativa e tender a zero a fim de produzir o valor de $\alpha(T)$ constante no limite $T \rightarrow \infty$:

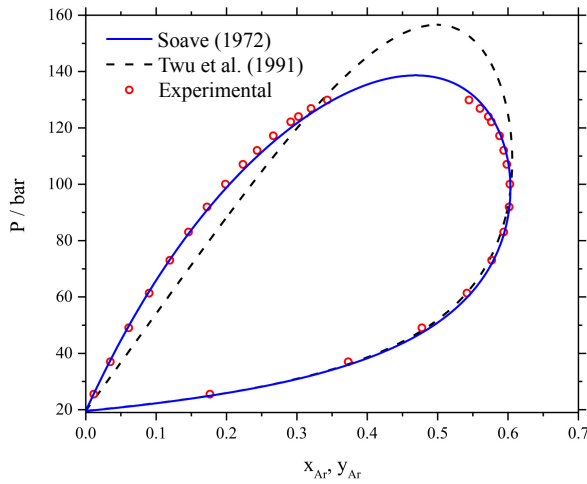
$$\frac{d\alpha(T)}{dT} \leq 0 \quad (2.16)$$

(c) funções $\alpha(T)$ devem ser contínuas, pois $\alpha(T)$ e suas derivadas constam no cálculo de outras propriedades termodinâmicas. Por exemplo, a derivada segunda aparece na expressão da capacidade calorífica residual a volume constante (c_v^r) quando esta é calculada a partir de uma equação de estado cúbica:

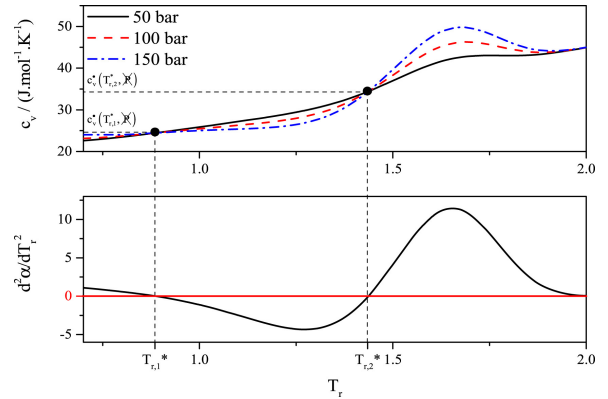
$$c_v^r(T, v) = \frac{a_c T}{b(\epsilon - \sigma)} \frac{d^2 \alpha(T)}{dT^2} \ln \left(\frac{v + \epsilon b}{v + \sigma b} \right) \quad (2.17)$$

Posteriormente, um estudo de caso foi utilizado para mostrar que os requisitos mencionados acima não são suficientes para assegurar predições de propriedades adequadamente. Dois novos critérios foram estabelecidos, baseados na análise de um diagrama de fases a temperatura constante da mistura CO₂–argônio, empregando simultaneamente o modelo PR, a função $\alpha(T)$ de Soave (1972) ou de Twu et al. (1991), e uma regra de mistura que combina as expressões de Huron e Vidal (1979) e Wilson (1964a). Os diagramas de equilíbrio são mostrados na Figura 2.1 (a). Lembrando que ambas as curvas foram geradas usando a mesma equação de estado e regras de mistura, a única diferença está na seleção da função $\alpha(T)$. Ao considerar apenas a curva tracejada na Figura 2.1 (a), é possível concluir equivocadamente que PR é incapaz de correlacionar os dados do sistema CO₂–argônio.

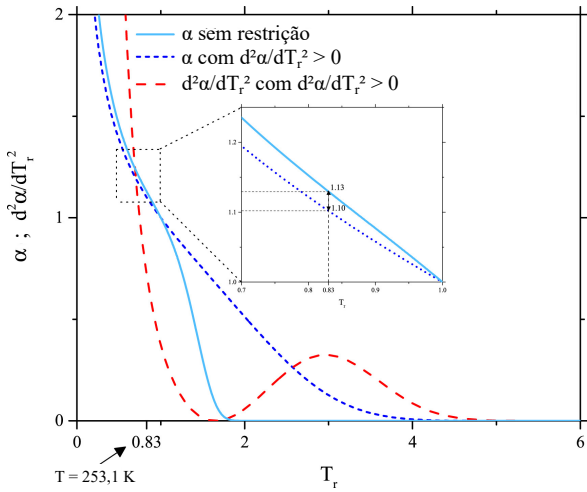
Uma investigação de c_v , Figura 2.1 (b), mostra que em duas temperaturas reduzidas, nas quais a função de Twu et al. (1991) apresenta pontos de inflexão, diferentes isóbaras se intersectam. Entretanto nenhuma evidência experimental desse comportamento foi observada, e os autores concluíram que não existe um significado físico



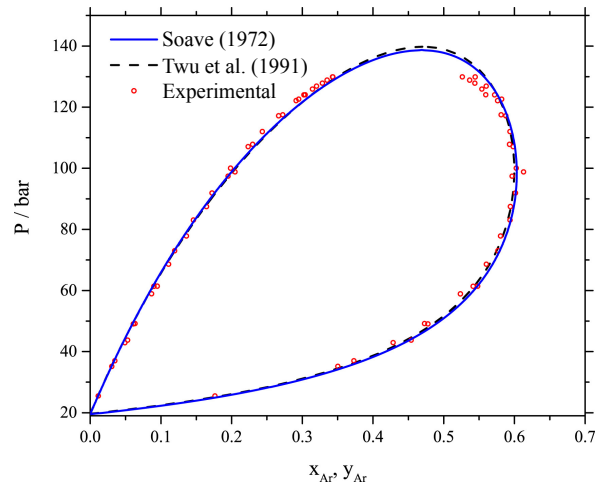
(a) Diagramas CO₂–argônio com α sem restrições.



(b) Cruzamento de isóbaras em $\frac{d^2 \alpha}{dT_r^2} = 0$ para o CO₂.



(c) α e $\frac{d^2 \alpha}{dT_r^2}$ para o CO₂ após a imposição da convexidade de α .



(d) Diagramas CO₂–argônio com $\frac{d^2 \alpha}{dT_r^2} \geq 0$.

Figura 2.1: Resultados para o sistema CO₂–argônio a 253,1 K utilizando o modelo de PR, diferentes funções $\alpha(T)$ e a restrição sobre a derivada segunda. Fonte: adaptado de Guennec et al. (2016).

associado à predição desse fenômeno. Dessa forma, pontos de inflexão em curvas de funções $\alpha(T)$ devem ser considerados inconsistentes, o que leva à definição de um novo requisito de consistência:

$$\frac{d^2 \alpha(T)}{dT^2} \geq 0 \quad (2.18)$$

A Figura 2.1 (c) apresenta as curvas da função de Twu et al. (1991) original e após a nova estimativa de parâmetros com a aplicação da Equação 2.18. Analisando as curvas na região subcrítica, percebe-se que poucas mudanças ocorrem, pois os parâmetros das funções foram estimados por meio de dados experimentais em temperaturas sub-

críticas; já em condições supercríticas, os valores de $\alpha(T)$ são bastante diferentes para uma mesma temperatura. De fato, a imposição da restrição melhora substancialmente a correlação dos dados experimentais, de acordo com a Figura 2.1 (d).

Mesmo assim, a inclusão desse último requisito não é suficiente para uma boa predição de outras propriedades termodinâmicas em condições supercríticas. A Figura 2.2 (a) exhibe a capacidade calorífica a pressão constante (c_p) do CO_2 , em que os dados pseudoexperimentais foram gerados através da equação de Span-Wagner. A curva da equação de PR combinada com a função de Twu et al. (1991) apresenta um formato de “onda” no intervalo entre $T_r \approx 1$ e $T_r \approx 3,5$, da mesma forma que a curva de $\frac{d^2\alpha(T)}{dT^2}$ na Figura 2.1 (c).

Para corrigir as predições, foi necessário eliminar a forma de “onda” através de uma restrição sobre a derivada terceira. Logo, de acordo com a relação abaixo, mais um requisito de consistência foi estabelecido:

$$\frac{d^3\alpha(T)}{dT^3} \leq 0 \quad (2.19)$$

As curvas de $\alpha(T)$ e $\frac{d^2\alpha(T)}{dT^2}$ com a imposição simultânea das restrições definidas pelas Equações 2.18 e 2.19 são mostradas na Figura 2.2 (b). Percebe-se o desaparecimento da “onda” na curva da derivada segunda e nas predições de c_p (Figura 2.2 (c)). Ainda, a função $\alpha(T)$ sem a restrição sobre a derivada terceira se aproxima de zero em $T_r \approx 4$, enquanto que a função que obedece a todas as regras impostas se aproxima de zero em $T_r \approx 8$, o que significa que o termo atrativo de equações de estado cúbicas tem uma influência expressiva mesmo em temperaturas mais altas.

Por fim, o diagrama de fases após a aplicação de todas restrições sobre as derivadas é mostrado na Figura 2.2 (d). Os requisitos de consistência estabelecidos por Guennec et al. (2016) são resumidos a seguir:

$$\alpha(T) \geq 0 \quad (2.15)$$

$$\frac{d\alpha(T)}{dT} \leq 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{d^2\alpha(T)}{dT^2} \geq 0 \quad (2.18)$$

$$\frac{d^3\alpha(T)}{dT^3} \leq 0 \quad (2.19)$$

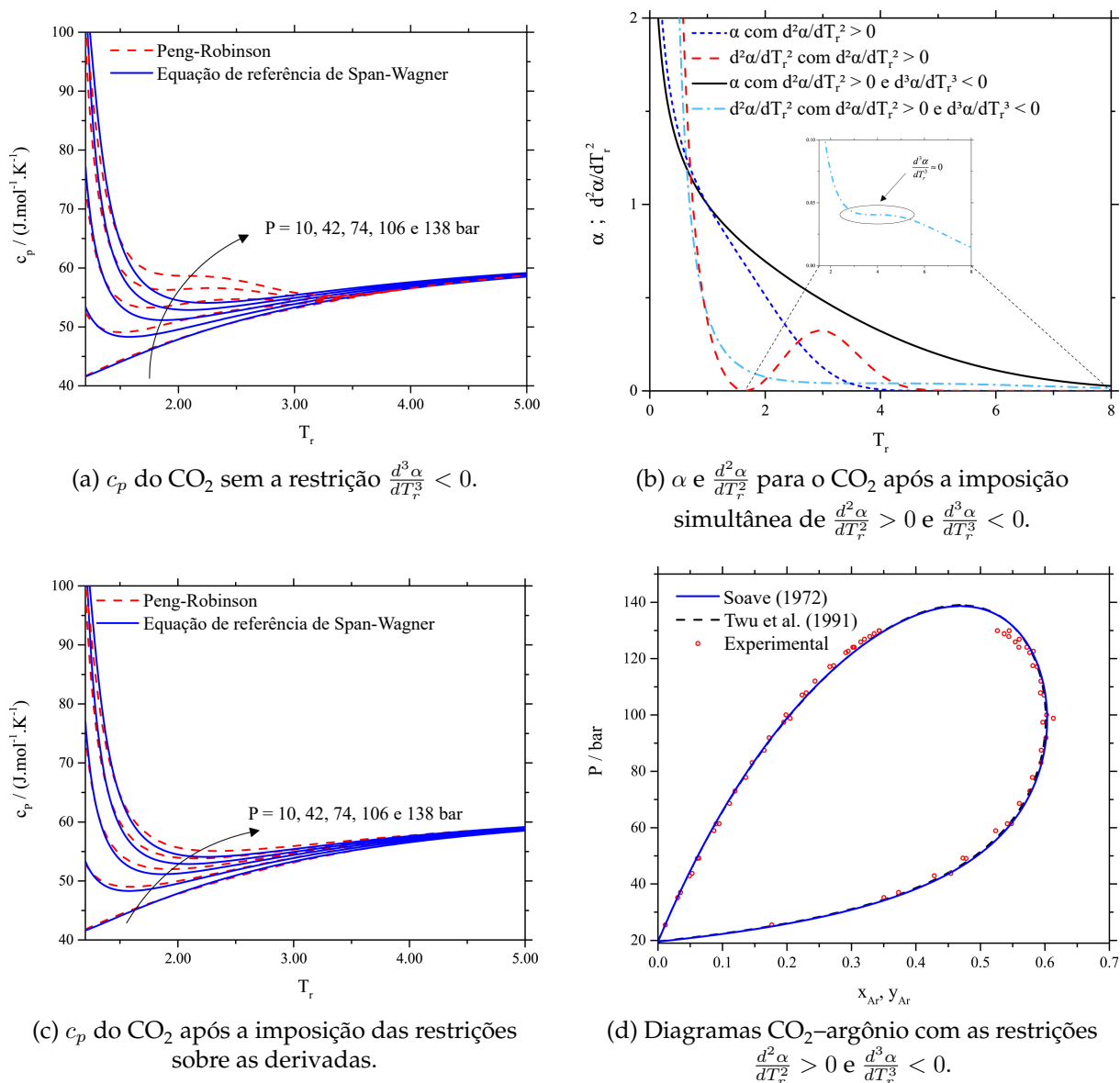


Figura 2.2: Resultados para o sistema CO_2 -argônio a 253,1 K utilizando o modelo de PR, diferentes funções $\alpha(T)$ e restrições sobre as derivadas segunda e terceira. Fonte: adaptado de Guennec et al. (2016).

Guennec et al. (2016) e Zhao et al. (2019) testaram diversas funções $\alpha(T)$ quanto ao atendimento dos requisitos de consistência. Nenhuma formulação polinomial foi capaz de passar pelo teste, mas expressões exponenciais são mais propensas a obedecer às regras estabelecidas. Destaca-se que nenhuma função disponível na literatura é capaz de passar pelo teste, a menos que seus parâmetros também sejam forçados a respeitar restrições adicionais.

Diferentemente de Guennec et al. (2016), que empregaram um procedimento de-

nominado “inverso”, no qual a dependência de $\alpha(T)$ em relação à temperatura é obtida a partir de propriedades macroscópicas, Yang et al. (2018) utilizaram uma abordagem teórica para demonstrar as Equações 2.15 e 2.16.

Embora requisitos de consistência foram elaborados e têm sido empregados em extrapolações na região supercrítica, há uma carência de investigação de sua aplicação em temperaturas baixas. Funções $\alpha(T)$ exibem bom desempenho em condições subcríticas acima de $T_r = 0,5$, pois os dados experimentais utilizados na otimização de parâmetros destas funções estão na faixa entre o ponto de ebulição normal (aproximadamente $T_r = 0,5$) até o ponto crítico (ZHAO et al., 2018; YOUNG et al., 2016).

2.1.4 Outras equações de estado

Apesar de fornecerem bons resultados para uma série de sistemas, as equações de estado cúbicas estão sujeitas a limitações, especialmente quando aplicadas a misturas. Valderrama (2003) ressalta que muitos parâmetros de interação podem ser requisitados em misturas complexas, e Kontogeorgis et al. (2020) afirmam que mesmo com a utilização de regras de mistura modernas, baseadas em modelos de g^E , o comportamento desses sistemas não é capturado.

Embora a alteração da contribuição atrativa do modelo de VDW seja mais comum, modificações do termo repulsivo também foram propostas. Um dos modelos mais empregados é o de Carnahan e Starling (1969) (CS), que incorporou o conceito de esferas rígidas e teve grande relevância no tratamento da fase líquida:

$$P(T, v) = \frac{RT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{v(1 - \eta)^3} \quad (2.20)$$

onde η é a fração de empacotamento em termos do covolume:

$$\eta = \frac{b}{4v}$$

Pouco tempo depois, os mesmos autores substituíram o termo repulsivo nos modelos de VDW e RK pela Equação 2.20, dando origem às equações Carnahan-Starling-van der Waals (CSVDW) e Carnahan-Starling-Redlich-Kwong (CSRK). Seus resultados

mostraram melhorias significativas na predição de fugacidades da fase vapor, pressões, densidades e entalpias (CARNAHAN; STARLING, 1972).

Equações de estado não cúbicas foram desenvolvidas como alternativas às cúbicas, introduzindo novos termos atrativos, repulsivos e relacionados às cadeias das moléculas por meio de uma perspectiva teórica. Todavia poucos avanços significativos foram obtidos quanto aos modelos já bem estabelecidos, e essas formulações estão praticamente esquecidas atualmente (KONTOGEOGIS et al., 2020). Exemplos equações de estado não cúbicas são a PHCT (*Perturbed Hard-Chain Theory*) (BERET; PRAUSNITZ, 1975), a PACT (*Perturbed-Anisotropic-Chain Theory*) (VIMALCHAND; DONOHUE, 1985), a COR (*Chain-Of-Rotators*) (CHIEN et al., 1983), e suas respectivas modificações.

De acordo com Wei e Sadus (2000), o desenvolvimento de equações de estado sempre foi essencialmente empírico. Por outro lado, a evolução da mecânica estatística associada a computadores cada vez mais poderosos tem permitido uma abordagem mais teórica, proporcionando cálculos confiáveis. As equações de estado cúbicas, mesmo combinadas com os melhores e mais atuais modelos de composição local, possuem deficiências quando aplicadas a sistemas com ligações de hidrogênio. Logo, para resolver esse tipo de problema, os novos modelos têm se baseado em teorias química, quase-química ou de perturbação, empregando diferentes expressões para cada interação intermolecular, além de incluir um termo de associação para interações fortes (KONTOGEOGIS et al., 2020).

Chapman et al. (1989; 1990), baseados em diversos trabalhos publicados anteriormente, propuseram a equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), que é definida em termos da energia de Helmholtz residual:

$$a^r \equiv a - a^{\text{GI}} = a^{\text{seg}} + a^{\text{chain}} + a^{\text{assoc}} \quad (2.21)$$

onde a^{seg} é a contribuição energética de interação entre segmentos (moléculas), que computa efeitos do potencial de esferas rígidas e de dispersão; a^{chain} considera efeitos das ligações covalentes formadoras de cadeias de segmentos; e a^{assoc} é a contribuição de interações entre sítios específicos, representando os efeitos associativos (ligações de hidrogênio).

Várias modificações do modelo SAFT foram sugeridas, e a grande diferença entre elas reside na forma de computar as interações físicas. Atualmente, de acordo com Kontogeorgis et al. (2020), a equação mais utilizada é a PC-SAFT (*Perturbed-Chain SAFT*), desenvolvida por Gross e Sadowski (2001), na qual a referência do modelo SAFT original, moléculas esféricas, é substituída pela hipótese de que uma molécula é formada por segmentos esféricos.

Kontogeorgis et al. (1996), em razão de necessidades de uma indústria petrolífera, uniram o modelo SRK com um termo de associação baseado em SAFT para obter a equação de estado *Cubic-Plus-Association* (CPA), que demonstrou excelentes resultados para diversos sistemas com ligações de hidrogênio (WEI; SADUS, 2000). Outro modelo teórico moderno é o NRHB (*NonRandom Hydrogen-Bonding*) (PANAYIOTOU et al., 2004). Formulações baseadas em COSMO serão revisadas posteriormente.

2.2 Equilíbrios de fases

Muitos processos industriais contemplam misturas de diferentes espécies. Produtos de interesse, contudo, devem ser separados de outros compostos através de operações que compreendem interações entre fases distintas. Assim, é necessário conhecer de que forma uma determinada espécie se distribui entre essas fases. Esta breve recapitulação do equilíbrio de fases é baseada nas obras de Koretsky (2012) e Smith et al. (2007).

Equilíbrio térmico, mecânico e químico

Para um sistema que se encontra dividido em duas fases α e β estar em equilíbrio térmico e mecânico, não devem existir gradientes de temperatura e pressão entre as fases:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2.22)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (2.23)$$

Apesar de esses critérios serem axiomáticos, pois suas forças motrizes envolvem propriedades mensuráveis, eles também podem ser demonstrados formalmente atra-

vés da maximização de entropia. Entretanto não se pode afirmar o mesmo em relação ao equilíbrio químico, sendo necessário utilizar relações termodinâmicas para estabelecer esse terceiro critério, que é responsável pela transferência de massa entre as fases.

Para um composto puro i , combinando a primeira e segunda leis da termodinâmica, a seguinte relação para a energia de Gibbs pode ser obtida:

$$(dG_i)_{T,P} \leq 0 \quad (2.24)$$

onde G_i é a energia de Gibbs da espécie i . Essa expressão mostra que a energia de Gibbs de um sistema a temperatura e pressão constantes nunca pode aumentar em um processo espontâneo, e o equilíbrio ocorre em um mínimo de energia.

Para duas fases α e β , G_i é dada por:

$$G_i = n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta \quad (2.25)$$

onde n_i e g_i são, respectivamente, o número de mol e a energia de Gibbs molar da espécie i . Diferenciando a Equação 2.25, aplicando a Equação 2.24, e lembrando que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$, a seguinte relação é obtida:

$$(g_i^\beta - g_i^\alpha)dn_i^\beta \leq 0 \quad (2.26)$$

Se $g_i^\beta = g_i^\alpha$, não há transferência da espécie i preferencialmente para uma das fases. Assim, o critério para o equilíbrio químico é dado por

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \quad (2.27)$$

O resultado pode ser estendido para misturas. Lembrando que G é uma propriedade dependente da temperatura, pressão e composição do sistema, sua variação pode ser descrita da seguinte forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \quad (2.28)$$

em que \bar{G}_i é definida como a energia de Gibbs parcial molar da espécie i , também conhecida como potencial químico (μ_i):

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.29)$$

Para duas fases α e β em equilíbrio,

$$dG = 0 = dG^\alpha + dG^\beta \quad (2.30)$$

Combinando-se as Equações 2.28, 2.29 e 2.30 e as relações de Maxwell apropriadas, obtém-se

$$0 = \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \right]^\alpha + \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \right]^\beta \quad (2.31)$$

expressão que é reduzida aplicando as condições para os equilíbrios térmico e mecânico:

$$0 = \left[\sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \right]^\alpha + \left[\sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \right]^\beta \quad (2.32)$$

Por fim, $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ em um sistema fechado, levando a

$$0 = \sum_{i=1}^m (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha \quad (2.33)$$

em que o equilíbrio químico é assegurado por

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.34)$$

Termodinâmica de soluções

O tratamento matemático do equilíbrio em termos do potencial químico é inconveniente, pois $\mu_i \rightarrow -\infty$ quando $P \rightarrow 0$ ou $x_i \rightarrow 0$. Dessa forma, uma outra propriedade termodinâmica foi introduzida, a fugacidade:

$$\mu_i - \mu_i^\circ \equiv RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \right) \quad (2.35)$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade da espécie i na mistura e \hat{f}_i° é a fugacidade da espécie i na mistura em um estado de referência. Substituindo a Equação 2.35 na Equação 2.34, o critério de equilíbrio químico pode ser obtido em termos da fugacidade:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (2.36)$$

Tomando como referência uma mistura de gases ideais ($\hat{f}_i^\circ = \hat{f}_i^{\text{GI}} = y_i P$), uma condição limite finaliza a definição de fugacidade:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{y_i P} \right) \equiv 1 \quad (2.37)$$

em que y_i é a fração molar da espécie i na fase vapor. A razão que está sujeita ao limite é recorrente na termodinâmica e denomina-se coeficiente de fugacidade da espécie i em mistura ($\hat{\phi}_i$):

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.38)$$

o qual corresponde a uma medida do desvio da fugacidade da espécie i em relação à sua pressão parcial, caso o sistema fosse um gás ideal.

Outro estado de referência bastante conveniente é a solução ideal. Nesse caso, \hat{f}_i° é dado pela relação

$$\hat{f}_i^\circ = \hat{f}_i^{\text{Id}} = x_i f_i \quad (2.39)$$

onde x_i é a fração molar da espécie i na fase líquida, e f_i é a fugacidade da espécie i pura.

O coeficiente de atividade da espécie i na mistura (γ_i) é definido por

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.40)$$

e é análogo a $\hat{\phi}_i$, definido anteriormente. O termo f_i pode ser calculado pela expressão

$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \left[\int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{v_i^l}{RT} dP \right] \quad (2.41)$$

na qual ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade da espécie i pura na condição de saturação, P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i , e v_i^l é o volume molar da espécie i na fase líquida. O termo exponencial, denominado fator de Poynting, é usualmente desprezado em pressões abaixo de 100 bar. Além disso, quando P_i^{sat} é baixa, $\phi_i^{\text{sat}} \approx 1$, e a equação anterior pode ser simplificada para

$$f_i \approx P_i^{\text{sat}} \quad (2.42)$$

γ_i , portanto, é calculado pela seguinte aproximação:

$$\gamma_i \approx \frac{\hat{f}_i}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (2.43)$$

Similarmente às propriedades residuais, é possível definir as propriedades em excesso. Uma propriedade em excesso corresponde à diferença entre o seu valor para uma solução real e o seu valor para uma solução ideal na mesma temperatura, pressão e composição. Para a energia de Gibbs em excesso (G^E),

$$G^E \equiv G - G^{\text{Id}} \quad (2.44)$$

onde G e G^{Id} são, respectivamente, as energias de Gibbs de uma solução real e de uma solução ideal.

Tomando a energia de Gibbs parcial molar em excesso (\bar{G}_i^E), uma relação pode ser encontrada para o coeficiente de atividade:

$$\bar{G}_i^E \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{Id}} = \mu_i - \mu_i^{\text{Id}} = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{Id}}} \right) = RT \ln \gamma_i \quad (2.45)$$

Empregando a relação

$$g^E = \sum_i x_i \bar{G}_i^E \quad (2.46)$$

onde g^E é a energia de Gibbs molar em excesso do líquido, e combinando-a com a Equação 2.45, a seguinte equação é obtida:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.47)$$

Logo é factível calcular o coeficiente de atividade de cada espécie em solução se uma expressão para g^E dependente da composição for utilizada. Essas expressões chamam-se *modelos de energia de Gibbs em excesso*.

2.3 Modelos de energia de Gibbs em excesso

Margules

g^E é uma função dependente da temperatura, pressão e composição; entretanto a influência da pressão em líquidos em pressões baixas e moderadas é fraca e, portanto,

desprezível (SMITH et al., 2007). Os primeiros modelos foram propostos de forma empírica. Para uma mistura binária, uma série de potências foi introduzida por Redlich e Kister (1948) a fim de computar coeficientes de atividade:

$$\frac{g^E}{x_1x_2RT} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (2.48)$$

O caso mais simples da Equação 2.48 é o modelo de Margules de dois sufixos (ou de um parâmetro) (MARGULES, 1895),

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (2.49)$$

onde A é uma constante para uma dada temperatura. Os coeficientes de atividade são dados por

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (2.50a)$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (2.50b)$$

Esse modelo tem uma expressão simétrica na composição e, da mesma forma, fornece valores de γ_i simétricos. Assim, a sua gama de aplicações é bastante reduzida.

Truncando-se a Equação 2.48 no segundo termo, obtém-se o modelo de Margules de três sufixos (ou de dois parâmetros), que é assimétrico:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2(A_{21}x_1 + A_{12}x_2) \quad (2.51)$$

onde A_{12} e A_{21} são constantes a uma dada temperatura. As expressões para os coeficientes de atividade são

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (2.52a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (2.52b)$$

van Laar

van Laar desenvolveu um novo modelo postulando que o comportamento de dois líquidos puros e sua mistura podem ser representados pela equação de VDW. A partir disso, arbitrou um caminho termodinâmico para representar o processo de

mistura, assumindo que não há variação de volume e que a entropia de mistura é idêntica à de uma solução ideal. A equação de estado foi utilizada para obter uma expressão para g^E dependente dos parâmetros de covolume e atrativo das substâncias puras (LAAR, 1910; LAAR, 1913; PENG, 2010). Na sua forma atual,

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \frac{A_{12} A_{21}}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \quad (2.53)$$

e os coeficientes de atividade são calculados pelas relações:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (2.54a)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (2.54b)$$

Wilson

Wilson (1964a) introduziu o conceito de composição local ao propor um modelo semi empírico, que também foi a base para o desenvolvimento dos modelos subsequentes. Diferentemente dos modelos anteriores, que consideram o comportamento randômico da mistura e são restritos a moléculas semelhantes, presume-se que, no interior de uma mistura líquida, determinados pontos da solução podem apresentar uma composição local diferente da composição global do sistema. Isso causa orientações moleculares não aleatórias e interações de curto alcance, que são provenientes da ação de forças intermoleculares e diferenças de tamanho (SMITH et al., 2007). Para uma mistura com um número qualquer de componentes, a formulação do modelo de Wilson é descrita a seguir (ORYE; PRAUSNITZ, 1965):

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2.55)$$

em que os parâmetros de ajuste são dados por

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (2.56a)$$

$$\Lambda_{ji} \equiv \frac{v_i}{v_j} \exp \left(- \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (2.56b)$$

que dependem dos volumes molares dos componentes puros (v_i) e das energias de interação entre as moléculas i e j (λ_{ij}). O coeficiente de atividade é calculado por

$$\ln \gamma_k = - \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (2.57)$$

O modelo de Wilson é capaz de lidar com misturas multicomponentes a partir de parâmetros obtidos de dados experimentais de sistemas binários (ORYE; PRAUSNITZ, 1965), mas não descreve misturas que exibem miscibilidade parcial (KORETSKY, 2012).

NRTL

O modelo *NonRandom Two-Liquid* (NRTL) foi proposto por Renon e Prausnitz (1968), e também é baseado no conceito de composições locais. A equação NRTL é capaz de descrever sistemas com elevados desvios da idealidade, miscibilidade parcial e misturas de espécies orgânicas e água (KORETSKY, 2012). A formulação para g^E é

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (2.58)$$

onde os parâmetros são dados por

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.59a)$$

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (2.59b)$$

e

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.60a)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (2.60b)$$

g_{ij} corresponde à energia de interação entre as moléculas i e j , e α_{ij} é relacionado ao grau de não aleatoriedade da mistura. O coeficiente de atividade é obtido através da relação

$$\ln \gamma_k = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{jk} G_{jk} x_j}{\sum_{i=1}^m G_{ik} x_i} + \sum_{j=1}^m \frac{G_{kj} x_j}{\sum_{i=1}^m G_{ij} x_i} \left(\tau_{kj} - \frac{\sum_{l=1}^m \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{i=1}^m G_{ij} x_i} \right) \quad (2.61)$$

UNIQUAC

Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram um modelo mais sofisticado, denominado *UNIversal QUAsi-Chemical* (UNIQUAC), que é uma extensão da equação de Wilson. Os autores consideraram que g^E é composta de duas contribuições:

$$g^E = g^{E, \text{combinatorial}} + g^{E, \text{residual}} \quad (2.62)$$

onde o termo combinatorial (ou entrópico) é devido aos tamanhos e formas das moléculas, e o termo residual (ou energético) está relacionado às forças intermoleculares e volumes livres entre os componentes. O equacionamento do modelo é apresentado abaixo:

$$g^{E, \text{combinatorial}} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.63)$$

$$g^{E, \text{residual}} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.64)$$

em que z é o número de coordenação, geralmente assumido como igual a 10; Φ_i e θ_i são, respectivamente, as frações de volume e de área da espécie i :

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.65)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.66)$$

onde r_i e q_i são, respectivamente, os parâmetros proporcionais ao volume e à área superficial da espécie i .

O parâmetro τ_{ji} é função de u_{ji} , que corresponde à energia de interação entre as moléculas j e i :

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (2.67)$$

O coeficiente de atividade para uma mistura com um número qualquer de componentes é calculado pela expressão

$$\ln \gamma_i = \overbrace{\ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)}^{\ln \gamma_i^{\text{combinatorial}}} - \underbrace{q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}}_{\ln \gamma_i^{\text{residual}}} \quad (2.68)$$

onde

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.69)$$

O UNIQUAC é um bom modelo para diversas substâncias polares e apolares, e apenas os parâmetros energéticos devem ser determinados por meio de dados experimentais apesar do equacionamento bastante elaborado; r_i e q_i são obtidos através da estrutura das moléculas.

UNIFAC

Todos os modelos tratados até aqui são denominados *não preditivos* por causa da presença de parâmetros de interação binária ajustáveis (λ_{ij} , g_{ij} e u_{ij}) que são determinados a partir de dados experimentais já existentes da mistura a ser modelada. Baseados no UNIQUAC, Fredenslund et al. (1975) publicaram uma modificação com um caráter mais preditivo, o *UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients* (UNIFAC). Nesse modelo, as interações moleculares são decompostas, através do método de contribuição de grupos, em interações entre cada um dos grupos que formam as moléculas. Desse modo, os coeficientes de atividade podem ser calculados sem dados experimentais de uma molécula ou mistura específica.

A expressão original do UNIFAC para o coeficiente de atividade mantém a contribuição combinatorial do UNIQUAC, mas modifica o termo residual:

$$\ln \gamma_i = \overbrace{\ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j}^{\ln \gamma_i^{\text{combinatorial}}} + \underbrace{\sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})}_{\ln \gamma_i^{\text{residual}}} \quad (2.70)$$

onde

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.71)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.72)$$

em que $\nu_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i , e R_k e Q_k são os parâmetros de volume e área do grupo k , respectivamente.

$\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k na espécie i pura, e Γ_k , na mistura:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.73)$$

onde Θ_m é a fração de área superficial do grupo m :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.74)$$

e X_m é a fração molar do grupo m na mistura. Ψ_{nm} é calculado por

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{u_{nm} - u_{mm}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{RT} \right) \quad (2.75)$$

em que u_{nm} corresponde à energia de interação entre os grupos n e m ; a_{nm} e a_{mn} são os parâmetros de interação de grupo, os quais são obtidos através de uma grande quantidade dados experimentais. Salienta-se que $a_{nm} \neq a_{mn}$, pois esses parâmetros correspondem à diferença de energias de interação entre dois grupos distintos e dois grupos idênticos, em que $u_{nm} = u_{mn}$ e $u_{mm} \neq u_{nn}$, respectivamente.

O modelo UNIFAC apresenta bom desempenho para cálculos de ELV. Os parâmetros podem ser utilizados em qualquer mistura, pois as interações entre os grupos m e n não dependem das moléculas que os contêm. Por outro lado, não é possível distinguir isômeros.

Diversas modificações foram propostas para o UNIFAC, incluindo alterações no termo combinatorial e na dependência do termo residual em relação à temperatura, além de revisões e extensões da matriz de parâmetros, sendo um dos modelos de maior êxito até hoje.

Conclusão

Os modelos de composição local são adequados para a maioria das aplicações na engenharia (SMITH et al., 2007) e, antes do surgimento de modelos mais avançados, tais como SAFT, CPA e COSMO, eram as únicas opções confiáveis para representar o equilíbrio de fases. Além disso, a combinação de equações de estado com modelos de g^E é um recurso bastante útil para a descrição de muitos sistemas complexos (KONTO-GEORGIS et al., 2020). Nesta seção, apenas os modelos clássicos foram abordados. O detalhamento de equações baseadas em COSMO será tratado posteriormente.

2.4 Regras de mistura

As equações de estado também devem ser capazes de descrever o comportamento de misturas. Os parâmetros a e b de equações de estado cúbicas são obtidos para componentes puros através da correlação com suas propriedades críticas; entretanto, no caso de misturas, nenhuma teoria fornece a dependência desses parâmetros em relação à composição do sistema, e as chamadas regras de mistura associam parâmetros de mistura e parâmetros de espécies puras (a_i e b_i) (SMITH et al., 2007).

As regras de mistura de van der Waals (vdW) são os exemplos mais simples:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.76)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.77)$$

onde a_{ij} é calculado por uma regra de combinação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.78)$$

na qual k_{ij} é um parâmetro de interação binária entre as espécies i e j , que é obtido por meio de ajuste a dados experimentais.

As regras de mistura clássicas produzem bons resultados para misturas de compostos apolares. A expressão proposta por Huron e Vidal (1979) (HV) é considerada a primeira das regras de mistura avançadas, as quais são baseadas em modelos de g^E e adequadas para sistemas com espécies polares.

Apesar de HV ter representado um importante avanço em relação à regra clássica, seu desenvolvimento toma como referência $P \rightarrow \infty$, condição que leva a cálculos de equilíbrio incorretos em baixas pressões. Modificações de HV foram apresentadas por Michelsen (1990a; 1990b) (MHV1), Dahl e Michelsen (1990) (MHV2), Boukouvalas et al. (1994) (LCVM) e Orbey e Sandler (1995) (HVOs). Wong e Sandler (1992) (WS) enunciaram uma regra de mistura mais consistente do ponto de vista da mecânica estatística, que estabelece que o segundo coeficiente do virial, quando calculado a partir de uma equação de estado, possui uma dependência quadrática da composição. HV, MHV1 e MHV2 não satisfazem essa condição (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

Holderbaum e Gmehling (1991) desenvolveram o notável modelo *Predictive Soave-Redlich-Kwong* (PSRK), no qual a equação de estado SRK com a função $\alpha(T)$ de Mathias e Copeman (1983) (MC) foi combinado com o modelo preditivo UNIFAC. Para tanto, sua formulação emprega a regra de mistura MHV1:

$$a = b \left[\frac{g_0^E}{A_1} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right] \quad (2.79)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.80)$$

onde g_0^E corresponde a g^E no limite $P \rightarrow 0$ calculado pelo modelo UNIFAC; $A_1 = -0,593$ para MHV1; e $A_1 = -0,64663$ para PSRK.

Os autores também estenderam a matriz de parâmetros do UNIFAC, incluindo seis gases, e sua última revisão considerada pelo consórcio UNIFAC pode ser encontrada no trabalho de Horstmann et al. (2005).

De acordo com Li et al. (1998), o modelo PSRK, assim como as outras regras de mistura com base teórica, fornece resultados ruins para sistemas altamente assimétricos, tais como misturas de alcanos com tamanhos de cadeia bastante díspares. Esse problema foi atribuído à presença do termo combinatorial de Flory-Huggins (FH) ($\sum x_i \ln(b/b_i)$), e sua correção pode ser realizada de duas formas:

(a) introduzir uma correção empírica ao modelo de g^E , como executado por Li et al. (1998) ao modificarem a forma de computar os parâmetros R_k e Q_k ; e

(b) ignorar o termo de FH, tanto no modelo de g^E quanto na regra de mistura. Essa ideia foi utilizada por Voutsas et al. (2004) no desenvolvimento da regra de mistura UMR (*Universal Mixing Rule*). Ambas as abordagens produziram resultados satisfatórios para sistemas assimétricos.

Mais recentemente, Staudt e Soares (2012) sugeriram a regra de mistura SCMR (*Self-Consistent Mixing Rule*), em que a única simplificação realizada foi considerar o volume em excesso (v^E) igual a zero. Para baixas pressões, o g^E computado por um modelo de atividade pode ser apropriadamente reproduzido pela regra SCMR combinando o mesmo modelo com uma equação de estado, o que justifica a sua autoconsistência. A extensão para altas pressões e temperaturas e condições supercríticas foi realizada assumindo um estado de referência em que o coeficiente de expansão tér-

mica (β) de uma substância pura é constante, o que evita dificuldades ao determinar o volume molar de um componente puro. Além disso, a SCMR demonstrou bons resultados quando associada a modelos baseados em COSMO. Wang et al. (2018) propuseram uma modificação (mSCMR) cuja capacidade preditiva de gases com baixa temperatura crítica foi aprimorada.

2.5 Modelos baseados em COSMO

2.5.1 A teoria COSMO

Buscando contribuir com o tratamento do fenômeno de solvatação, Klamt e Schüürmann (1993) publicaram um estudo em que é desenvolvido um modelo pertencente à classe daqueles que consideram os solventes como contínuos dielétricos. Nessa perspectiva, uma molécula de soluto é introduzida em um fluido que possui uma dada permissividade elétrica (ϵ), formando uma cavidade. De acordo com a Figura 2.3, a distribuição de cargas do soluto provoca uma polarização do meio dielétrico, o qual responde com uma distribuição de cargas na interface, também denominada *superfície acessível ao soluto*.

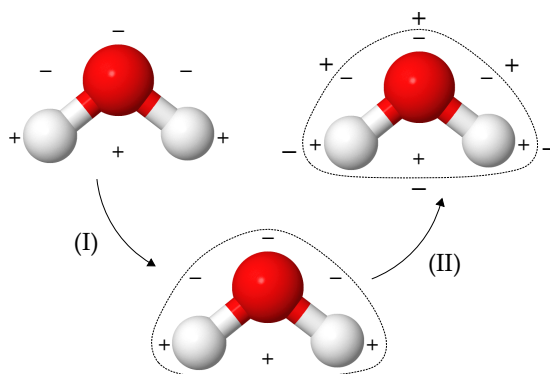


Figura 2.3: Esquema de solvatação de uma molécula em um meio dielétrico: (I) construção de uma cavidade no formato da molécula; (II) solvatação produzindo cargas aparentes induzidas na interface solvente-soluto.

Partindo da premissa de que um meio com permissividade muito alta, por exemplo a água, pode ser aproximado como um dielétrico infinitamente forte (ou con-

dutor perfeito), os autores deduziram as expressões matemáticas para determinar a densidade de cargas superficiais de uma cavidade de formato arbitrário, e intitularam o seu modelo de *COnductor-like Screening MOdel* (COSMO). A teoria pode ser estendida para valores finitos de ϵ através da inclusão de um fator de correção.

Para uma superfície de forma arbitrária, ao contrário de conformações esféricas e elipsoidais, as equações devem ser resolvidas numericamente. Nesse caso, o procedimento adotado é a discretização da superfície acessível ao soluto em pequeníssimos *segmentos*, e assume-se que cada um deles possui uma densidade de carga superficial (σ_m) constante. A Figura 2.4 ilustra os segmentos na forma de pontos; a superfície de carga induzida é gerada com o auxílio de pacotes computacionais de química quântica (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993; MULLINS et al., 2006).

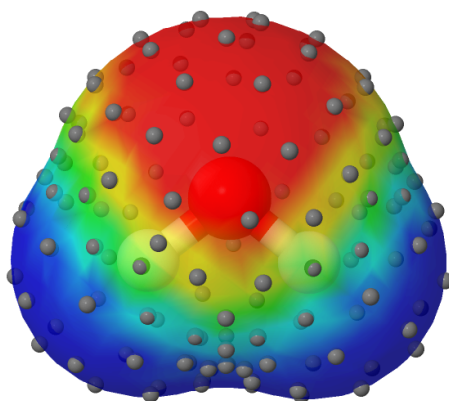


Figura 2.4: Representação da superfície de cargas induzidas de uma molécula de água discretizada em segmentos. Imagem gerada pelo *software* JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010).

2.5.2 Modelos de energia de Gibbs em excesso

Modelos de contribuição de grupos, tais como UNIFAC e PSRK, apesar de seu caráter preditivo, não podem ser utilizados quando os parâmetros de interação dos grupos funcionais não estão incluídos em sua base de dados (LIN; SANDLER, 2002; YANG et al., 2010). Além disso, às vezes, é necessário estimar coeficientes de atividade de misturas que não dispõem de dados experimentais suficientes (PRAUSNITZ et al., 1999).

Os modelos baseados em COSMO, em virtude de seu forte embasamento teórico e menor dependência de dados empíricos, são vistos como alternativas às questões mencionadas anteriormente. Para sua aplicação, apenas alguns parâmetros devem ser estimados uma única vez utilizando dados de misturas, e, a partir deles, diversas propriedades termodinâmicas podem ser avaliadas. Logo modelos do tipo COSMO são quase plenamente preditivos.

2.5.2.1 COSMO-RS

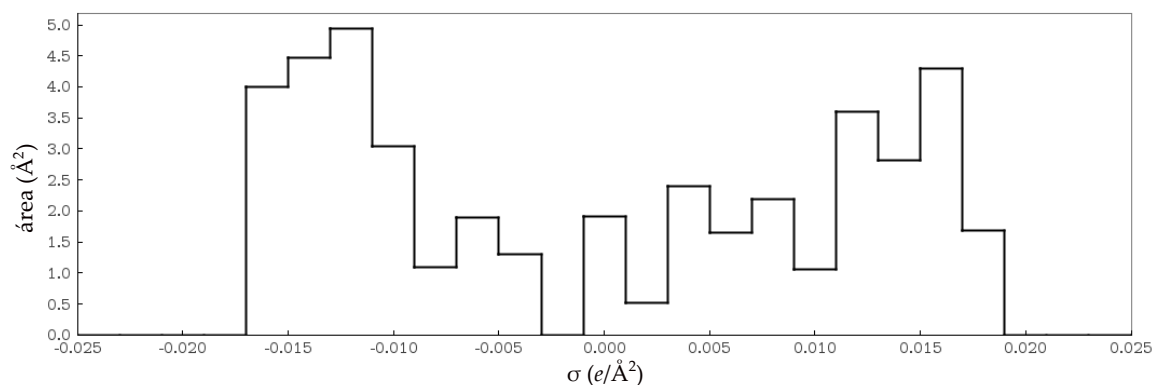
Até o advento do modelo COSMO para a solvatação, os modelos de contínuos dielétricos explicavam bem os fenômenos associados à hidratação, mas sua performance quando aplicados a outros solventes, que não são tão fortes quanto a água, era desconhecida. Klamt (1995) propôs o *COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents* (COSMO-RS), o qual consiste em uma extensão do modelo COSMO que computa desvios da idealidade que ocorrem em solventes reais. Nesse estudo, é desenvolvido um tratamento quantitativo para solventes reais que abriu caminho para o cálculo de parâmetros termodinâmicos de componentes puros e misturas. Pouco tempo depois, Klamt et al. (1998) refinaram e parametrizaram o modelo para reproduzir propriedades termodinâmicas.

Retomando a Figura 2.4, para representar uma fase condensada com quase nenhuma superfície livre no seio do fluido, deve-se considerar que cada segmento da superfície forma um par com um segmento de outra molécula. Como a única propriedade conhecida de cada segmento é a sua densidade de carga, as propriedades das moléculas devem ser expressas como uma função da quantidade de segmentos ou da área superficial que detém a mesma densidade de carga. Ainda, existe uma quantidade infinitamente grande de contatos possíveis em uma solução real, e é necessário recorrer à termodinâmica estatística. Portanto, o sistema pode ser caracterizado por uma função de probabilidade que demonstra a distribuição de segmentos em relação à densidade de carga:

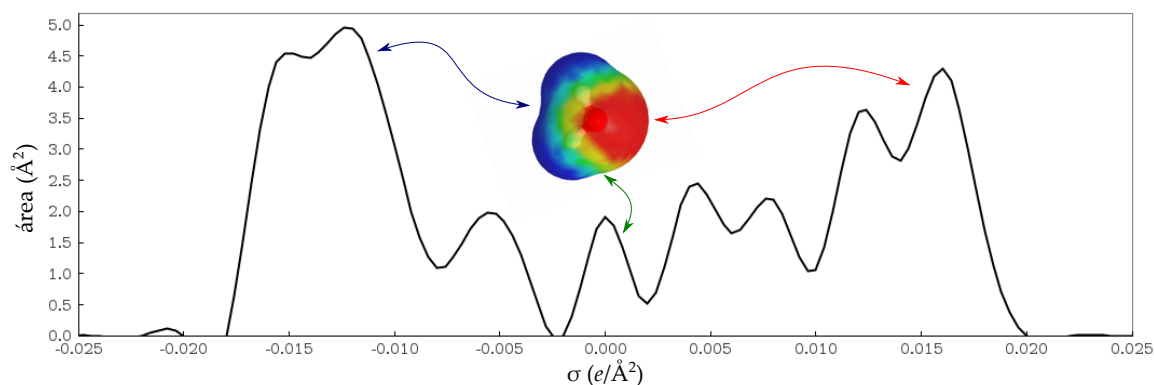
$$p_i(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_{M,i}} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (2.81)$$

na qual $p_i(\sigma)$ é a probabilidade de encontrar um elemento na molécula i com densidade de carga σ ; $n_i(\sigma)$ é o número total de segmentos com densidade de carga σ ; $n_{M,i}$

corresponde ao número total de segmentos de superfície na molécula i ; e $A_i(\sigma)$ é a área superficial de todos os segmentos com densidade de carga σ . A projeção gráfica dessa função, Figura 2.5, é conhecida como *perfil- σ* .



(a) Perfil- σ da água na forma de histograma.



(b) Perfil- σ da água na forma de curva suave.

Figura 2.5: Perfil- σ da água. Imagens geradas pelo *software* JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010).

De acordo com a Figura 2.5 (a), a distribuição de densidades de carga pode ser representada na forma de um histograma. A Figura 2.5 (b) mostra uma curva suave para o mesmo perfil- σ , na qual estão indicadas as densidades de carga induzidas negativas (em azul), positivas (em vermelho) e neutras (em verde).

O perfil- σ de uma solução é obtido pela soma ponderada dos perfis- σ de todos os componentes:

$$p_S(\sigma) = \frac{\sum_i x_i n_{M,i} p_i(\sigma)}{\sum_i x_i n_{M,i}} = \frac{\sum_i x_i A_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i A_i} \quad (2.82)$$

Bancos de dados de perfis- σ com livre acesso para utilização em modelos COSMO foram publicados por Mullins et al. (2006) e Ferrarini et al. (2018).

A concepção do COSMO-RS como um modelo de g^E surge no trabalho de Klamt e Eckert (2000). A expressão para o coeficiente de atividade é dada por

$$\ln \gamma_i = \frac{\mu_{i/S} - \mu_{i/i}}{RT} \quad (2.83)$$

onde $\mu_{i/S}$ e $\mu_{i/i}$ são, respectivamente, os potenciais químicos da espécie i na solução S e da espécie i pura. O potencial químico $\mu_{i/S}$ é calculado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mu_{i/S} &= \mu_{i/S}^{\text{residual}} + \mu_{i/S}^{\text{combinatorial}} \\ &= \int p_i(\sigma) \mu_S(\sigma) d\sigma - RT \left[\lambda \ln A_S + L_1 + \frac{z}{2} \frac{V_i}{V_0} L_2 \right] \end{aligned} \quad (2.84)$$

com

$$\begin{aligned} L_1 &= 1 - \frac{A_i}{A_S} + \ln \frac{A_i}{A_S} \\ L_2 &= 1 - \frac{V_i}{V_S} \frac{A_S}{A_i} + \ln \left(\frac{V_i}{V_S} \frac{A_S}{A_i} \right) \end{aligned}$$

onde λ é um parâmetro ajustável e igual a 0,3; z é o número de coordenação, também ajustável e igual a 7,2; A_S e A_i são, respectivamente, a área superficial média do solvente e a área superficial da espécie i ; V_S e V_i são, respectivamente, o volume molecular médio do solvente e o volume molecular da espécie i ; e V_0 é o volume parcial de uma unidade de metileno, usada para fins de normalização (assim como no UNIFAC).

Para cada contato entre dois segmentos de duas moléculas distintas, há uma energia de interação associada às suas densidades de carga superficiais (σ e σ' , respectivamente). A grandeza $\mu_S(\sigma)$, na Equação 2.84, corresponde ao potencial químico de uma área de contato molecular média de tamanho a_{eff} com densidade de carga σ na solução S . Esse potencial é calculado por uma função que depende de $p_S(\sigma)$:

$$\mu_S(\sigma) = -RT \ln \left[\int d\sigma' p_S(\sigma') \exp \left(\frac{\mu_S(\sigma') - a_{\text{eff}} e(\sigma, \sigma')}{RT} \right) \right] \quad (2.85)$$

em que a_{eff} é a área de contato efetiva; e $e(\sigma, \sigma')$ é um funcional que estima as energias de interação associadas a desajustes de carga (efeitos eletrostáticos) entre os segmentos em contato e a ligações de hidrogênio; interações de dispersão já são consideradas no

estado de referência de energia do modelo. A Equação 2.85 é considerada autoconsistente e deve ser resolvida iterativamente. Em suma, o objetivo do modelo é calcular o potencial químico associado a cada segmento, e a soma de todas essas contribuições individuais produz o potencial químico da molécula.

A fim de gerar previsões de ELV para diversos sistemas, Constantinescu et al. (2005) empregaram o modelo COSMO-RS e a regra de mistura HV combinados com a equação de estado SRK. Os resultados mostraram que o COSMO-RS é uma alternativa ao UNIFAC modificado, pois os desvios na pressão e composição obtidos foram similares para ambos os modelos. A avaliação do sistema ternário acetona/metanol/água em altas pressões revelou que o COSMO-RS apresenta desempenho superior.

Leonhard et al. (2009) compararam a aplicação do COSMO-RS juntamente com diferentes regras de mistura na equação de estado PR. Como nenhuma das regras se sobressaiu, elas apenas estendem a utilização do modelo COSMO para calcular não idealidades da fase vapor.

2.5.2.2 COSMO-SAC

Uma imperfeição do modelo COSMO-RS é sua inconsistência termodinâmica quando se aplica a equação de Gibbs-Duhem, e Klamt e Eckert (2000) já haviam executado as devidas correções no cálculo de $\mu_{i/S}$, especificamente no termo combinatorial. Mesmo assim, Lin e Sandler (2002) resolveram sanar esse problema propondo uma variante do COSMO-RS chamada *COnductor-like Screening MOdel – Segment Activity Coefficient* (COSMO-SAC), ainda considerando a última versão do COSMO-RS como não consistente.

O COSMO-SAC modifica a forma de computar os coeficientes de atividade, sugerindo um novo conjunto de equações que estão relacionadas à energia livre de solvatação (ΔG^{*sol}) seguindo um caminho hipotético, de maneira similar ao esquema apresentado na Figura 2.3, conforme discutido pelos mesmos autores em um trabalho anterior (LIN; SANDLER, 1999):

- (a) as cargas sobre o soluto são “desligadas”, e a partícula é inserida no solvente,

formando uma cavidade. A mudança energética é dada pela energia livre de formação de cavidade (ΔG^{*cav}), que é resultado de interações repulsivas entre o solvente e o soluto;

(b) as cargas do solvente sobre o soluto são “ligadas”, restaurando a sua configuração eletrônica. Avalia-se esse processo por meio da energia livre de carregamento (ΔG^{*chg}), que é resultado de interações atrativas entre o solvente e o soluto. Então

$$\Delta G^{*sol} = \Delta G^{*cav} + \Delta G^{*chg} \quad (2.86)$$

O sobrescrito * indica que o soluto está em uma posição fixa na solução.

Lin e Sandler (1999) obtiveram uma expressão para o coeficiente de atividade dada por:

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{*chg} - \Delta G_{i/i}^{*chg}}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{\text{combinatorial}} \quad (2.87)$$

Aqui, foi mantida a mesma notação utilizada na revisão do modelo COSMO-RS. O termo combinatorial de Staverman-Guggenheim (SG) mostrou ser adequado para o cálculo de ΔG^{*cav} , e corresponde à mesma contribuição combinatorial do UNIFAC (Equação 2.70):

$$\ln \gamma_{i/S}^{\text{combinatorial}} = \ln \gamma_{i/S}^{\text{SG}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.88)$$

Lembrando do caminho hipotético descrito anteriormente, num modelo COSMO, o primeiro passo corresponde à solvatação em um condutor perfeito, o que leva a uma energia livre de solvatação ideal (ΔG^{*SI}), seguido da restauração das propriedades do solvente. Matematicamente (LIN; SANDLER, 2002),

$$\Delta G^{*chg} = \Delta G^{*SI} + \Delta G^{*rest} \quad (2.89)$$

onde ΔG^{*rest} é a energia livre de restauração. A aplicação dessa relação à Equação 2.87 fornece

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{*rest} - \Delta G_{i/i}^{*rest}}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{\text{SG}} \quad (2.90)$$

em que ΔG^{*SI} é a mesma para a dissolução do soluto no solvente e no líquido puro, e os termos se anulam. ΔG^{*rest} pode ser determinada via modelos COSMO.

Similarmente ao COSMO-RS, que computa $\mu_S(\sigma)$ para uma dada área de contato efetiva, o modelo COSMO-SAC atribui um potencial químico para um segmento m em

uma solução S ($\mu_S(\sigma_m)$), dado que esse segmento possui uma densidade de carga σ_m . Sua dedução rigorosa envolve termodinâmica estatística, e a expressão obtida é

$$\mu_S(\sigma_m) = -RT \ln \left[\sum_{\sigma_n} \exp \left(\frac{-E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu_S(\sigma_n)}{RT} \right) \right] + RT \ln p_S(\sigma_m) \quad (2.91)$$

onde $E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n)$ corresponde à energia de interação entre um par de segmentos, proveniente do passo de restauração das cargas do solvente. $E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n)$, equivalente ao termo $a_{\text{eff}}e(\sigma, \sigma')$ na Equação 2.85, avalia diferentes contribuições energéticas:

$$\begin{aligned} E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n) &= E_{\text{mf}}(\sigma_m, \sigma_n) + E_{\text{hb}}(\sigma_m, \sigma_n) + E_{\text{ne}}(\sigma_m, \sigma_n) \\ &= \frac{\alpha'}{2}(\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{\text{hb}} \max\{0, \sigma_{\text{acc}} - \sigma_{\text{hb}}\} \min\{0, \sigma_{\text{don}} + \sigma_{\text{hb}}\} + c_{\text{ne}} \end{aligned} \quad (2.92)$$

em que:

(a) $E_{\text{mf}}(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha'}{2}(\sigma_m + \sigma_n)^2$ é a contribuição de desajustes de carga (*misfit*, ou efeitos eletrostáticos) entre os segmentos. α' é a constante de desajuste de carga:

$$\alpha' = f_{\text{pol}} \times \alpha = f_{\text{pol}} \times \frac{0,3 a_{\text{eff}}^{3/2}}{\epsilon_0} \quad (2.93)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e f_{pol} é o fator de polarizabilidade, que atua como um fator de correção por causa da polarização eletrônica que ocorre na formação de um contato entre dois segmentos;

(b) $E_{\text{hb}}(\sigma_m, \sigma_n) = c_{\text{hb}} \max\{0, \sigma_{\text{acc}} - \sigma_{\text{hb}}\} \min\{0, \sigma_{\text{don}} + \sigma_{\text{hb}}\}$ é a contribuição de ligações de hidrogênio. c_{hb} é a constante de ligação de hidrogênio; σ_{hb} é o valor de corte de densidade de carga para que haja a interação; σ_{acc} é a densidade de carga do aceptor; σ_{don} é a densidade de carga do doador; e

(c) $E_{\text{ne}}(\sigma_m, \sigma_n) = c_{\text{ne}}$ é a contribuição de efeitos não eletrostáticos (dispersão). c_{ne} é a constante de efeitos não eletrostáticos.

O âmago da variante COSMO-SAC está na definição de uma nova grandeza, $\Gamma_S(\sigma_m)$, o coeficiente de atividade de um segmento m com densidade de carga σ_m :

$$\ln p_S(\sigma_m) \Gamma_S(\sigma_m) = \frac{\mu_S(\sigma_m) - \mu^\circ(0)}{RT} \quad (2.94)$$

em que $\mu^\circ(0) = \frac{1}{2}E_{\text{par}}(0, 0)$ refere-se ao potencial químico de um segmento em um fluido constituído por segmentos neutros.

Combinando-se as Equações 2.91 e 2.94, obtém-se

$$\ln \Gamma_S(\sigma_m) = - \ln \left[\sum_{\sigma_n} p_S(\sigma_n) \Gamma_S(\sigma_n) \exp \left(- \frac{\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right) \right] \quad (2.95)$$

onde $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n) - E_{\text{par}}(0, 0)$ denomina-se energia de troca, que é a energia exigida para obter um par (σ_m, σ_n) a partir de um par neutro:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha'}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{\text{hb}} \max\{0, \sigma_{\text{acc}} - \sigma_{\text{hb}}\} \min\{0, \sigma_{\text{don}} + \sigma_{\text{hb}}\} \quad (2.96)$$

Vale frisar que ΔW não computa efeitos de dispersão em virtude da consideração de E_{ne} constante. Também, as expressões apresentadas por Lin e Sandler (2002) utilizam a constante de Boltzmann, k_B , no lugar de R ; assim, é necessário tomar cuidado com a consistência das unidades de medida, lembrando que $k_B = R/N_A$, onde N_A é a constante de Avogadro.

Um significado físico é atribuído a $\Gamma_S(\sigma_m)$ aplicando-o na Equação 2.90:

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_S(\sigma_m) &= \frac{\Delta G_{\sigma_m/S}^{*\text{rest}} - \Delta G_{\sigma=0/\sigma=0}^{*\text{rest}}}{RT} + \ln \gamma_{\sigma_m/S}^{\text{SG}} \\ &= \frac{\Delta G_{\sigma_m/S}^{*\text{rest}}}{RT} \end{aligned} \quad (2.97)$$

O termo combinatorial é igual a zero porque os segmentos possuem o mesmo tamanho; $\Delta G_{\sigma=0/\sigma=0}^{*\text{rest}}$ anula-se, pois não há mudança de energia livre de restauração entre segmentos neutros; e $\ln \Gamma_S(\sigma_m)$ corresponde à energia livre exigida para adicionar um segmento com densidade de carga σ_m a uma posição fixa na solução, ou seja, a energia necessária para restaurar a carga em torno do segmento ($\Delta G_{\sigma_m/S}^{*\text{rest}}$).

A fim de calcular a energia livre para restaurar a carga em torno do soluto, somam-se as contribuições de todos os segmentos:

$$\frac{\Delta G_{i/S}^{*\text{rest}}}{RT} = \sum_{\sigma_m} n_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_{\sigma_m/S}^{*\text{rest}}}{RT} = n_{M,i} \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_S(\sigma_m) \quad (2.98)$$

e, finalmente, o coeficiente de atividade é determinado pela relação

$$\ln \gamma_{i/S} = n_{M,i} \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_S(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_{i/S}^{\text{SG}} \quad (2.99)$$

O sistema gerado pelas equações descritas anteriormente deve ser resolvido de forma iterativa. Todavia o maior custo computacional ocorre na geração do perfil- σ , o qual é executado apenas uma vez para cada molécula (MULLINS et al., 2006).

A qualidade do COSMO-SAC na predição de ELV foi inferior à que o UNIFAC e o UNIFAC modificado apresentaram. Mesmo assim, o COSMO-SAC forneceu estimativas razoáveis e depende de um conjunto muito menor de parâmetros ajustáveis. Além disso, algumas deficiências do modelo foram apontadas, e possíveis correções sugeridas, o que motivou o surgimento de diversas modificações posteriores.

Lin et al. (2004) incluíram um modelo específico para avaliar as forças de dispersão e de que forma os átomos vizinhos, ligados covalentemente, afetam os dipolos induzidos e a interação dispersiva. Porém essa contribuição tem validade somente para componentes puros. Além disso, foi utilizado um perfil- σ exclusivo para átomos que participam de ligações de hidrogênio.

Lee e Lin (2007) utilizaram a equação de estado PR acoplada ao COSMO-SAC por meio da regra de mistura WS para prever o ELV de misturas com compostos de diferentes polaridades, tais como hidrocarbonetos e espécies que formam ligação de hidrogênio. Infelizmente, os resultados não foram comparados com modelos mais avançados (UNIFAC, PSRK etc.). Por outro lado, uma interessante observação está relacionada ao termo combinatorial, em que a expressão de SG fornece estimativas de g^E incorretas, e a desconsideração dessa contribuição produz resultados mais próximos aos dados experimentais.

A primeira modificação introduzida por Hsieh et al. (2010) foi a dependência do termo α' com a temperatura; a segunda considerou que a força de ligação de hidrogênio promovida pelo íon hidroxila é distinta de outros grupos. As predições de ELL obtidas foram similares às do UNIFAC modificado; o COSMO-SAC, porém, apresentou desvios maiores no ELV. Xiong et al. (2014) obtiveram uma ligeira melhoria unindo parte do modelo de Hsieh et al. (2010) com a descrição dos efeitos dispersivos utilizada por Lin et al. (2004).

Soares (2011) revisou as expressões combinatoriais empregadas nos modelos COSMO e mostrou que seu desempenho pode ser aprimorado assumindo uma formu-

lação similar àquela aplicada no UNIFAC modificado. O termo de SG, descrito pela Equação 2.88, subestima o coeficiente de atividade, o que pode ser corrigido através da modificação do parâmetro de volume Φ_i :

$$\Phi'_i = \frac{r_i^p x_i}{\sum_j r_j^p x_j} \quad (2.100)$$

onde p é um parâmetro ajustável.

Costa et al. (2016a; 2016b) propuseram a equação de estado σ -MTC (σ -Mattedi-Tavares-Castier), baseada na teoria de van der Waals generalizada e na teoria de rede (*lattice-fluid theory*), em que perfis- σ do banco de dados de Mullins et al. (2006) foram utilizados para descrever as moléculas, e o termo energético do modelo MTC foi substituído pela expressão de $E_{\text{par}}(\sigma_m, \sigma_n)$ (Equação 2.92). O modelo modificado produziu boas correlações de dados experimentais de pressão de saturação e volume de líquido saturado para 169 substâncias; a extensão para predições de ELV de 98 sistemas mostrou que a equação de estado σ -MTC e o modelo COSMO-SAC apresentam desempenho similar, com desvios levemente menores fornecidos pelo modelo de atividade.

COSMO-SAC-HB2

Atualmente, o Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP – UFRGS) utiliza uma variante do modelo COSMO-SAC, originalmente desenvolvida por Gerber e Soares (2010). A parametrização própria do LVPP, cuja versão atual é denominada GMHB1808, possui acesso aberto (SOARES et al., 2020).

O termo E_{hb} considera contribuições de diferentes combinações entre os aceptores e os doadores da ligação de hidrogênio, e apenas átomos de hidrogênio ligados a átomos de oxigênio são considerados doadores. A Tabela 2.4 reporta os parâmetros utilizados nessa interação.

O fator de polarização foi determinado teoricamente nos trabalhos de Klamt (1995) e Klamt et al. (1998), sendo igual a 0,64; Lin et al. (2004) obtiveram o valor de 0,6917 através de cálculos de mecânica quântica. Portanto, nesses modelos, f_{pol} não é um parâmetro ajustável. Na parametrização GMHB1808, o valor foi estimado empiricamente e é aproximadamente igual a 0,91.

Tabela 2.4: Parametrização GMHB1808 para a ligação de hidrogênio. Fonte: Soares et al. (2020).

Parâmetro	Espécie doadora	Espécie aceptora	Valor (kcal Å ⁴ mol ⁻¹ e ⁻²)
c _{hb,1}	água	água	15 020,48
c _{hb,2}	água	está ligada a H	14 171,02
c _{hb,3}	água	não está ligada a H	9327,21
c _{hb,7}	água	está ligada a mais de dois átomos	4642,64
c _{hb,4}	outra	água	14 171,02
c _{hb,5}	outra	está ligada a H	14 171,02
c _{hb,6}	outra	não está ligada a H	6866,67
c _{hb,8}	outra	está ligada a mais de dois átomos	14 171,02
σ _{hb}	—	—	7,70 × 10 ⁻³ e Å ⁻²

No cálculo do coeficiente de atividade, a parcela combinatorial utiliza apenas o termo de FH:

$$\ln \gamma_{i/S}^{\text{combinatorial}} = \ln \gamma_{i/S}^{\text{FH}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (2.101)$$

Quanto à aplicação da variante, Paese et al. (2020) utilizaram o COSMO-SAC para prever o equilíbrio de fases de soluções aquosas de açúcares e obtiveram boa concordância em relação aos dados experimentais para a maioria das propriedades avaliadas. Um tópico importante abordado nesse estudo é a habilidade de o modelo COSMO-SAC lidar com isômeros, ao contrário de modelos de contribuição de grupos. Xavier et al. (2020) avaliaram a predição de ELV e a intensidade de odor em misturas contendo fragrâncias, e os resultados obtidos foram semelhantes aos do UNIFAC.

A Tabela 2.5 apresenta a correspondência entre a notação utilizada na literatura e aquela adotada pelo LVPP; esta será empregada nas próximas seções.

Tabela 2.5: Equivalência da notação utilizada nos cálculos COSMO.

Literatura	LVPP	Literatura	LVPP	Literatura	LVPP
$A_i(\sigma)$	$Q_m^i; Q_m$	$p_i(\sigma_m)$	p_m^i	$\Gamma_i(\sigma_m)$	Γ_m^i
A_i	Q^i	$p_S(\sigma_m)$	$p_m^S; p_m$	$\Gamma_S(\sigma_m)$	$\Gamma_m^S; \Gamma_m$
$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$	$\Delta W_{m,n}$	$E_{\text{hb}}(\sigma_m, \sigma_n)$	$E_{m,n}^{\text{HB}}$	$E_{\text{ne}}(\sigma_m, \sigma_n)$	$E_{m,n}^{\text{Disp}}$

2.5.2.3 COSMO-vac

Shimoyama e Iwai (2009) sugeriram um modelo baseado em COSMO-SAC para a predição da solubilidade de compostos farmacêuticos em CO₂ supercrítico em pressões elevadas, o *COnductor-like Screening MOdel – vacancy* (COSMO-vac). Nesse caso, é bastante vantajoso utilizar modelos preditivos do tipo COSMO, pois equações de estado tradicionais exigem dados experimentais de propriedades críticas e de pressão de sublimação de sólidos, enquanto que modelos de atividade necessitam de dados de solubilidade para a otimização de parâmetros. Muitas vezes, os dados estão indisponíveis na literatura.

Uma vez que as densidades de um fluido supercrítico são parecidas com as de um líquido, ele pode ser aproximadamente tratado como um líquido expandido, e essa consideração permite que o cálculo de equilíbrio de sistemas sólido-fluido supercrítico seja descrito pelas mesmas relações do equilíbrio sólido-líquido (ESL). Estabelecendo a espécie 1 como o soluto,

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1^\infty} \frac{f_1^s}{f_1^l} \quad (2.102)$$

onde γ_1^∞ corresponde ao coeficiente de atividade do soluto em diluição infinita; f_1^s e f_1^l são as fugacidades do soluto puro nas fases sólida e líquida, respectivamente, cuja razão é calculada pela relação

$$\ln \frac{f_1^s}{f_1^l} = \frac{\Delta h_1^{\text{fusão}}}{RT} \left(\frac{T}{T_1^{\text{fusão}}} - 1 \right) \quad (2.103)$$

na qual $\Delta h_1^{\text{fusão}}$ é a entalpia molar de fusão do soluto, e $T_1^{\text{fusão}}$ é a temperatura de fusão do soluto.

γ_1^∞ é obtido aplicando a Equação 2.99:

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{Q^{(1)}}{a_{\text{eff}}} \sum_{m \in 1} p_m^S [\ln \Gamma_m^{S,\infty} - \ln \Gamma_m^{(1)}] + \ln \gamma_1^{\text{SG},\infty} \quad (2.104)$$

onde o termo $\ln \Gamma_m^{S,\infty}$ é calculado pelo modelo COSMO-vac:

$$\ln \Gamma_m^{S,\infty} = - \ln \left[\sum_{n \in S} p_n^S (1 - \xi) \Gamma_n^{S,\infty} \exp \left(- \frac{\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right) \right] \quad (2.105)$$

O termo ξ representa a fração de *vacâncias*, definidas como “espaços ocupados no sistema que não interagem com os segmentos de superfície”. As vacâncias foram adicionadas aos segmentos de área superficial das moléculas de solvente para explicar a redução da densidade de fluidos supercríticos. Logo a densidade pode ser controlada pela fração da área superficial ocupada pelas vacâncias, conforme ilustrado pela Figura 2.6.

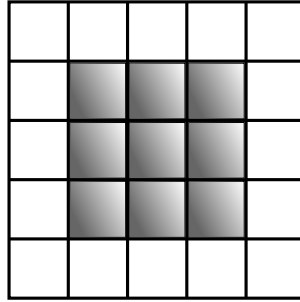


Figura 2.6: Representação esquemática de um segmento de área superficial compreendendo a área de contato (em cinza) e vacâncias (em branco). Fonte: adaptado de Shimoyama e Iwai (2009).

ξ é dado pela relação entre o número de vacâncias e o número de segmentos na molécula de solvente, que pode ser reescrita em termos das respectivas áreas:

$$\xi = \frac{n_{\text{vacâncias}}}{n_{\text{vacâncias}} + n_{M,\text{solvente}}} = \frac{A_{\text{vacâncias}}}{A_{\text{vacâncias}} + A_{M,\text{solvente}}} \quad (2.106)$$

em que $A_{\text{vacâncias}}$ depende do volume molar do solvente em uma dada condição de temperatura e pressão:

$$A_{\text{vacâncias}}(T, P) = \left(6\sqrt{\pi} \times \frac{v_{\text{solvente}}(T, P)}{N_A} \right)^{2/3} - A_{M,\text{solvente}} \quad (2.107)$$

Os resultados mostraram que as solubilidades calculadas para pressões acima de 15 MPa representam melhor os dados experimentais do que aquelas estimadas para pressões mais baixas.

2.5.2.4 COSMO-SAC-dsp

A contribuição de forças dispersivas para misturas foi abordada no estudo de Hsieh et al. (2014), dando origem à variante denominada COSMO-SAC-dsp

(*COnductor-like Screening MOdel – Segment Activity Coefficient – dispersion*), na qual se adicionou um termo dispersivo para o cálculo do coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_{i/S} = \ln \gamma_{i/S}^{\text{residual}} + \ln \gamma_{i/S}^{\text{SG}} + \ln \gamma_{i/S}^{\text{dsp}} \quad (2.108)$$

Efeitos de dispersão foram estimados por uma série de simulações moleculares de misturas binárias compostas por fluidos de Lennard-Jones de mesmos tamanho e forma. Esse modelo molecular foi considerado adequado porque inclui apenas interações repulsivas e dispersivas, e os resultados obtidos puderam ser apropriadamente representados pelo modelo de Margules de dois sufixos:

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (2.49)$$

$$A = w \left[\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) - \sqrt{\epsilon_1\epsilon_2} \right]$$

onde w é igual a +0,275, exceto para alguns casos em que ocorre ligação de hidrogênio, quando assume o valor de -0,275; e ϵ_1 e ϵ_2 são os parâmetros energéticos de interação dos fluidos de Lennard-Jones considerados.

Como os autores trabalharam apenas com misturas binárias, $\ln \gamma_{i/S}^{\text{dsp}}$ foi calculado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_1^{\text{dsp}} = Ax_2^2 \quad (2.109a)$$

$$\ln \gamma_2^{\text{dsp}} = Ax_1^2 \quad (2.109b)$$

As predições de ELV e coeficiente de atividade em diluição infinita mostraram melhorias significativas em relação ao modelo COSMO-SAC de Hsieh et al. (2010).

2.5.3 A equação de estado COSMO-SAC-Phi

A maioria dos modelos do tipo COSMO revisados até aqui são restritos ao cálculo de não idealidades de líquidos incompressíveis, pois não contemplam a ação da pressão sobre as propriedades termodinâmicas.

A teoria COSMO está embasada na ideia de que uma solução é composta de moléculas de volume fixo completamente cercadas por outras moléculas, e não deve

haver espaços vazios entre elas. Soares et al. (2019) propuseram a inclusão de efeitos de pressão no modelo COSMO-SAC, produzindo a equação de estado COSMO-SAC-Phi (CSP), em que Φ é um termo alusivo ao cálculo de coeficientes de fugacidade, e não mais coeficientes de atividade.

Utilizando ideias da teoria de rede, o modelo CSP inclui volume livre no sistema na forma de *vazios* (*holes*) para descrever expansões volumétricas e efeitos de pressão (de forma símile ao COSMO-vac). A consideração de que não devem existir espaços vazios ainda é necessária, e todas as superfícies devem estar em contato com o seu par (uma molécula ou um vazio). O esquema apresentado na Figura 2.7 demonstra como a quantidade de vazios em um sistema afeta suas propriedades; ressalta-se que é apenas uma representação, e os vazios, apesar de possuírem volume fixo, não têm forma definida, caso contrário ainda haveriam espaços não preenchidos.

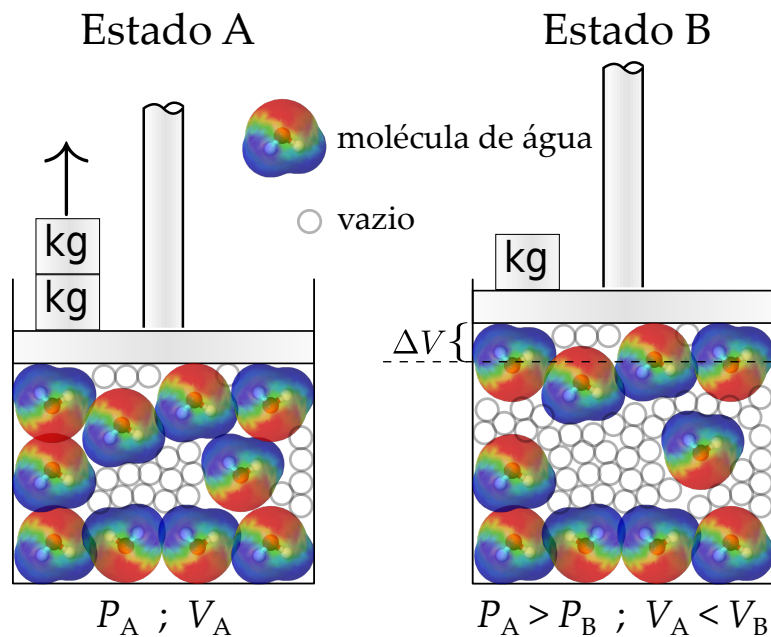


Figura 2.7: Representação esquemática da variação de pressão e volume de um sistema em função do número de vazios. O número de moléculas é mantido constante. Fonte: adaptado de Soares et al. (2019).

A pressão do sistema é descrita como a soma de duas contribuições provenientes de forças repulsivas P_R e atrativas P_A :

$$P = P_R + P_A \quad (2.110)$$

Tomando a equação CSP como um modelo de perturbação, P_R pode ser entendida como a pressão do fluido de referência, e P_A é o termo de perturbação baseado em um modelo COSMO.

Termo atrativo

O desenvolvimento do modelo inicia com a representação de qualquer sistema como uma *pseudomistura*, mesmo que seja composto de apenas uma substância pura. A composição é descrita pelo vetor de quantidade molar da pseudomistura ($\tilde{\mathbf{n}}$), obtido pela combinação do vetor que contém o número de mol de cada espécie (\mathbf{n}) e o número de mol de vazios (n_h):

$$\tilde{\mathbf{n}} = [\mathbf{n}, n_h] = [n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N, n_h] \quad (2.111)$$

o que leva à definição do volume total do sistema (V):

$$V = \sum_i n_i b_i + n_h b_h \quad (2.112)$$

em que b_i é o volume de cavidade molar da espécie i , e b_h é o volume de cavidade molar de um vazio. Reescrevendo em termos de n_h ,

$$n_h = \frac{1}{b_h} \left(V - \sum_i n_i b_i \right) \quad (2.113)$$

O cálculo de P_A utiliza a relação termodinâmica clássica

$$P_A = - \left(\frac{\partial A_A^r}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (2.114)$$

na qual A_A^r é a energia de Helmholtz residual da contribuição atrativa. Essa derivada pode ser avaliada pela regra da cadeia:

$$\left(\frac{\partial A_A^r}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} = \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T, \mathbf{n}} \left(\frac{\partial n_h}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (2.115)$$

onde \tilde{A}^r é a energia de Helmholtz residual da pseudomistura, e o último termo é obtido derivando a Equação 2.113:

$$\left(\frac{\partial n_h}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} = \frac{1}{b_h} \quad (2.116)$$

O potencial químico dos vazios na pseudomistura ($\tilde{\mu}_h^r$) é definido por

$$\tilde{\mu}_h^r \equiv \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T, n_{j \neq h}} = \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (2.117)$$

Logo P_A pode ser reescrita por meio da combinação das Equações 2.114–2.117:

$$P_A = -\frac{\tilde{\mu}_h^r}{b_h} \quad (2.118)$$

Os potenciais químicos na pseudomistura, $\tilde{\mu}_i$ e $\tilde{\mu}_h$, são computados por qualquer modelo COSMO, e os autores empregaram o COSMO-SAC-HB2. A fim de desenvolver expressões para os potenciais químicos residuais, assumiu-se que $\mu^\circ(0)$, na Equação 2.94, corresponde à referência de gás ideal, levando à seguinte relação:

$$\ln \Gamma_m^r = \ln \Gamma_m - \ln \Gamma_m^{\text{GI}} \quad (2.119)$$

onde $\ln \Gamma_m$ e $\ln \Gamma_m^{\text{GI}}$ são calculados pela Equação 2.95; $\ln \Gamma_m^{\text{GI}}$ é avaliado no limite de volume molar infinito, o que pode ser efetuado tomando $\tilde{\mathbf{n}}$ como

$$\tilde{\mathbf{n}}^{\text{GI}} = [\mathbf{n} = 0, n_h = 1] = [0, 0, \dots, 1] \quad (2.120)$$

O potencial químico residual de um composto ou de um vazio é calculado pela soma de seus respectivos segmentos:

$$\tilde{\mu}_i^r = RT \sum_{m \in i} \frac{Q_m}{a_{\text{eff}}} \cdot \ln \Gamma_m^r \quad (2.121)$$

$$\tilde{\mu}_h^r = RT \sum_{m \in h} \frac{Q_m}{a_{\text{eff}}} \cdot \ln \Gamma_m^r \quad (2.122)$$

Aqui, apenas a contribuição residual é necessária porque o termo repulsivo da equação de estado já engloba a contribuição combinatorial.

Termo repulsivo

As forças repulsivas (ou fluido de referência) são estimadas por meio de um modelo de esferas rígidas que inclui a contribuição de gás ideal:

$$P_R = \frac{NRT}{V - \sum_i n_i b_i} \quad (2.123)$$

em que $N = \sum_i n_i$ é o número de mol total.

Coefficientes de fugacidade

Os coeficientes de fugacidade são calculados pela seguinte equação (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \ln \frac{PV}{NRT} \quad (2.124)$$

na qual $A^r = A_R^r + A_A^r$. A_R^r é estimada pela definição clássica:

$$A_R^r = - \int_{\infty}^V \left(P_R - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad (2.125)$$

Partindo da premissa de que um aumento na quantidade de n_i provoca um decréscimo de n_h para que V seja constante, é necessário aplicar a regra da cadeia para derivadas parciais no cálculo de A_A^r — pois $A_A^r = \tilde{A}^r$, $\tilde{A}^r = f(T, V, \mathbf{n}, n_h)$ e $n_h = f(T, V, \mathbf{n})$:

$$\left(\frac{\partial A_A^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j,n_h} + \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T,V,\mathbf{n}} \left(\frac{\partial n_h}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (2.126)$$

em que a última derivada é obtida diferenciando a Equação 2.113 com b_h constante:

$$\left(\frac{\partial n_h}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = - \frac{b_i}{b_h} \quad (2.127)$$

Por fim, substituem-se as Equações 2.117 e 2.127 na Equação 2.126 para obter a contribuição atrativa:

$$\left(\frac{\partial A_A^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \tilde{\mu}_i^r - \tilde{\mu}_h^r \frac{b_i}{b_h} \quad (2.128)$$

Caso b_h não seja o mesmo para todos os compostos na mistura, emprega-se uma regra de mistura:

$$b_h = \sum_i \frac{n_i}{N} b_{h,i} \quad (2.129)$$

e a Equação 2.113 deve ser diferenciada novamente. Fazendo as devidas substituições, a Equação 2.126 torna-se

$$\left(\frac{\partial A_A^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \tilde{\mu}_i^r - \tilde{\mu}_h^r \left[\frac{b_i}{b_h} + \frac{n_h}{N} \left(\frac{b_{h,i}}{b_h} - 1 \right) \right] \quad (2.130)$$

Energias de interação entre os segmentos

Na equação de estado CSP, $\Delta W_{m,n}$ inclui um termo dependente da temperatura para considerar efeitos dispersivos em substâncias puras e misturas:

$$\Delta W_{m,n} = \frac{\alpha'}{2}(\sigma_m + \sigma_n)^2 + \frac{E_{m,n}^{\text{HB}}}{2} + \frac{E_{m,n}^{\text{Disp}}}{2} \quad (2.131)$$

Essa formulação é baseada no trabalho de Flôres et al. (2016), que considerou interações de dispersão no modelo de contribuição de grupos F-SAC (baseado no COSMO-SAC).

O termo dispersivo, $E_{m,n}^{\text{Disp}}$, é computado por uma regra de combinação. Essa média geométrica é conhecida como regra de Berthelot (BERTHELOT, 1898):

$$E_{m,n}^{\text{Disp}} = -\sqrt{\delta_m \delta_n} \quad (2.132)$$

na qual δ_m é o **parâmetro de dispersão de segmento**, embasado no modelo PC-SAFT:

$$\delta_m = \delta_m^0 \left(1 - \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) \right) \quad (2.133)$$

onde δ_m^0 corresponde ao parâmetro energético de dispersão, e δ_m^T é o parâmetro de dispersão relativo à temperatura. Assume-se que δ_m^0 e δ_m^T são dependentes de cada composto ($\delta_m = \delta_i$) e são obtidos através de ajuste a dados experimentais.

Por fim, a equação CSP foi capaz de correlacionar, simultaneamente, dados experimentais de pressão de saturação e volume de líquido saturado com desvios médios de 1,16% e 1,59%, respectivamente. Nas previsões de ELV, o modelo CSP apresentou um desempenho similar ao PSRK; no ELL, o CSP demonstrou boas estimativas para as solubilidades, principalmente em condições de altas temperaturas e pressões.

Capítulo 3

O modelo COSMO-SAC-Phi modificado

Uma descrição adequada de um sistema termodinâmico real não deve negligenciar efeitos de forças de dispersão, sobretudo no cálculo de propriedades de espécies apolares. Neste capítulo, uma modificação da equação de estado COSMO-SAC-Phi, inspirada nas equações de estado cúbicas, é proposta com a finalidade de reproduzir os efeitos dispersivos de uma maneira termodinamicamente consistente.

3.1 Estimação dos parâmetros

Os volumes COSMO, fornecidos de forma totalmente preditiva pelos pacotes de química quântica ao produzirem a superfície de carga induzida (Figura 2.4), podem ser considerados como os volumes de cavidade molar, b_i , mas resultados quantitativamente insatisfatórios foram reportados por Soares et al. (2019). Portanto o parâmetro b_i deve ser determinado através da correlação a dados experimentais de compostos puros. O volume de cavidade molar de vazios, b_h , também é otimizado para cada substância.

Os cálculos realizados neste trabalho seguem a mesma metodologia aplicada por Soares et al. (2019). Os perfis- σ foram retirados do banco de dados de código aberto do LVPP (FERRARINI et al., 2018; SOARES et al., 2020; GERBER; SOARES, 2013), disponível na plataforma *GitHub* (<https://github.com/lvpp/sigma>). Além disso, todas as constantes universais do modelo COSMO-SAC foram extraídas da parametrização

GMHB1808 (SOARES et al., 2020).

A estimação dos volumes de cavidade molar e dos parâmetros de dispersão foi realizada utilizando dados experimentais de pressão de saturação (P^{sat}) e volume molar de líquido saturado ($v^{l,\text{sat}}$) de compostos puros. Esses dados foram coletados da literatura com o auxílio do *NIST ThermoData Engine software* (FRENKEL et al., 2005), e a função objetivo foi otimizada pelo método de Nelder-Mead (NELDER; MEAD, 1965):

$$F_{\text{obj}} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{k=1}^{\text{NP}} \left[w \left(\frac{P_k^{\text{sat}} - P_k^{\text{sat,calc}}}{P_k^{\text{sat}}} \right)^2 + \left(\frac{v_k^{l,\text{sat}} - v_k^{l,\text{calc}}}{v_k^{l,\text{sat}}} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

onde NP é o número de pontos experimentais, o sobrescrito “calc” corresponde à propriedade calculada com o modelo CSP, e $w = 10$ é um fator de ponderação que prioriza P^{sat} (SØRENSEN et al., 1979; POSSANI et al., 2014; BENDER et al., 2016). Nenhuma restrição foi imposta aos parâmetros durante a otimização.

Os cálculos de ponto de bolha foram executados pelo algoritmo ϕ - ϕ , e $v^{l,\text{sat}}$ foi avaliado logo após a convergência do método. Por fim, somente dados dentro do intervalo $[0,5 \times T_c, 0,9 \times T_c]$ foram considerados a fim de evitar debilidades bem conhecidas em torno de T_c ou em temperaturas mais baixas.

3.2 Por que modificar o modelo?

Apesar de a equação CSP ter demonstrado um bom desempenho para diversos sistemas, incluindo aqueles em altas pressões, alguns desvios puderam ser encontrados ao investigar equilíbrios em condições de baixa temperatura e pressão. A Figura 3.1 ilustra um exemplo para o sistema etano/propano a 127 K.

Observa-se que a pressão de saturação do etano (1) é superestimada pela equação de estado. Nesse sistema, as forças intermoleculares predominantes são as de dispersão, e a correta descrição dessas interações parece estar intimamente ligada à dificuldade de prever a propriedade do componente puro. Consequentemente, é necessário averiguar se a forma que a equação de estado computa as forças dispersivas é adequada.

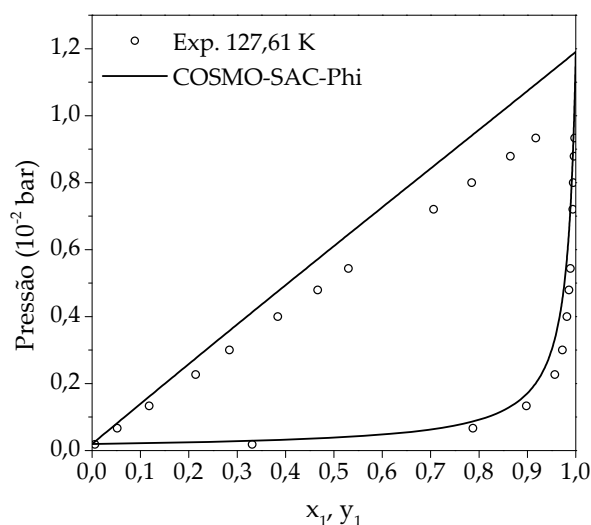


Figura 3.1: Predição de ELV para o sistema etano/propano a 127 K calculada pela equação CSP. Dados experimentais de Djordjevich e Budenholzer (1970).

3.3 Desenvolvimento

A modificação da contribuição dispersiva pode ocorrer de formas distintas:

- (a) adotar uma nova regra de combinação (Equação 2.132);
- (b) incluir um parâmetro de interação binária k_{ij} na Equação 2.132, o que introduziria empirismo ao modelo ($E_{m,n}^{\text{Disp}} = -\sqrt{\delta_m \delta_n}(1 - k_{ij})$); ou
- (c) propor uma equação mais sofisticada para o parâmetro de dispersão δ_m (Equação 2.133). Essa foi a alternativa executada neste estudo.

Nas equações de estado cúbicas, o termo atrativo pretende descrever todas as interações que provocam atração entre as moléculas, mas não consegue diferenciá-las. Nesse sentido, a equação CSP é mais elaborada, pois é capaz de computar diferentes forças intermoleculares isoladamente.

De qualquer modo, o comportamento esperado de uma função $\alpha(T)$ pode ser similarmente atribuído apenas às interações de dispersão, de maneira que seus efeitos sejam cada vez menos importantes para a energia do sistema com o aumento da temperatura. Dessa forma, o desenvolvimento de uma formulação mais refinada para δ_m deve seguir a ideia de que esse parâmetro está sujeito aos mesmos requisitos de consistência estabelecidos por Guennec et al. (2016) e Yang et al. (2018), que foram

apresentados na Subseção 2.1.3.

3.3.1 O parâmetro δ_m original

Inicialmente, a equação original do parâmetro δ_m foi submetida ao teste de consistência para verificar o atendimento aos requisitos levantados na literatura. Recapitulando-a,

$$\delta_m = \delta_m^0 \left(1 - \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) \right) \quad (2.133)$$

$$(i) \alpha(T) \geq 0 \forall T > 0$$

O termo $(1 - \exp(-\delta_m^T/T))$ é sempre positivo e contínuo no domínio da função. Com o objetivo de manter a condição de positividade, ou seja $\delta_m \geq 0$, a primeira restrição sobre os parâmetros pode ser obtida:

$$\delta_m^0 \geq 0 \quad (3.2)$$

$$(ii) \frac{d\alpha(T)}{dT} \leq 0 \forall T > 0$$

A primeira derivada da Equação 2.133 é dada pela expressão

$$\frac{d\delta_m}{dT} = -\frac{\delta_m^0 \delta_m^T}{T^2} \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) \quad (3.3)$$

A derivada é contínua, uma vez que $T \neq 0$. A fim de garantir que $\frac{d\delta_m}{dT} \leq 0$, mais uma restrição sobre os parâmetros é necessária:

$$\delta_m^T \geq 0 \quad (3.4)$$

Pode-se avaliar o limite da função no infinito:

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \delta_m = \lim_{T \rightarrow +\infty} \delta_m^0 \left(1 - \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) \right) = 0 \quad (3.5)$$

Portanto, como consequência das restrições sobre os parâmetros obtidas anteriormente, a formulação original descreve corretamente o comportamento de δ_m , que deve tender a zero com o aumento de temperatura.

$$(iii) \frac{d^2\alpha(T)}{dT^2} \geq 0 \forall T > 0$$

A segunda derivada da Equação 2.133 é dada pela relação

$$\frac{d^2\delta_m}{dT^2} = \frac{2\delta_m^0\delta_m^T}{T^3} \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) - \frac{\delta_m^0\delta_m^{T^2}}{T^4} \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) \quad (3.6)$$

Apesar da continuidade da derivada, ao aplicar a condição $\frac{d^2\delta_m}{dT^2} \geq 0$, ocorre uma inconsistência:

$$T \geq \delta_m^T/2 \quad (3.7)$$

ou seja, $\frac{d^2\delta_m}{dT^2} \geq 0$ é válida somente para um intervalo do domínio, $T \geq \delta_m^T/2$.

$$(iv) \frac{d^3\alpha(T)}{dT^3} \leq 0 \forall T > 0$$

A terceira derivada é definida por

$$\frac{d^3\delta_m}{dT^3} = -\frac{6\delta_m^0\delta_m^T}{T^4} \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) + \frac{6\delta_m^0\delta_m^{T^2}}{T^5} \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) - \frac{\delta_m^0\delta_m^{T^3}}{T^6} \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) \quad (3.8)$$

Embora seja uma função contínua, outra restrição limita ainda mais o intervalo de validade, dado que $\frac{d^3\delta_m}{dT^3} \leq 0$:

$$T \geq \frac{3 + \sqrt{3}}{6} \delta_m^T \quad (3.9)$$

Resumindo,

$$\delta_m^0 \geq 0 \quad (3.2)$$

$$\delta_m^T \geq 0 \quad (3.4)$$

$$T \geq \frac{3 + \sqrt{3}}{6} \delta_m^T \quad (3.9)$$

As restrições obtidas para uma função consistente são relacionadas apenas com os seus parâmetros, e não com a temperatura. Assim, dependendo do valor de δ_m^T , ao tomar as derivadas segunda e terceira, a equação para calcular δ_m não é considerada válida de acordo com os requisitos de consistência. Para ilustrar esse fato, o parâmetro δ_m^T foi estimado em 305 K para o metano no artigo de Soares et al. (2019); δ_m , portanto, seria válido somente a partir de 240,5 K.

3.3.2 Primeira modificação

Visto que as expressões de $\alpha(T)$ exponenciais são mais propícias a atender às regras de consistência, a primeira tentativa de modificar a equação de δ_m foi inspirada na função de Trebble e Bishnoi (1987):

$$\alpha(T_r) = \exp[C(1 - T_r)] \quad (3.10)$$

na qual C é um parâmetro ajustável. Optou-se pela expressão de Trebble-Bishnoi por ser a mais simples dentre aquelas apresentadas na Tabela 2.3, o que representa um ponto de partida conveniente. A equação é descrita a seguir:

$$\delta_m = \delta_m^0 \exp\left(1 - \frac{T}{\delta_m^T}\right) \quad (3.11)$$

Executa-se novamente o teste de consistência:

$$(i) \alpha(T) \geq 0 \forall T > 0$$

O termo $\exp(1 - T/\delta_m^T)$ é sempre positivo e contínuo no domínio da função. Dessa forma, com o intuito de assegurar a condição $\delta_m \geq 0$, a primeira restrição sobre os parâmetros é obtida:

$$\delta_m^0 \geq 0 \quad (3.12)$$

$$(ii) \frac{d\alpha(T)}{dT} \leq 0 \forall T > 0$$

A primeira derivada é dada pela expressão

$$\frac{d\delta_m}{dT} = -\frac{\delta_m}{\delta_m^T} \quad (3.13)$$

A derivada é contínua, pois $T \neq 0$ e $\delta_m^T \neq 0$. Assim, outra restrição pode ser estabelecida para garantir que $\frac{d\delta_m}{dT} \leq 0$:

$$\delta_m^T > 0 \quad (3.14)$$

O limite da função no infinito é dado por

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \delta_m = \lim_{T \rightarrow +\infty} \delta_m^0 \exp\left(1 - \frac{T}{\delta_m^T}\right) = 0 \quad (3.15)$$

O limite indica que o valor de δ_m deve diminuir com o aumento de temperatura e se aproximar de zero, descrevendo corretamente o comportamento esperado.

$$(iii) \frac{d^2\alpha(T)}{dT^2} \geq 0 \quad \forall T > 0$$

A segunda derivada é dada pela relação

$$\frac{d^2\delta_m}{dT^2} = \frac{\delta_m}{(\delta_m^T)^2} \quad (3.16)$$

De acordo com a restrição anterior (Equação 3.14), a condição $\frac{d^2\delta_m}{dT^2} \geq 0$ é satisfeita.

$$(iv) \frac{d^3\alpha(T)}{dT^3} \leq 0 \quad \forall T > 0$$

A terceira derivada é definida por

$$\frac{d^3\delta_m}{dT^3} = -\frac{\delta_m}{(\delta_m^T)^3} \quad (3.17)$$

Dadas as mesmas restrições anteriores, a condição $\frac{d^3\delta_m}{dT^3} \leq 0$ também é atendida.

Em síntese, para que a Equação 3.11 seja termodinamicamente consistente, é necessário que

$$\delta_m^0 \geq 0 \quad (3.12)$$

$$\delta_m^T > 0 \quad (3.14)$$

Vale ressaltar que para tornar a Equação 2.133 consistente, a simples inversão da fração dentro do termo exponencial é necessária.

Avaliação da primeira modificação

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros otimizados com dados experimentais de componentes puros para os mesmos compostos do trabalho de Soares et al. (2019). Os parâmetros da equação CSP original foram refinados, e seus valores podem ser diferentes daqueles da literatura. Além disso, os parâmetros da versão modificada naturalmente satisfizeram as restrições dadas pelas Equações 3.12 e 3.14.

A fim de avaliar o desempenho do modelo CSP e sua modificação, os desvios relativos médios absolutos (AARD) da pressão de saturação e do volume molar foram calculados, para cada composto, de acordo com as seguintes equações:

$$AARD_P = \frac{1}{NP} \sum_{k=1}^{NP} \left| \frac{P_k^{\text{sat}} - P_k^{\text{sat,calc}}}{P_k^{\text{sat}}} \right| \quad (3.18)$$

Tabela 3.1: Equação CSP e primeira modificação (CSP_I): parâmetros estimados e desvios relativos (P^{sat} e $v^{l,\text{sat}}$).

Função orgânica	Composto	CSP _I				CSP _{Original}				CSP _I		CSP _{Original}	
		b_i Å ³	δ_m^0 kcal mol ⁻¹	δ_m^T 10 ² K	$b_{h,i}$ Å ³	b_i Å ³	δ_m^0 kcal mol ⁻¹	δ_m^T 10 ² K	$b_{h,i}$ Å ³	RD _P %	RD _v %	RD _P %	RD _v %
Hidrocarbonetos saturados	metano	51,16	0,224	5,429	11,03	50,03	0,529	2,990	11,51	0,82	0,41	1,94	1,29
	etano	73,49	0,310	5,497	13,23	71,10	0,712	3,363	14,10	1,41	0,88	1,48	2,30
	propano	101,16	0,329	5,690	14,81	97,20	0,760	3,440	16,09	1,66	0,77	1,01	2,29
	<i>n</i> -butano	125,57	0,339	5,732	16,81	124,62	0,785	3,534	17,11	1,58	1,04	0,51	1,16
	<i>n</i> -pentano	153,90	0,344	5,824	17,64	153,53	0,808	3,510	17,73	1,43	0,71	0,29	0,52
	2-metilpentano	181,24	0,336	6,137	19,28	209,19	0,728	5,358	10,79	2,29	0,43	2,10	4,33
	<i>n</i> -hexano	173,44	0,349	5,610	20,11	189,30	0,815	3,567	17,16	1,16	2,93	0,49	0,97
	<i>n</i> -octano	218,20	0,357	5,403	22,88	240,70	0,914	2,907	19,99	1,31	3,40	1,57	0,22
	<i>n</i> -decano	275,52	0,362	5,287	24,31	350,15	0,847	3,537	13,96	1,66	3,54	1,21	5,91
	ciclohexano	150,72	0,407	7,010	18,51	147,46	0,956	4,173	19,14	2,03	2,17	0,57	2,48
Hidrocarbonetos insaturados	etileno	65,97	0,239	6,814	12,26	65,01	0,556	4,001	12,65	0,68	0,51	1,40	1,02
	1-buteno	117,32	0,318	6,126	15,99	117,19	0,729	3,869	16,08	1,01	0,58	0,51	0,55
	1-hexeno	174,77	0,344	5,862	17,44	178,48	0,808	3,598	16,58	1,85	0,90	1,89	1,68
Aromáticos	benzeno	128,20	0,393	7,964	15,77	123,80	0,914	4,782	16,84	1,51	0,64	0,59	1,81
	tolueno	156,79	0,395	7,457	17,18	156,44	0,923	4,531	17,23	1,98	0,67	1,23	0,39
Cetona	acetona	101,80	0,366	6,649	15,30	104,73	0,840	4,296	14,59	0,93	0,38	0,80	0,85
Éteres	dimetil éter	85,38	0,340	6,036	12,77	78,56	0,791	3,522	14,31	1,35	0,29	0,64	2,60
	dietil éter	134,25	0,345	5,412	17,63	137,89	0,814	3,275	16,78	1,45	2,59	0,39	0,79
	tetraidrofurano	116,42	0,413	7,381	14,83	106,04	0,980	4,147	17,03	2,04	1,37	1,25	3,80
	acetato de metila	109,74	0,330	6,014	14,64	109,95	0,783	3,554	14,57	1,17	0,33	0,48	0,09
Ésteres	acetato de etila	132,45	0,342	5,439	17,35	147,25	0,800	3,490	14,54	1,05	1,90	0,48	1,71
	clorofórmio	93,44	0,406	6,803	15,98	94,64	0,947	4,184	15,77	0,98	1,46	1,31	0,74
Haleto orgânicos	tetracloro de carbono	139,00	0,381	7,692	15,48	132,27	0,892	4,543	16,79	1,65	0,66	0,66	1,95
	metanol	56,60	0,460	5,508	8,86	62,28	1,030	4,055	7,13	0,55	0,22	0,82	3,45
	etanol	83,64	0,499	4,325	10,37	96,82	1,137	3,090	6,86	0,83	0,20	0,74	4,63
Álcoois	<i>n</i> -butanol	133,61	0,506	4,265	14,45	148,14	1,543	1,834	11,16	3,48	0,96	1,34	4,20
	<i>n</i> -pentanol	135,88	0,509	3,948	20,82	163,46	1,962	1,268	15,13	3,20	6,01	2,37	0,75
	metilamina	62,60	0,335	7,379	8,70	48,49	0,804	3,554	11,62	1,87	0,28	1,34	6,10
Aminas	trietilamina	156,00	0,367	4,996	26,39	171,83	0,920	2,761	23,95	2,13	3,69	1,14	2,18
	nitrogênio	45,87	0,134	3,903	10,08	45,13	0,319	2,091	10,41	0,73	0,50	1,71	1,04
Gases	dióxido de carbono	46,29	0,175	6,920	9,12	46,29	0,400	4,418	9,12	0,15	0,17	0,19	0,18
	sulfeto de hidrogênio	47,26	0,321	9,883	10,44	46,01	0,754	5,566	10,87	0,67	0,54	1,42	1,59
	amônia	29,40	0,109	21,369	5,45	29,62	0,272	9,142	5,41	2,60	0,66	2,86	0,69
Outros	água	24,80	0,472	8,181	6,60	23,99	1,143	4,441	6,95	1,38	0,22	0,73	1,05
	média									1,49	1,24	1,10	1,92

$$\text{AARD}_v = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{k=1}^{\text{NP}} \left| \frac{v_k^l - v_k^{l,\text{calc}}}{v_k^l} \right| \quad (3.19)$$

onde AARD é o acrônimo de *Absolute Average Relative Deviation*.

Apesar de os desvios mostrarem uma melhoria na correlação de dados experimentais de volume molar, a pressão apresentou uma deterioração. São recorrentes, na termodinâmica, estudos que priorizam a pressão de saturação, e processos de separação, como a destilação, estão atrelados a cálculos de ponto de bolha e ponto de orvalho. A primeira modificação, portanto, não foi considerada uma boa alternativa para descrever efeitos de dispersão.

3.3.3 Segunda modificação

A segunda proposta foi inspirada na função de Heyen (1980), a qual difere pouco da função de Trebble e Bishnoi (1987):

$$\alpha(T_r) = \exp[C(1 - T_r^n)] \quad (3.20)$$

onde C e n são parâmetros ajustáveis. Para δ_m , tem-se a seguinte forma:

$$\delta_m = \delta_m^0 \exp \left(1 - \left(\frac{T}{\delta_m^T} \right)^k \right) \quad (3.21)$$

em que k , assim como na função de Heyen, é um expoente de *refinamento*.

Realizando o teste de consistência na Equação 3.21:

$$(i) \alpha(T) \geq 0 \forall T > 0$$

O termo $\exp(1 - (T/\delta_m^T)^k)$ é sempre positivo e contínuo no domínio $T > 0$. Obtém-se a primeira restrição sobre os parâmetros para que $\delta_m \geq 0$:

$$\delta_m^0 \geq 0 \quad (3.22)$$

$$(ii) \frac{d\alpha(T)}{dT} \leq 0 \forall T > 0$$

A primeira derivada é dada pela equação

$$\frac{d\delta_m}{dT} = -\frac{k\delta_m}{T(\delta_m^T)^k} T^k \quad (3.23)$$

A derivada é contínua, pois $T \neq 0$ e $\delta_m^T \neq 0$. Logo duas restrições podem ser determinadas para que $\frac{d\delta_m}{dT} \leq 0$:

$$\delta_m^T > 0 \quad (3.24)$$

$$k \geq 0 \quad (3.25)$$

Tomando-se o limite da função no infinito:

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \delta_m = \lim_{T \rightarrow +\infty} \delta_m^0 \exp \left(1 - \left(\frac{T}{\delta_m^T} \right)^k \right) = 0 \quad (3.26)$$

verifica-se o comportamento esperado.

$$(iii) \frac{d^2\alpha(T)}{dT^2} \geq 0 \quad \forall T > 0$$

A segunda derivada é dada pela expressão

$$\frac{d^2\delta_m}{dT^2} = \frac{k^2\delta_m}{T^2(\delta_m^T)^{2k}} Q(\theta) \quad (3.27)$$

onde

$$Q(\theta) = \theta^2 - \frac{k-1}{k} (\delta_m^T)^k \theta$$

e

$$\theta = T^k$$

De acordo com as restrições anteriores (Equações 3.24 e 3.25), o termo que multiplica $Q(\theta)$ é positivo para todo o domínio $T > 0$. Portanto o termo $Q(\theta)$ também deve ser positivo para garantir que $\frac{d^2\delta_m}{dT^2} \geq 0$.

Uma vez que $Q(\theta)$ é uma equação polinomial quadrática da forma

$$Q(\theta) = a\theta^2 + b\theta + c$$

sua positividade pode ser assegurada para todo $T > 0$ respeitando as seguintes condições (SCHMIDT; HEß, 1988):

$$a \geq 0$$

$$b \geq -2\sqrt{ac}$$

$$c \geq 0$$

Dado que $a = 1$ e $c = 0$, conclui-se que $k \leq 1$. Ainda, $k \neq 0$ a fim de manter a continuidade de $Q(\theta)$. Essas conclusões refinam a Equação 3.25:

$$0 < k \leq 1 \quad (3.28)$$

$$(iv) \frac{d^3 \alpha(T)}{dT^3} \leq 0 \quad \forall T > 0$$

Por fim, a terceira derivada é definida por

$$\frac{d^3 \delta_m}{dT^3} = -\frac{k^3 \delta_m}{T^3 (\delta_m^T)^{3k}} R(\theta) \quad (3.29)$$

onde

$$R(\theta) = \theta^3 - \frac{3(k-1)}{k} (\delta_m^T)^k \theta^2 + \frac{(k-2)(k-1)}{k^2} (\delta_m^T)^{2k} \theta$$

e

$$\theta = T^k$$

O estudo do sinal de $R(\theta)$ é fornecido a seguir. $R(\theta)$ é uma equação polinomial cúbica da forma

$$R(\theta) = \theta^3 + X\theta^2 + Y\theta + Z$$

e sua positividade é mantida dentro do domínio se, e somente se, $X \geq 0$, $Y \geq 0$, e $Z \geq 0$ (SCHMIDT; HEß, 1988).

Visto que os coeficientes X , Y e Z são definidos por

$$\begin{aligned} X &= -\frac{3(k-1)}{k} (\delta_m^T)^k \theta^2 \\ Y &= \frac{(k-2)(k-1)}{k^2} (\delta_m^T)^{2k} \theta \\ Z &= 0 \end{aligned}$$

na Equação 3.29, as condições de positividade mencionadas são satisfeitas, uma vez que $0 < k \leq 1$ e, conseqüentemente, $\frac{d^3 \delta_m}{dT^3} \leq 0$. Além disso, a derivada terceira não apresenta descontinuidades em todo o domínio $T > 0$.

Em suma,

$$\delta_m^0 \geq 0 \quad (3.22)$$

$$\delta_m^T > 0 \quad (3.24)$$

$$0 < k \leq 1 \quad (3.28)$$

e, respeitando essas restrições, a formulação proposta pela Equação 3.21 foi considerada válida em relação às regras de consistência.

Avaliação da segunda modificação

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros otimizados com dados experimentais de compostos puros. Resultados preliminares com os mesmos compostos da Tabela 3.1 já mostraram uma melhoria com a utilização da Equação 3.21. Outras substâncias, que aparecerão nos resultados de ELV, tiveram seus parâmetros estimados e foram adicionadas à Tabela 3.2. Os desvios computados para a pressão de saturação e volume molar foram calculados pelas Equações 3.18 e 3.19.

Os desvios obtidos pela equação CSP modificada mostram uma redução considerável em relação à original, com valores médios abaixo de 1%, e a Equação 3.21, dessa forma, foi considerada adequada para computar interações de dispersão. Logo, a fim de diferenciar os modelos, a equação CSP original será denominada **CSP (2019)**, e a equação CSP com a segunda modificação, proposta neste estudo, **CSP (2021)**.

Para a maioria dos compostos, os volumes de cavidade, b_i , e de vazios, $b_{h,i}$, são bastante similares em ambos os modelos, e permanecem com valores fisicamente consistentes. Assim como reportado por Soares et al. (2019), $b_{h,i}$ possui valores em torno de 16 \AA^3 , mas volumes menores são observados em compostos com moléculas mais compactadas. Ainda, b_i possui uma forte relação com os volumes COSMO provenientes dos cálculos de química quântica, mas nenhuma correlação foi encontrada para $b_{h,i}$.

Os valores do parâmetro energético de dispersão, δ_m^0 , encontram-se no intervalo de $0,109$ a $0,953 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a equação CSP (2021) e $0,272$ a $1,962 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a CSP (2019). Nesse caso, um intervalo de valores mais estreito foi observado ao empregar a modificação proposta. Por fim, nota-se uma tendência em ambos os modelos, em que menores valores são observados para gases leves e hidrocarbonetos, enquanto que álcoois e água possuem maiores estimativas. Vale ressaltar que o parâmetro δ_m^0 da versão modificada naturalmente satisfaz a restrição dada pela Equação 3.22.

O parâmetro relativo à temperatura, δ_m^T , demonstra um significado físico diferente na equação CSP (2021), com valores entre $182,3$ e $2115,1 \text{ K}$, enquanto que CSP (2019) teve valores estimados entre $126,8$ e $914,2 \text{ K}$. δ_m^T , na versão modificada, atendeu à Equação 3.24 sem a imposição dessa restrição na estimação de parâmetros.

Tabela 3.2: Equação CSP e segunda modificação (CSP_{II}): parâmetros estimados e desvios relativos (P^{sat} e $v^{l,\text{sat}}$).

Função orgânica	Composto	CSP _{II}					CSP _{Original}				CSP _{II}		CSP _{Original}	
		b_i Å ³	δ_m^0 kcal mol ⁻¹	δ_m^T 10 ² K	$b_{h,i}$ Å ³	k —	b_i Å ³	δ_m^0 kcal mol ⁻¹	δ_m^T 10 ² K	$b_{h,i}$ Å ³	RD _P %	RD _v %	RD _P %	RD _v %
Hidrocarbonetos saturados	metano	50,85	0,248	5,948	11,17	0,700	50,03	0,529	2,990	11,51	0,28	0,42	1,94	1,29
	etano	75,12	0,366	5,203	12,61	0,674	71,10	0,712	3,363	14,10	0,47	0,72	1,48	2,30
	propano	101,66	0,422	4,534	14,65	0,632	97,20	0,760	3,440	16,09	0,33	0,49	1,01	2,29
	<i>n</i> -butano	127,61	0,466	4,036	16,25	0,598	124,62	0,785	3,534	17,11	0,18	0,43	0,51	1,16
	<i>n</i> -pentano	153,93	0,488	3,806	17,62	0,604	153,53	0,808	3,510	17,73	0,22	0,47	0,29	0,52
	2-metilpentano	190,29	0,332	6,585	16,75	1,000	209,19	0,728	5,358	10,79	2,24	1,66	2,10	4,33
	<i>n</i> -hexano	185,41	0,490	3,828	17,91	0,618	189,30	0,815	3,567	17,16	0,42	0,26	0,49	0,97
	<i>n</i> -octano	241,92	0,491	3,796	19,79	0,662	240,70	0,914	2,907	19,99	0,38	0,12	1,57	0,22
	<i>n</i> -decano	300,64	0,496	3,708	21,17	0,687	350,15	0,847	3,537	13,96	1,13	0,49	1,21	5,91
	cicloexano	156,67	0,623	4,083	17,45	0,538	147,46	0,956	4,173	19,14	0,27	0,26	0,57	2,48
Hidrocarbonetos insaturados	etileno	65,95	0,286	6,819	12,28	0,603	65,01	0,556	4,001	12,65	0,14	0,40	1,40	1,02
	1-buteno	117,75	0,368	5,459	15,87	0,757	117,19	0,729	3,869	16,08	0,41	0,50	0,51	0,55
	1-hexeno	176,17	0,348	5,841	17,22	0,979	178,48	0,808	3,598	16,58	1,83	0,79	1,89	1,68
Aromáticos	benzeno	129,88	0,492	6,475	15,40	0,671	123,80	0,914	4,782	16,84	0,38	0,36	0,59	1,81
	piridina	104,04	0,549	5,739	18,88	0,682	110,02	0,988	4,826	17,63	0,71	2,43	0,71	1,50
	tolueno	155,44	0,495	5,842	17,38	0,700	156,44	0,923	4,531	17,23	1,19	0,54	1,23	0,39
Cetona	acetona	104,79	0,393	6,492	14,59	0,866	104,73	0,840	4,296	14,59	0,70	0,73	0,80	0,85
Éteres	dimetil éter	84,78	0,498	3,793	12,90	0,537	78,56	0,791	3,522	14,31	0,25	0,18	0,64	2,60
	dietil éter	138,96	0,497	3,498	16,52	0,596	137,89	0,814	3,275	16,78	0,30	0,55	0,39	0,79
	tetraidrofurano	122,13	0,702	3,566	13,40	0,457	106,04	0,980	4,147	17,03	1,12	1,19	1,25	3,80
	acetato de metila	109,19	0,484	3,674	14,71	0,594	109,95	0,783	3,554	14,57	0,39	0,13	0,48	0,09
Ésteres	acetato de etila	143,73	0,422	4,539	15,26	0,719	147,25	0,800	3,490	14,54	0,41	0,86	0,48	1,71
	clorofórmio	94,73	0,479	5,840	15,76	0,759	94,64	0,947	4,184	15,77	1,11	0,87	1,31	0,74
Haleto orgânicos	tetracloro de carbono	139,15	0,615	3,998	15,45	0,502	132,27	0,892	4,543	16,79	0,27	0,28	0,66	1,95
	metanol	56,71	0,460	5,524	8,83	1,000	62,28	1,030	4,055	7,13	0,55	0,24	0,82	3,45
	etanol	83,87	0,507	4,262	10,33	0,979	96,82	1,137	3,090	6,86	0,81	0,17	0,74	4,63
	<i>n</i> -butanol	135,08	0,953	1,823	14,16	0,574	148,14	1,543	1,834	11,16	1,70	0,31	1,34	4,20
Álcoois	<i>n</i> -pentanol	161,49	0,589	3,553	15,56	0,805	163,46	1,962	1,268	15,13	2,93	0,52	2,37	0,75
	metilamina	60,72	0,455	5,264	9,07	0,570	48,49	0,804	3,554	11,62	1,30	0,31	1,34	6,10
	trietilamina	204,27	0,440	4,641	17,80	0,711	171,83	0,920	2,761	23,95	1,86	0,07	1,14	2,18
	<i>N,N</i> -dimetilformamida	123,65	0,810	3,892	12,07	0,502	126,48	1,097	5,474	10,61	4,45	0,82	4,39	1,02
Amida	ácido acético	95,82	0,331	11,417	9,25	0,552	96,59	0,597	8,274	8,90	2,57	6,40	2,02	6,72
Ácido carboxílico	nitrogênio	45,26	0,144	4,210	10,36	0,766	45,13	0,319	2,091	10,41	0,41	0,76	1,71	1,04
	dióxido de carbono	46,29	0,189	6,827	9,12	0,821	46,29	0,400	4,418	9,12	0,11	0,16	0,19	0,18
	sulfeto de hidrogênio	47,14	0,408	9,802	10,50	0,511	46,01	0,754	5,566	10,87	0,21	0,40	1,42	1,59
Gases	amônia	29,47	0,109	21,151	5,45	0,983	29,62	0,272	9,142	5,41	2,62	0,67	2,86	0,69
	dimetilsulfóxido	112,52	0,860	3,089	12,89	0,419	114,49	0,998	6,039	11,99	1,21	1,62	0,94	1,88
	água	24,95	0,681	5,268	6,53	0,579	23,99	1,143	4,441	6,95	0,79	0,27	0,73	1,05
média											0,96	0,73	1,20	2,01

Uma correlação interessante pode ser observada para os parâmetros de dispersão dos alcanos de cadeia linear, de acordo com a Figura 3.2. Conforme o comprimento da cadeia carbônica aumenta, δ_m^0 e δ_m^T tendem a valores constantes, e isso seria útil para alcanos maiores com indisponibilidade de dados experimentais suficientes para a estimativa de seus parâmetros. Valores fixos em torno de $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para δ_m^0 e 370 K para δ_m^T podem ser utilizados.

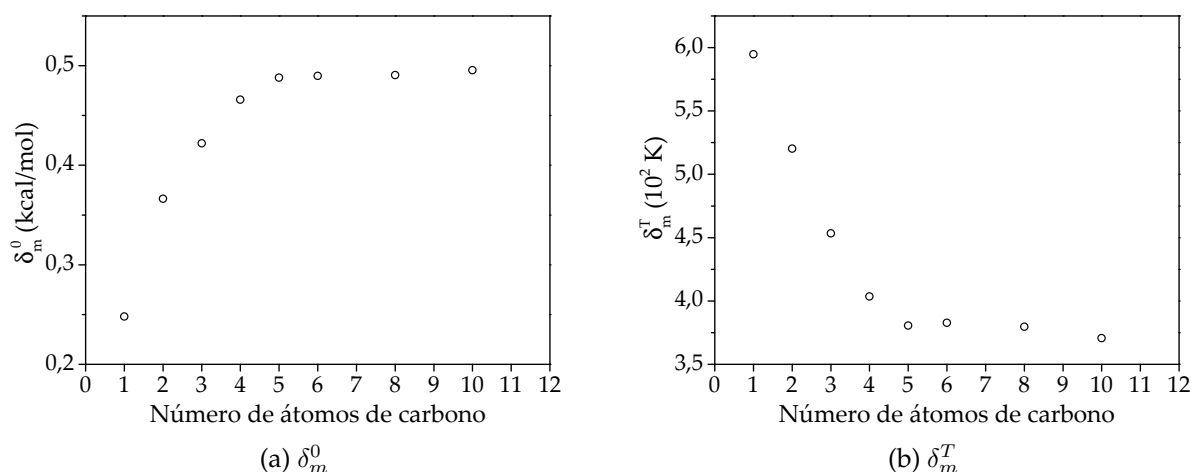


Figura 3.2: Relação entre os parâmetros de dispersão e o comprimento da cadeia de n -alcanos.

Finalmente, em relação ao terceiro parâmetro de dispersão da equação CSP (2021) (k), a maioria dos compostos teve valores estimados abaixo de 1, conforme requerido pelo teste de consistência (Equação 3.28). Por outro lado, as otimizações de parâmetros do 2-metilpentano e do metanol forneceram valores de k acima de 1. Para esses casos específicos, portanto, k foi fixado em 1, e somente os outros parâmetros foram otimizados.

Capítulo 4

Aplicações

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos com a aplicação da equação COSMO-SAC-Phi modificada. Primeiramente, são abordados os compostos puros em condições saturadas e supercríticas; posteriormente, os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido de misturas. O desempenho da equação é comparado com dados experimentais disponíveis na literatura e com outros modelos termodinâmicos bem estabelecidos.

4.1 Compostos puros

4.1.1 Condições saturadas

A Figura 4.1 mostra as predições de pressão de saturação para alguns dos compostos puros apresentados na Tabela 3.2. As equações de estado CSP (2021) e CSP (2019) foram comparadas à SRK com a modificação de Mathias-Copeman (SRK-MC) (MATHIAS; COPEMAN, 1983). Soares et al. (2019) já mostraram que CSP (2019) demonstrou melhor desempenho que SRK-MC, e a mesma conclusão é verificada na Tabela 4.1.

Todos os modelos representam bem a pressão de saturação, visto que os desvios, para esses compostos, não foram maiores que 2,62% para o CSP (2021), 2,86% para o CSP (2019) e 3,69% para o SRK-MC (Tabela 4.1). Algumas curvas são distinguíveis apenas onde nenhum dado experimental está disponível, dado que o eixo das ordenadas está em escala logarítmica.

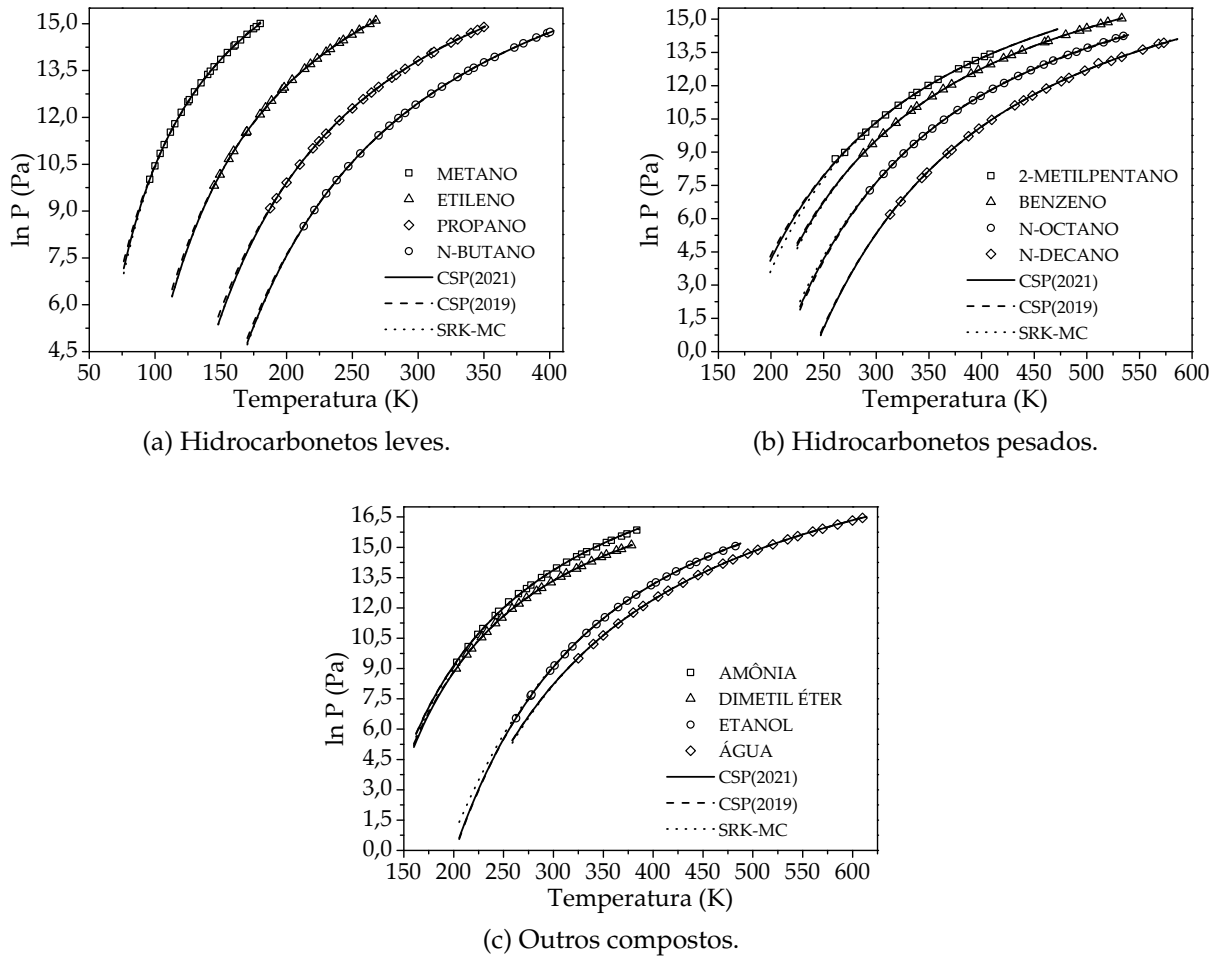


Figura 4.1: Pressão de saturação, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC.

Tabela 4.1: $AARD_P$ para substâncias puras, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC. Dados experimentais retirados do *NIST ThermoData Engine software* (FRENKEL et al., 2005).

Composto	AARD _P %			Composto	AARD _P %		
	CSP (2021)	CSP (2019)	SRK-MC		CSP (2021)	CSP (2019)	SRK-MC
metano	0,28	1,94	1,55	etileno	0,14	1,40	0,72
propano	0,33	1,01	0,38	benzeno	0,38	0,59	0,50
n-butano	0,18	0,51	0,34	dimetil éter	0,25	0,64	2,26
2-metilpentano	2,24	2,10	1,81	etanol	0,81	0,74	3,69
n-octano	0,38	1,57	3,35	amônia	2,62	2,86	1,67
n-decano	1,13	1,21	1,39	água	0,79	0,73	0,63
				média	0,79	1,28	1,52

A Figura 4.2 exibe as predições de volume de líquido saturado para os mesmos compostos puros, e os respectivos desvios são mostrados na Tabela 4.2. Para efeito de comparação, foi utilizado o modelo SRK-MC com translação de volume (SRK-MC+VT) (PÉNELOUX et al., 1982), pois, de acordo com Soares et al. (2019), a translação de volume aprimora a predição de volume de líquido computada pelo modelo SRK, o que justifica sua escolha.

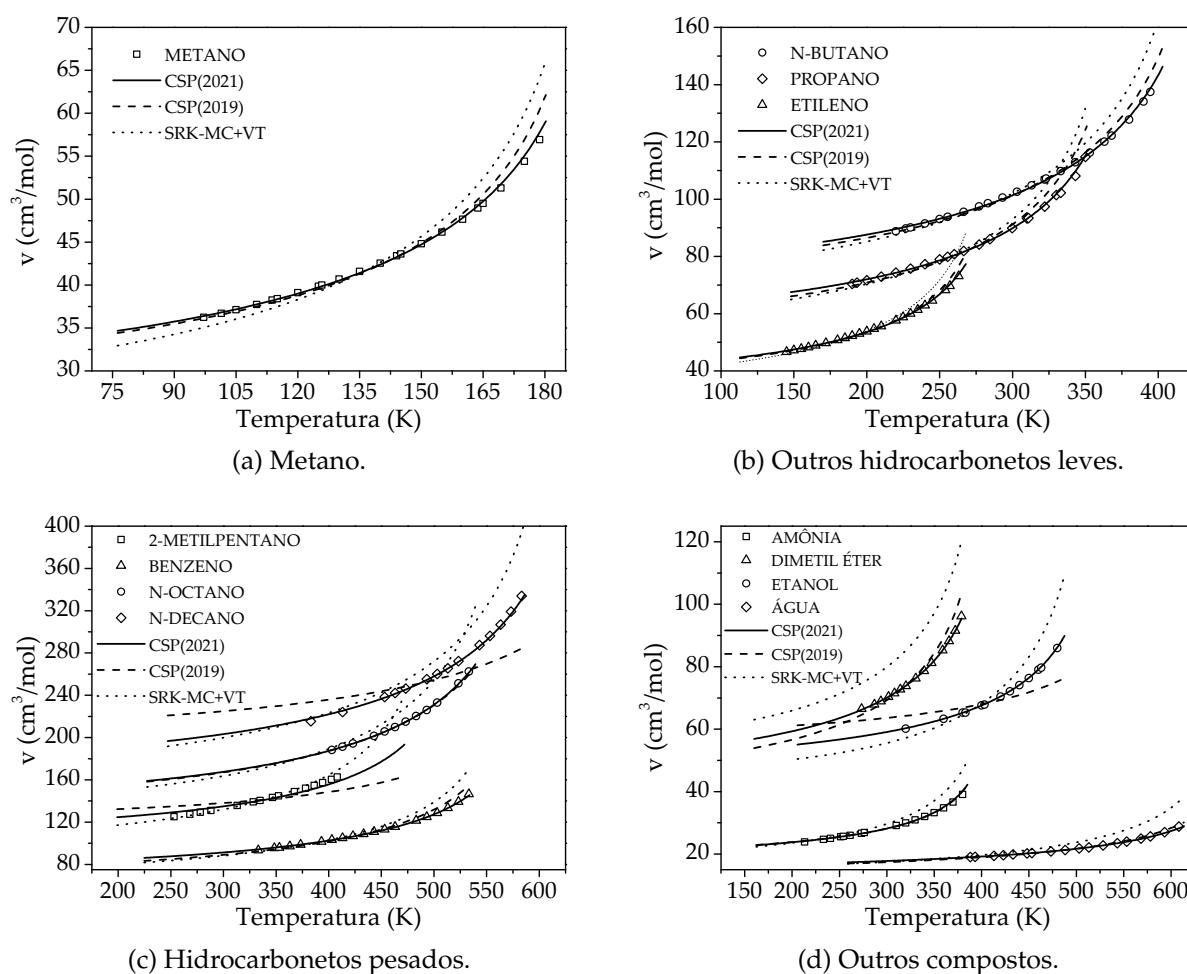


Figura 4.2: Volume molar de líquido saturado, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC+VT.

Observa-se que a equação CSP (2021) melhorou significativamente as predições, apesar de o fator de ponderação w , na Equação 3.1, ter priorizado os dados de pressão de saturação. Para o metano (Figura 4.2 (a)), CSP (2021) e CSP (2019) mostram resultados similares; no entanto os desvios foram menores para o modelo CSP (2021), e o

Tabela 4.2: $AARD_v$ para substâncias puras, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK-MC+VT. Dados experimentais retirados do *NIST ThermoData Engine software* (FRENKEL et al., 2005).

Composto	$AARD_v$ %			Composto	$AARD_v$ %		
	CSP (2021)	CSP (2019)	SRK-MC+VT		CSP (2021)	CSP (2019)	SRK-MC+VT
metano	0,42	1,29	3,50	etileno	0,40	1,02	3,18
propano	0,49	2,29	3,88	benzeno	0,36	1,81	4,49
n-butano	0,43	1,16	3,13	dimetil éter	0,18	2,60	17,16
2-metilpentano	1,66	4,33	1,36	etanol	0,17	4,63	6,00
n-octano	0,12	0,22	6,98	amônia	0,67	0,69	6,72
n-decano	0,49	5,91	7,29	água	0,27	1,05	10,93
			média		0,47	2,25	6,22

aprimoramento da descrição de efeitos dispersivos proporcionou melhor concordância com os dados experimentais.

No artigo de Soares et al. (2019), dificuldades em descrever os volumes de moléculas maiores foram atribuídas à má representação de efeitos repulsivos pelo modelo de esferas rígidas; entretanto esse problema também está relacionado à correta descrição de interações de dispersão, uma vez que as previsões de volume de líquido saturado fornecidas pela equação CSP (2021) para hidrocarbonetos maiores, tais como *n*-octano e *n*-decano, melhoraram muito em relação àquelas calculadas pela equação CSP (2019) (Figura 4.2 (c)).

Predições de volume molar de líquido para outras moléculas representativas são mostradas na Figura 4.2 (d). CSP (2021) apresentou bons resultados, cujos desvios não foram maiores que 0,67%, contra 4,63% e 17,16% utilizando as equações CSP (2019) e SRK-MC+VT, respectivamente, para esses compostos. Ressalta-se que efeitos eletroestáticos e ligações de hidrogênio estão presentes nesses sistemas, e o aprimoramento da representação de interações de dispersão resultou em uma excelente conformidade com os dados da literatura.

Por outro lado, tanto CSP (2021) quanto CSP (2019) são incapazes de prever a densidade máxima da água em torno de 277 K, dado que as equações calculam um aumento monotônico dos volumes de líquido saturado. Recentemente, Tsochantaris et

al. (2020) reportaram o mesmo problema nos modelos SAFT e CPA, que também são incapazes de capturar esse comportamento anômalo.

4.1.2 Vapor superaquecido e condições supercríticas

A imposição da condição da terceira derivada sobre uma função $\alpha(T)$, Equação 2.19, é necessária para permitir predições consistentes de propriedades supercríticas. Em geral, os modelos termodinâmicos se concentram em propriedades na saturação e utilizam dados experimentais nessa condição para a calibração de seus parâmetros, mas extrapolações para a região supercrítica nem sempre promovem resultados confiáveis.

Como o parâmetro de dispersão δ_m também atende à Equação 2.19, predições de massa específica (ρ) de alguns hidrocarbonetos e água em condições fora da saturação foram avaliadas. Os desvios em relação aos dados experimentais foram calculados pela expressão

$$\text{AARD}_\rho = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{k=1}^{\text{NP}} \left| \frac{\rho_k - \rho_k^{\text{calc}}}{\rho_k} \right| \quad (4.1)$$

e são apresentados na Tabela 4.3. Os diagramas correspondentes estão representados nas Figuras 4.3–4.5.

O modelo SRK representa bem os dados experimentais na maioria dos casos, mas desvios significativos são observados para a água, especialmente em pressões e temperaturas mais elevadas. Por sua vez, a equação de estado CSP (2021) demonstrou um desempenho levemente superior à CSP (2019). De fato, em altas temperaturas, as expressões de δ_m em ambos os modelos obedecem às regras de consistência, uma vez que as inconsistências presentes na equação CSP (2019) ocorrem em temperaturas mais baixas (Equação 3.9). Por fim, desvios mais significativos foram observados para os hidrocarbonetos maiores.

Os diagramas pressão–massa específica do metano e de outros hidrocarbonetos são exibidos nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

Ao observar as isotermas do metano, não é possível distinguir as curvas nas

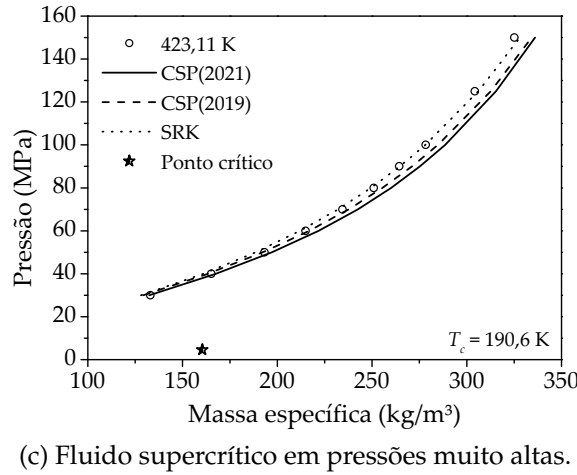
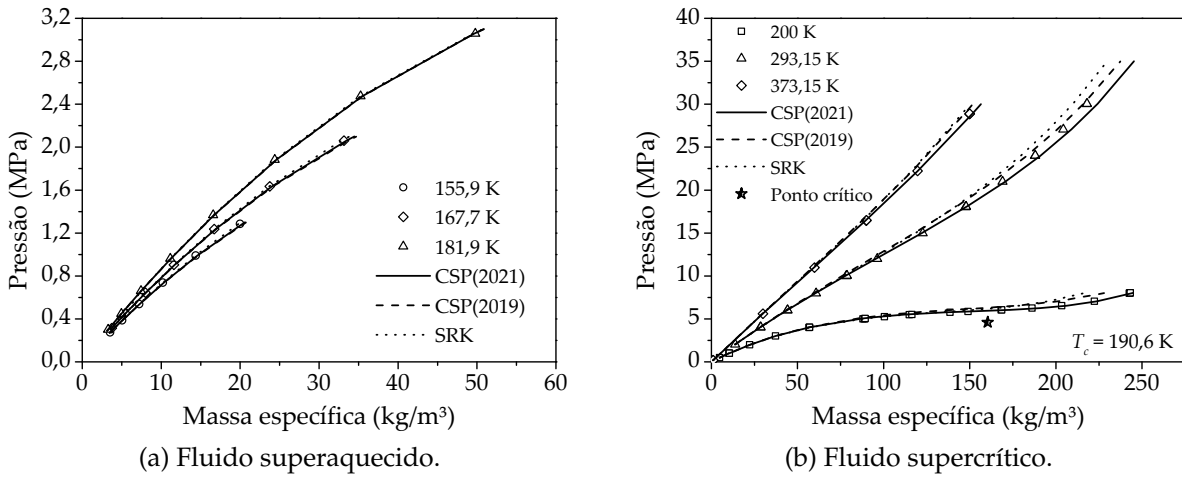


Figura 4.3: Massa específica do metano sob diferentes condições, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK.

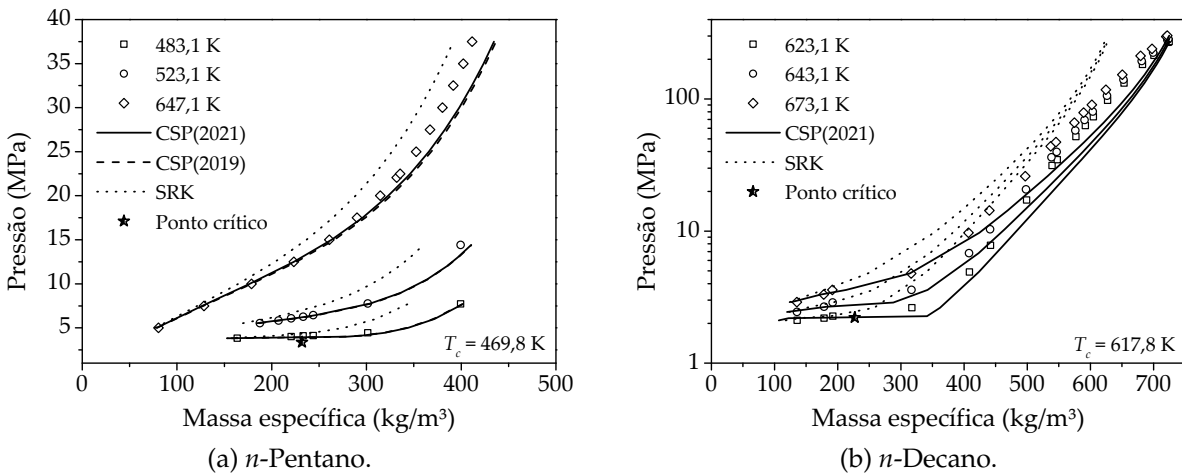


Figura 4.4: Massa específica de hidrocarbonetos sob condições supercríticas, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK.

Tabela 4.3: $AARD_{\rho}$ para substâncias puras, calculado através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK em condições fora da região bifásica.

Composto	Referência	T (K)	P (MPa)	$AARD_{\rho}$ %		
				CSP (2021)	CSP (2019)	SRK
metano	Roe (1972)	155,9	0,3–1,3	0,96	1,29	0,26
	Roe (1972)	167,7	0,3–2,1	0,77	1,05	0,21
	Roe (1972)	181,9	0,3–3,1	0,45	0,52	1,31
	Händel et al. (1992)	200	4,8–8,0	1,34	6,77	4,38
	Klimeck (1997)	293,15	2,0–35	1,00	2,51	2,59
	Evers et al. (2002)	373,15	0,2–30	0,57	1,80	1,84
	Francesconi et al. (1981)	423,11	30–150	2,89	1,89	1,36
<i>n</i> -pentano	Grigor'ev et al. (1986)	483,1	3,8–7,7	14,18	13,65	14,36
	Grigor'ev et al. (1986)	523,1	5,5–14	1,40	1,59	11,69
	Abdulagatov et al. (1998)	647,1	5,0–38	3,05	3,52	6,97
<i>n</i> -decano	Gehrig e Lentz (1983)	623,1	2,1–273	11,62	16,29	11,22
	Gehrig e Lentz (1983)	643,1	2,4–285	7,85	13,68	9,89
	Gehrig e Lentz (1983)	673,1	2,9–302	5,48	10,59	9,80
água	Abdulagatov et al. (1996)	653,15	7,8–69	3,79	11,26	32,18
	Kirillin e Rumyantsev (1953)	710,17	15–49	2,53	1,35	13,68
	Kirillin e Ulybin (1959)	823,15	22–70	0,99	0,95	10,67
	Çengel et al. (2019)*	373–1573	0,1	0,13	0,15	0,08
	Çengel et al. (2019)*	548–1573	5,0	0,61	0,98	0,60
	Çengel et al. (2019)*	648–1573	60	0,76	0,72	15,60
média				3,18	4,77	7,83

*Dados de tabelas de vapor gerados pela correlação altamente precisa IAPWS-1995.

predições de massa específica do vapor superaquecido (Figura 4.3 (a)), porém desvios mais aparentes são percebidos em condições supercríticas (Figuras 4.3 (b) e 4.3 (c)). De qualquer forma, todos os modelos fornecem ótimas predições.

Por outro lado, as equações demonstram debilidades ao predizer as propriedades de hidrocarbonetos maiores, como representado na Figura 4.4. Percebe-se, também, que há uma tendência de melhor representação dos dados experimentais em isothermas de maior temperatura e quando as condições de temperatura e pressão estão mais afastadas do ponto crítico.

As predições de massa específica da água estão representadas na Figura 4.5. CSP (2021) e CSP (2019) apresentam concordância entre si, enquanto que desvios mais significativos são fornecidos pelo modelo SRK, especialmente próximo ao ponto crítico e em pressões muito altas.

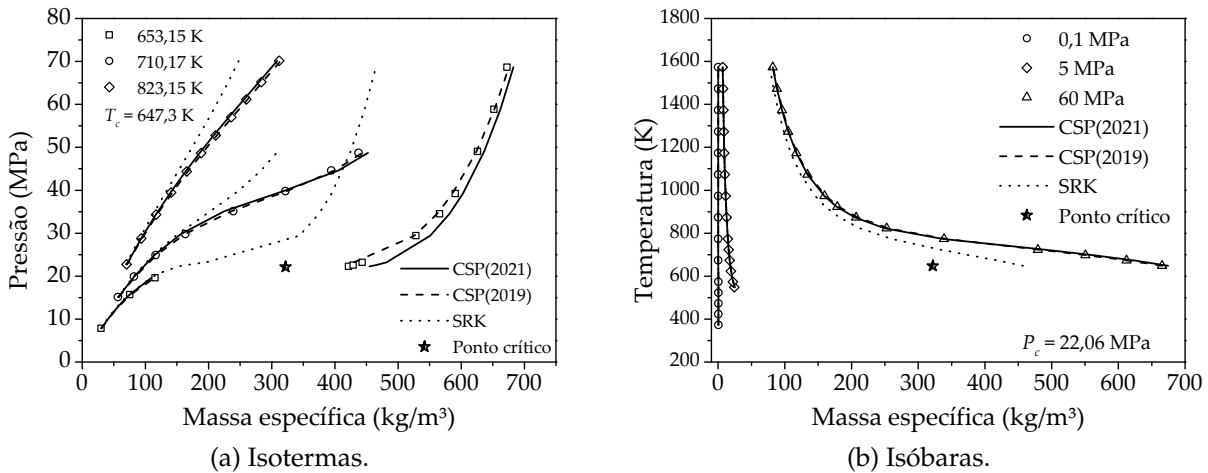


Figura 4.5: Massa específica da água sob condições supercríticas, calculada através das equações CSP (2021), CSP (2019) e SRK.

Os modelos baseados em COSMO foram originalmente elaborados somente para descrever não idealidades da fase líquida. Sua extensão, a equação de estado CSP, permite representar não apenas a compressibilidade de líquidos, mas também a densidade de fase vapor e de fluidos supercríticos com precisão. Ainda, nos sistemas apresentados anteriormente, temperatura e pressão são muito maiores do que aquelas empregadas na otimização de parâmetros do modelo, e ótimas extrapolações foram obtidas.

4.2 Equilíbrio líquido-vapor

Predições de ELV de diversas misturas binárias foram confrontadas com dados experimentais. Os cálculos de equilíbrio foram executados por meio do critério de isofugacidade:

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (4.2)$$

A equação CSP (2021) foi comparada à CSP (2019) a fim de verificar os efeitos

provocados pela mudança na forma de computar interações dispersivas. Além disso, outros modelos foram utilizados como referência para avaliar a performance da equação CSP: por um lado, a equação de estado SRK com a regra de mistura clássica de van der Waals (SRK+vdW), como uma alternativa muito simples; por outro, o PSRK, que é um modelo parcialmente preditivo e robusto. Sabe-se que SRK+vdW fornece resultados ruins ao representar o comportamento de misturas polares e não consegue reproduzir desvios negativos da lei de Raoult sem parâmetros de interação binária. PSRK é recomendado para gases leves e misturas polares em altas pressões.

A análise quantitativa da qualidade das previsões pode ser realizada pelo cálculo dos desvios relativos ($AARD_P$), através da Equação 3.18. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos para sistemas binários isobáricos e isotérmicos. As referências dos dados experimentais e seus intervalos de pressão e temperatura também são listados. Os diagramas correspondentes estão representados nas Figuras 4.6–4.9.

De maneira geral, SRK+vdW produziu os piores resultados, mas desvios menores podem ser observados para misturas gasosas e hidrocarbonetos leves. Assim como descrito por Soares et al. (2019), CSP (2019) teve um desempenho similar ao do PSRK em diversos sistemas; entretanto o modelo COSMO tem a vantagem de não depender de parâmetros de interação binária. Na maioria dos casos, CSP (2021) forneceu as melhores previsões, e a modificação proposta para a contribuição de efeitos dispersivos resultou em boas previsões para um amplo grupo de compostos, incluindo aqueles em que outras interações intermoleculares (efeitos eletrostáticos e ligação de hidrogênio) não podem ser desprezadas.

Algumas previsões de misturas de hidrocarbonetos são mostradas na Figura 4.6, em que os compostos apresentam diferentes graus de assimetria. Soares et al. (2019) reportaram que o modelo CSP (2019) teve dificuldade em representar misturas de compostos com bastante diferença de tamanho.

Na Figura 4.6 (a), todos os modelos, exceto o SRK+vdW, descrevem o azeótropo do sistema benzeno/cicloexano corretamente; os modelos COSMO, porém, foram capazes de prever o equilíbrio mais precisamente que o modelo PSRK.

Tabela 4.4: $AARD_P$ para pressão do ponto de bolha calculado através dos modelos CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.

Sistema isotérmico	Referência	T (K)	P (bar)	AARD _P %				
				CSP (2021)	CSP (2019)	SRK+vdW	PSRK	
benzeno/cicloexano	Wiśniewska et al. (1993)	423,15	5,7–6,0	0,24	0,34	4,18	1,36	
etano/ <i>n</i> -decano	Reamer e Sage (1962)	277,59	3,5–27	6,31	9,95	12,50	9,69	
etano/propano	Djordjevich e Budenholzer (1970)	127,61	0,0002–0,009	3,27	21,70	11,80	7,23	
etanol/benzeno	Han et al. (2007)	333,15	0,5–0,7	3,16	9,14	22,50	1,48	
etanol/água	Kurihara et al. (1995)	323,15	0,2–0,3	0,88	2,38	NC*	5,38	
metano/acetona	Yokoyama et al. (1985)	323,15	11–118	3,60	15,50	40,70	5,19	
metano/benzeno	Legret et al. (1982)	313,2	36–374	6,66	26,00	12,80	12,60	
metano/etano	Han et al. (2012)	130,02	1,5–3,7	1,24	4,02	6,72	4,44	
metano/ <i>n</i> -butano	Elliot et al. (1974)	199,88	0,02–51	2,97	9,87	3,62	9,64	
nitrogênio/CO ₂	Brown et al. (1989)	270	32–102	1,35	3,40	1,03	1,24	
<i>n</i> -butanol/ <i>n</i> -octano	Gierycz et al. (1988)	373,15	0,47–0,73	0,47	0,94	17,50	0,89	
Sistema isobárico								
água/ácido acético	Ito e Yoshida (1963)	373–390	1,013	2,18	2,45	NC*	10,40	
água/dimetilsulfóxido	Nishimura et al. (1972)	356–429	0,467	3,05	4,61	NC*	3,16	
				média	2,72	8,48	13,30	5,59

*Falha de convergência do algoritmo de pressão de bolha.

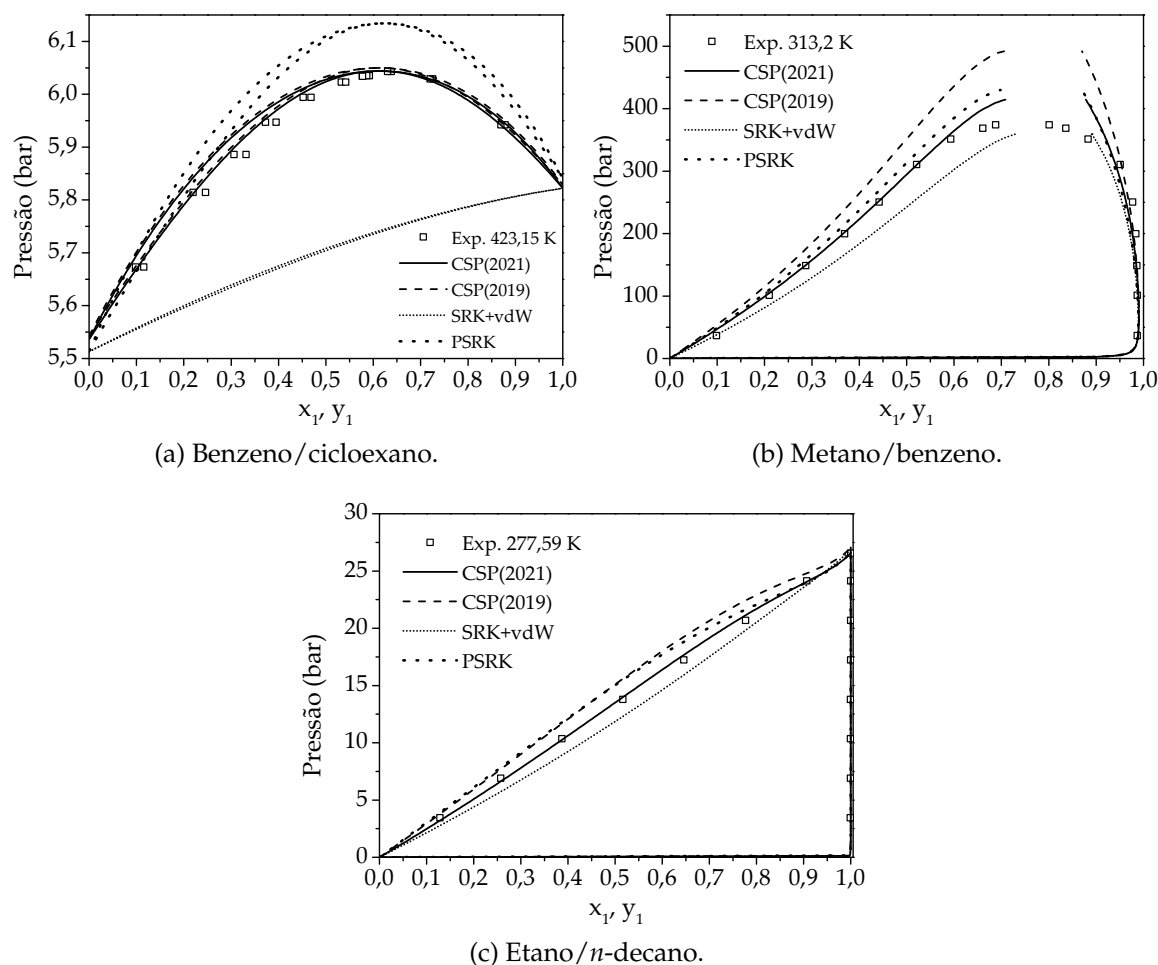


Figura 4.6: Predições de ELV de misturas de hidrocarbonetos com diferentes graus de assimetria, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.

Nos outros sistemas reproduzidos na Figura 4.6, a equação modificada, CSP (2021), apresentou predições consideravelmente melhores que a sua versão anterior, CSP (2019). Esses resultados são bastante relevantes, pois as interações de dispersão são as mais significativas em compostos apolares, e uma equação mais sofisticada para representá-las foi capaz de aprimorar o desempenho global do modelo. Destaca-se, ainda, a excelente performance da equação CSP (2021) em pressões muito elevadas, como indicado pela Figura 4.6 (b).

O mesmo diagrama de equilíbrio da Figura 3.1, um dos exemplos que motivou esta pesquisa, é mostrado na Figura 4.7, na qual outras misturas de hidrocarbonetos em temperaturas muito baixas também são representadas.

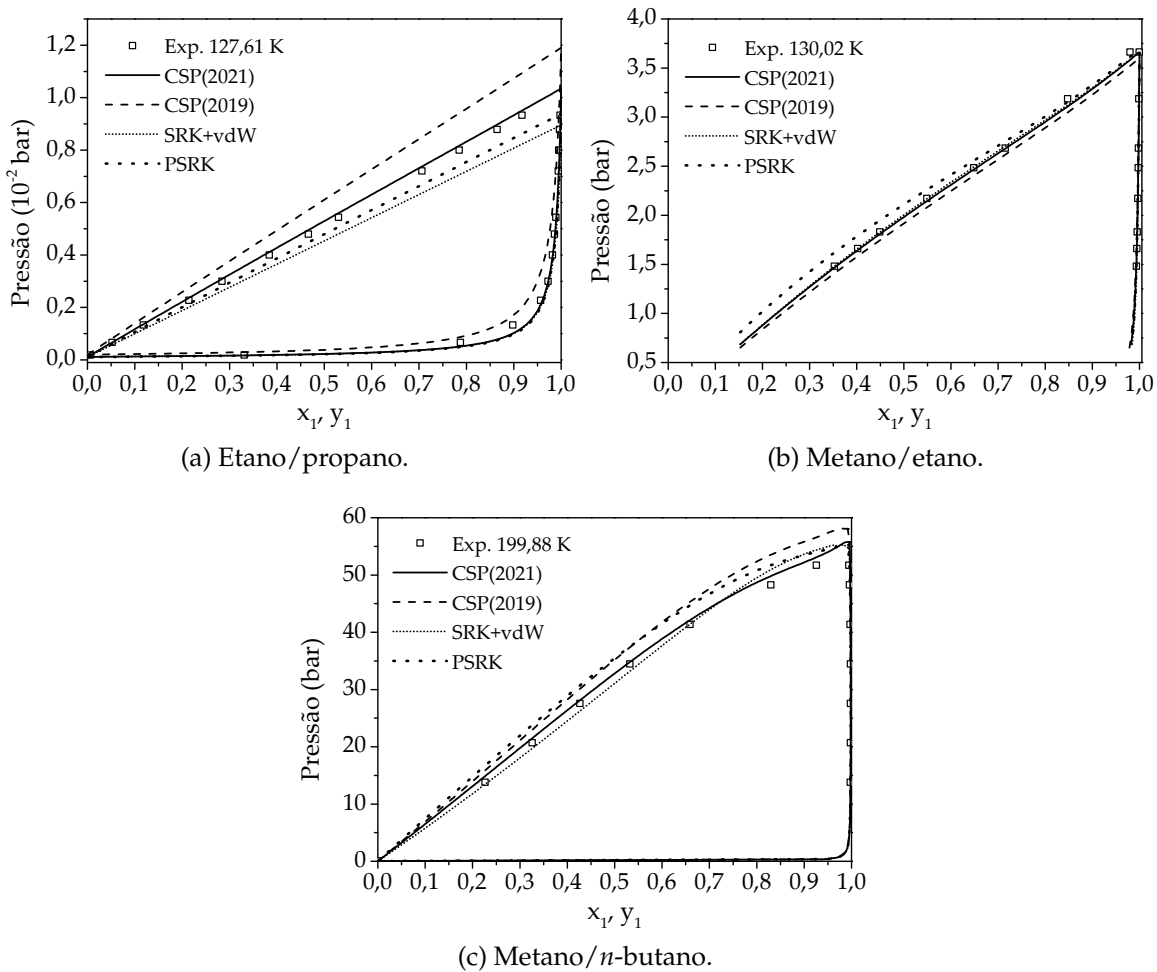


Figura 4.7: Predições de ELV em temperaturas muito baixas, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.

De acordo com as Figuras 4.7 (a) e 4.7 (c), a equação CSP (2019) superestima as pressões de saturação do etano e do metano puros. Como mencionado anteriormente, essa debilidade foi atribuída à formulação utilizada para δ_m , incapaz de descrever os efeitos de dispersão em temperaturas muito baixas. Vale ressaltar que, exceto o metano, os compostos estão sob condições de temperatura abaixo de $0,5 \times T_c$, e suas propriedades estão sendo extrapoladas, pois $[0,5 \times T_c, 0,9 \times T_c]$ foi o intervalo empregado na otimização de parâmetros dos modelos. Logo a nova equação para o parâmetro δ_m é capaz de fornecer predições mais acuradas nessas condições. Além disso, enquanto o modelo PSRK tem um desempenho inferior, o SRK+vdW produz ótimas predições, lembrando que as misturas consideradas possuem baixo grau de assimetria.

Predições de sistemas aquosos, em que efeitos eletrostáticos e de ligação de hidrogênio são relevantes, estão representadas na Figura 4.8.

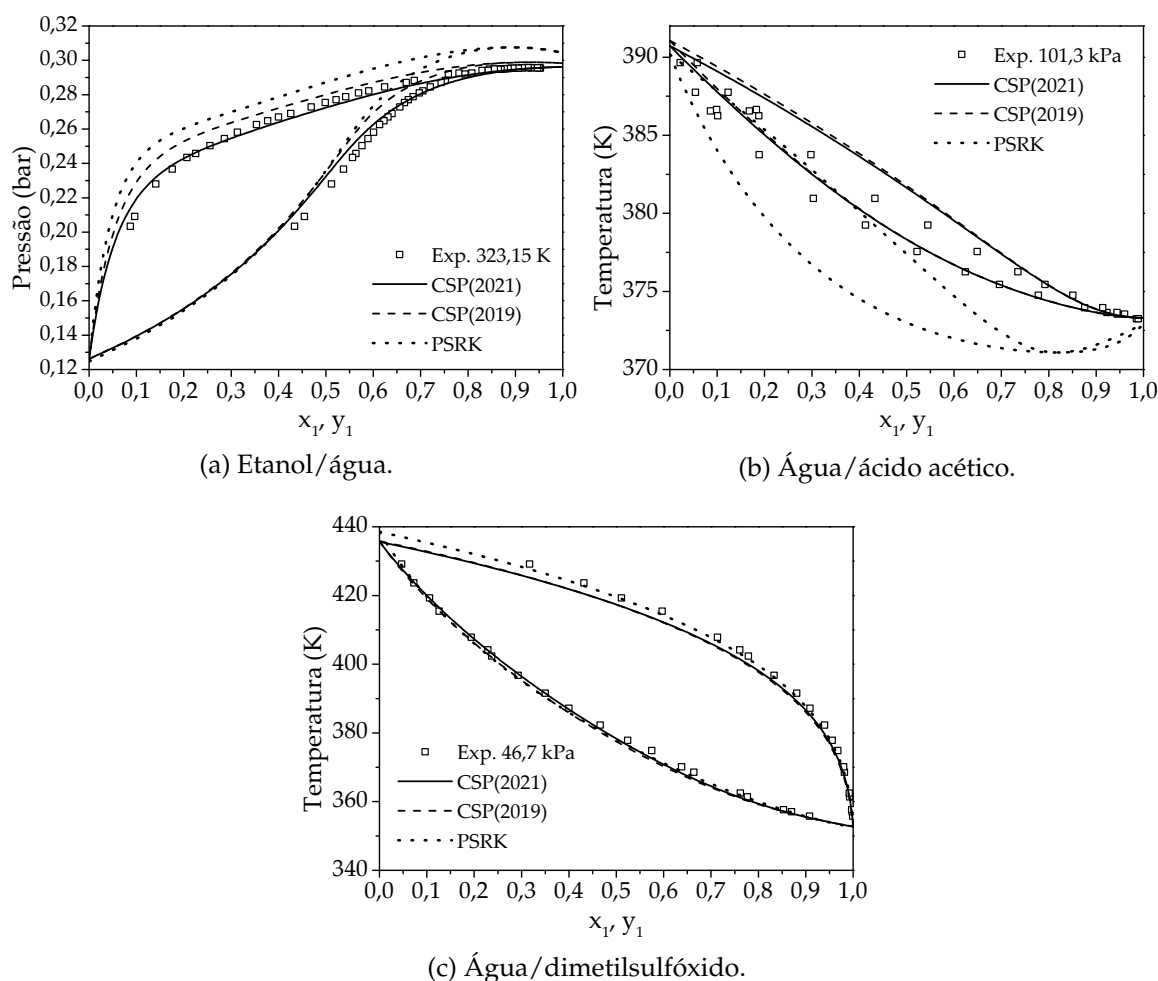


Figura 4.8: Predições de ELV de sistemas aquosos, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019) e PSRK.

Os resultados produzidos pela equação CSP (2021) apresentam boa concordância com os dados da literatura e são superiores aos do PSRK, apesar de este compreender parâmetros de interação binária para esses compostos. Contudo, na Figura 4.8 (a), o PSRK é o único modelo que reproduz a composição do azeótropo apropriadamente, enquanto que os modelos COSMO representam bem os dados experimentais, mas acabam não predizendo o fenômeno. A equação SRK+vdW forneceu resultados muito ruins para esses sistemas, e eles não foram incluídos nos diagramas. De qualquer maneira, o modelo CSP (2021) ainda pode ser aprimorada no que diz respeito às outras interações intermoleculares.

Por fim, alguns diagramas de ELV em que os compostos diferem em polaridade são representados na Figura 4.9.

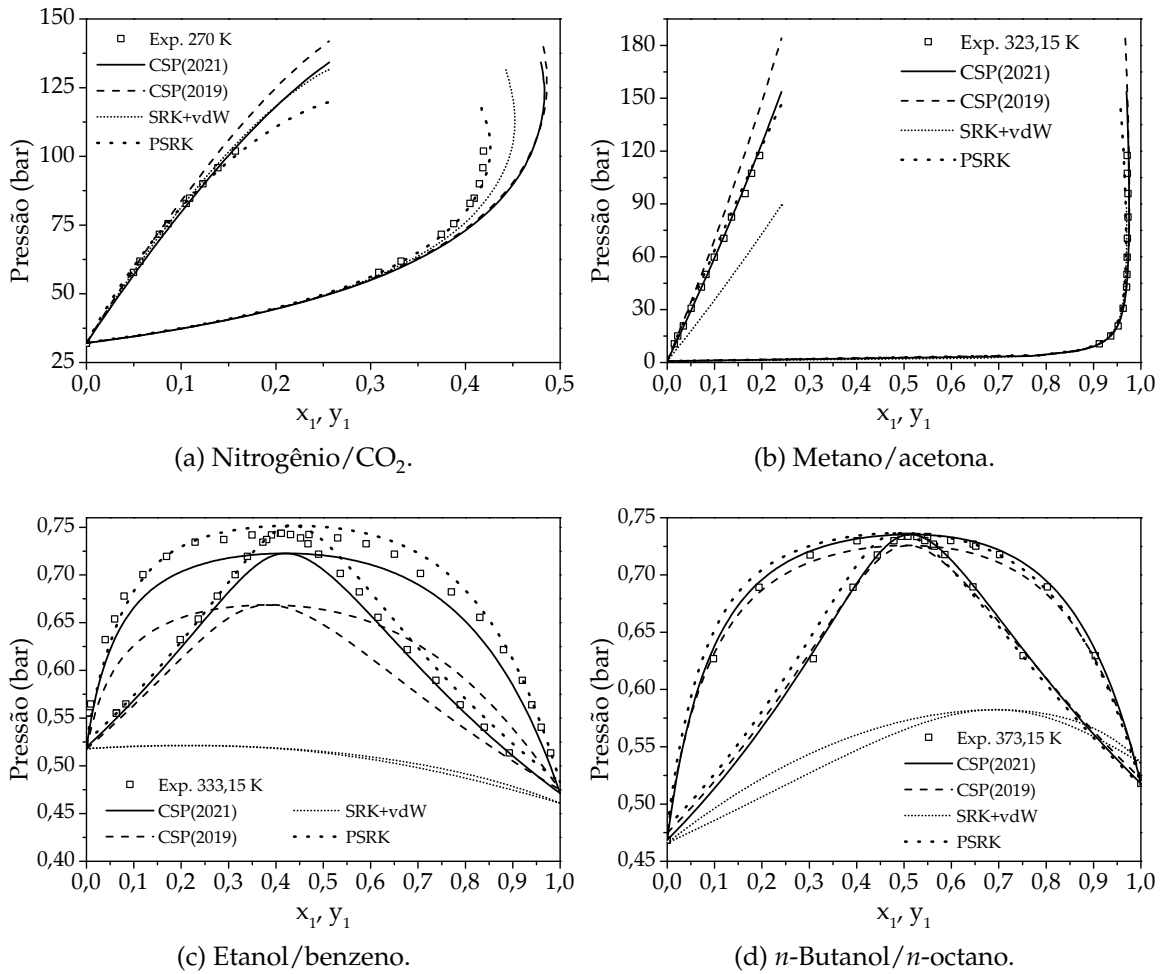


Figura 4.9: Predições de ELV de misturas de compostos com diferentes graus de polaridade, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019), SRK+vdW e PSRK.

Para o sistema nitrogênio/CO₂ (Figura 4.9 (a)), a equação CSP (2021) demonstrou uma leve melhoria em comparação à CSP (2019), especialmente na fase líquida. Por outro lado, o PSRK produziu melhores resultados, seguido pelo SRK+vdW. Os modelos do tipo COSMO não representam bem a fase vapor. Na Figura 4.9 (b), o modelo CSP (2021) foi capaz de computar as propriedades do metano supercrítico e forneceu a melhor predição. Esses sistemas requerem modelos que entregam bom desempenho em pressões muito altas. Em relação aos azeótropos, Figuras 4.9 (c) e 4.9 (d), CSP (2021) fez um importante progresso, apresentando resultados similares aos do modelo PSRK.

4.3 Equilíbrio líquido-líquido

As predições de ELL produzidas pelas equações CSP (2021) e CSP (2019) foram comparadas ao modelo UNIFAC-LLE (MAGNUSSEN et al., 1981) — uma modificação do UNIFAC desenvolvida especificamente para o ELL — e a dados experimentais. Para os modelos COSMO, os cálculos de equilíbrio foram executados por meio do critério de isofugacidade entre as fases α e β ,

$$x_i^\alpha \hat{\phi}_i^\alpha = x_i^\beta \hat{\phi}_i^\beta \quad (4.3)$$

e o critério de isoatividade foi empregado para o UNIFAC-LLE, pois o modelo não considera efeitos de pressão,

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (4.4)$$

Por fim, com o objetivo de manter a condição de ELL e assegurar que a fase vapor não apareça, a pressão do sistema deve aumentar conforme a temperatura se eleva.

A Tabela 4.5 apresenta os desvios médios absolutos (AAD) da fração molar do primeiro composto em ambas as fases. Os desvios foram calculados pela relação

$$\text{AAD}_{x_1} = \frac{1}{2 \text{NP}} \sum_{k=1}^{\text{NP}} \left(\left| x_{1,k}^\alpha - x_{1,k}^{\alpha,\text{calc}} \right| + \left| x_{1,k}^\beta - x_{1,k}^{\beta,\text{calc}} \right| \right) \quad (4.5)$$

onde AAD é o acrônimo de *Absolute Average Deviation*. Os diagramas correspondentes são representados na Figura 4.10, em que três sistemas exibem baixa miscibilidade (hidrocarboneto/água), e um demonstra elevada solubilidade (álcool/água).

Tabela 4.5: AAD_{x_1} calculado através dos modelos CSP (2021), CSP (2019) e UNIFAC-LLE.

Sistema	Referência	T (K)	NP	AAD_{x_1}		
				CSP (2021)	CSP (2019)	UNIFAC-LLE
<i>n</i> -hexano/água	Maczyński et al. (2004)	273–468	6	$4,6 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$16,8 \times 10^{-4}$
cicloexano/água	Maczyński et al. (2004)	278–482	5	$3,1 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$
<i>n</i> -decano/água	Shaw et al. (2006)	298–563	4	$2,6 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$
<i>n</i> -pentanol/água	Góral et al. (2006)	273–433	27	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$

No geral, dado que os compostos são praticamente imiscíveis em baixas temperaturas, as equações COSMO descrevem muito bem o aumento de solubilidade com a

elevação da temperatura e pressão. Sob as condições de baixa temperatura e pressão, esses modelos produzem previsões similares às respostas do UNIFAC-LLE.

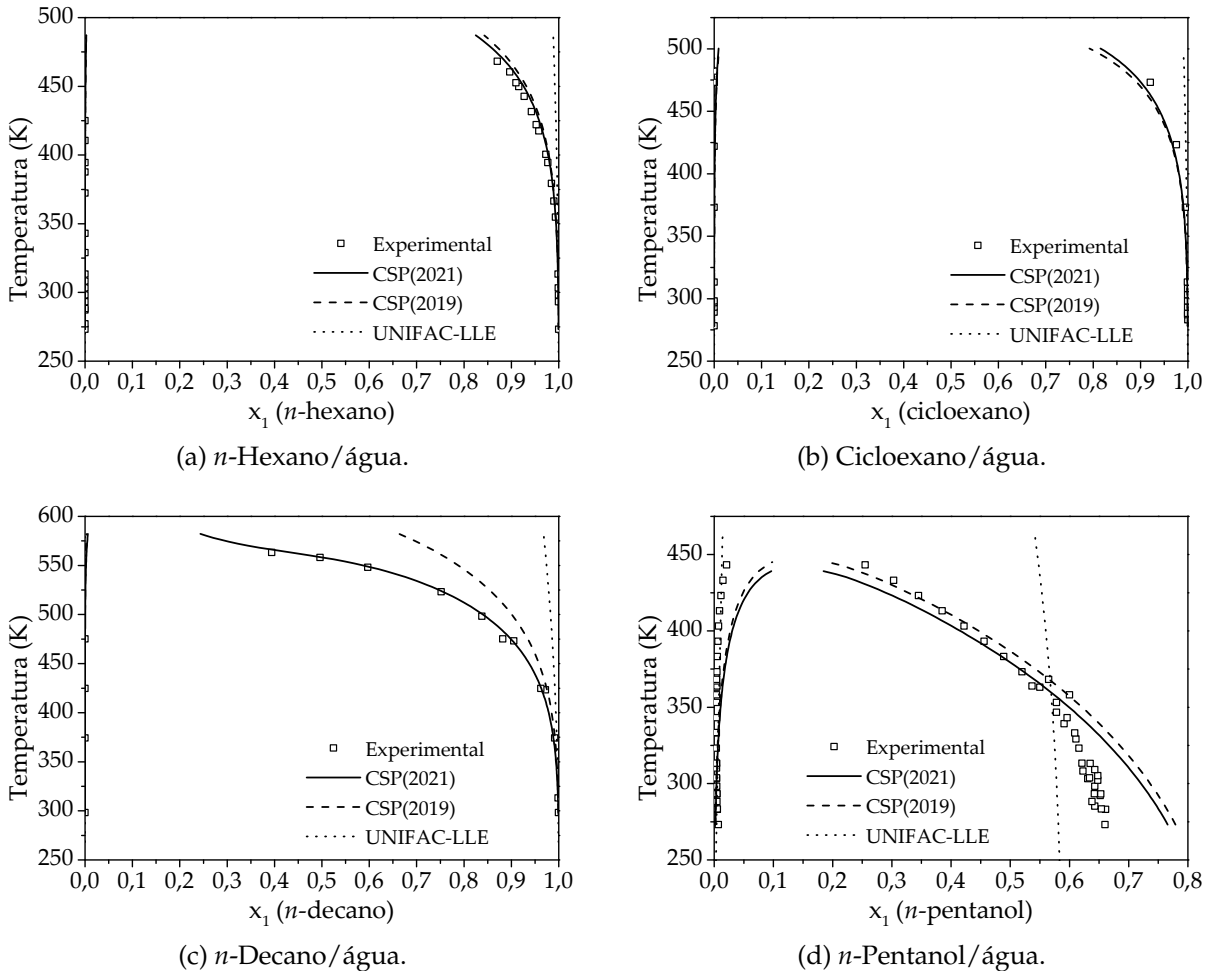


Figura 4.10: Predições de ELL de sistemas aquosos, calculadas através das equações CSP (2021), CSP (2019) e UNIFAC-LLE.

Nos sistemas representados nas Figuras 4.10 (a) e 4.10 (b), a equação CSP (2021) produz resultados ligeiramente melhores que a CSP (2019). Além disso, observa-se uma melhoria significativa para o modelo CSP (2021) no sistema *n*-decano/água (Figura 4.10 (c)), em que a predição do aumento da solubilidade é excelente.

Ambos os modelos COSMO representam qualitativamente bem o comportamento do sistema *n*-pentanol/água (Figura 4.10 (d)), mas eles subestimaram a solubilidade de água em *n*-pentanol até aproximadamente 360 K. Nessa mistura altamente polar, outras interações se tornam mais importantes do que as dispersivas, e o modelo

CSP (2021) não conseguiu produzir uma predição consideravelmente melhor.

De maneira geral, os resultados mostram que a equação CSP (2021) é capaz de prever corretamente os efeitos da pressão sobre o ELL em pressões muito elevadas. Por outro lado, as predições fornecidas pelo modelo UNIFAC-LLE demonstram uma qualidade inferior, especialmente em altas temperaturas (e pressões). Na realidade, o UNIFAC-LLE foi concebido para temperaturas entre 10 e 40 °C, portanto os resultados apresentados correspondem a extrapolações.

As predições do modelo CSP (2021) estão de acordo com as conclusões de Economou e Tsonopoulos (1997). Os autores afirmaram que um termo que descreve contribuições dispersivas de forma mais realística pode aprimorar a representação da solubilidade de hidrocarbonetos em água. Nesta dissertação, a mesma ideia foi seguida para melhorar o desempenho do modelo CSP.

Capítulo 5

Considerações finais

Esta seção aborda as principais conclusões obtidas neste trabalho, respondendo os objetivos delineados no Capítulo 1. Por fim, possíveis aplicações e novas modificações do modelo COSMO-SAC-Phi são sugeridas.

5.1 Conclusões

Neste trabalho, uma proposta de aperfeiçoamento da equação de estado COSMO-SAC-Phi quanto à descrição de interações de dispersão foi apresentada.

A modificação sugerida tem base nas funções $\alpha(T)$, empregadas em equações de estado cúbicas para computar interações atrativas entre as moléculas. Uma revisão da literatura revelou que essas expressões devem obedecer a requisitos de consistência para que sejam termodinamicamente consistentes.

Num primeiro momento, as regras de consistência foram aplicadas à formulação utilizada para calcular o parâmetro de dispersão de segmento da equação CSP, δ_m , e constatou-se que ela é termodinamicamente inconsistente a partir de uma determinada temperatura.

Posteriormente, uma nova expressão para δ_m foi proposta e submetida ao teste de consistência. Apesar de a equação ter sido considerada válida, resultados preliminares mostraram que sua utilização provocou aumento nos desvios do modelo CSP em relação aos dados experimentais de pressão de saturação.

Embora seus parâmetros devam respeitar algumas restrições, a segunda proposta para δ_m também foi considerada consistente. Ao contrário das expressões anteriores, esta possui um terceiro parâmetro ajustável que refina o modelo. Os resultados indicaram uma ótima correlação dos dados experimentais, com desvios significativamente menores para o modelo modificado (CSP (2021)): em média, os desvios relativos foram de 0,96% na pressão e 0,73% no volume. No caso do modelo CSP original (CSP (2019)), os respectivos desvios eram de 1,20% e 2,01%.

Predições de massas específicas de hidrocarbonetos e água em condições supercríticas também foram avaliadas. Nessas condições, os termos de dispersão das equações CSP (2021) e CSP (2019) são consistentes, e seus resultados foram bastante similares. Como esperado, dentre os sistemas testados, o modelo SRK+vdW produziu boas predições apenas para o metano.

Os resultados de ELV revelaram que a equação CSP (2021) possui o melhor desempenho na maioria dos sistemas testados, seguida pelo modelo PSRK. Melhorias na predição de sistemas hidrocarboneto/hidrocarboneto confirmaram que a modificação é responsável por computar efeitos de dispersão adequadamente. Além disso, CSP (2021) apresentou ótima performance em condições extrapoladas de temperatura. Sistemas com compostos polares também foram investigados, e percebeu-se uma leve melhoria nas predições do modelo CSP (2021) comparadas às do CSP (2019).

Por último, as predições de ELL em condições de baixa temperatura e pressão foram similares para todos os modelos. Em temperaturas mais elevadas, o UNIFAC-LLE foi extrapolado e teve um desempenho inferior, enquanto que o CSP (2021) apresentou melhores resultados que o CSP (2019).

A equação de estado CSP (2021) demonstra ser um modelo com alto poder preditivo, pois apenas dados de componentes puros são necessários para calibrar os seus parâmetros, e é capaz de calcular efeitos de forças de dispersão de forma consistente.

5.2 Trabalhos futuros

Os modelos do tipo COSMO são promissores em virtude de seu caráter preditivo; porém existe uma gama de aplicações que ainda devem ser exploradas. Aqui, são sugeridas novas abordagens para aprimorar a equação de estado CSP.

De forma mais prática, o modelo CSP pode ser empregado em situações que não foram avaliadas nesta pesquisa, tais como soluções contendo eletrólitos e outros tipos de equilíbrio de fases (ESL, ELLV).

O termo repulsivo (Equação 2.123), representado por um modelo de esferas rígidas, pode ser substituído por expressões mais sofisticadas, tais como o modelo de Carnahan-Starling ou outras equações desenvolvidas para modelos do tipo SAFT.

A equação de estado pode ser estendida para o cálculo de outras propriedades termodinâmicas, como coeficientes do virial, entalpia e capacidades caloríficas. Entretanto as expressões ainda devem ser deduzidas, e seus resultados, comparados a dados experimentais.

Apesar da elevada capacidade preditiva demonstrada pela equação CSP, ainda é necessário recorrer a dados experimentais de componentes puros. Contudo diversos compostos não possuem dados disponíveis ou, muitas vezes, estes são insuficientes para a estimação de parâmetros. Portanto correlações para b_i e b_h deveriam ser encontradas a fim de desenvolver uma metodologia para otimizar os parâmetros desses compostos.

5.3 Produção bibliográfica

Artigo publicado em revista internacional

ZINI, L. P.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. An improved dispersive contribution for the COSMO-SAC-Phi equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 534, p. 112942, apr 2021.

Resumo submetido a seminário com apresentação oral

ZINI, L. P.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Uma modificação da contribuição de interação dispersiva na equação de estado COSMO-SAC-Phi. In: XIX Oktoberforum — Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRGS, 2020, Porto Alegre.

Trabalhos completos submetidos a congresso nacional, a serem publicados nos anais

ZINI, L. P.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Avaliação do desempenho da equação COSMO-SAC-Phi para o ELV de misturas de hidrocarbonetos leves. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2021, Gramado.

ZINI, L. P.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Avaliação da equação COSMO-SAC-Phi modificada na predição de propriedades de substâncias puras e misturas. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2021, Gramado.

Referências Bibliográficas

- ABDULAGATOV, I. M.; BAZAEV, A. R.; BAZAEV, E. A.; KHOKHLACHEV, S. P.; SAIDAKHMEDOVA, M. B.; RAMAZANOVA, A. E. Excess, partial, and molar volumes of n-alkanes in near-critical and supercritical water. *Journal of Solution Chemistry*, v. 27, n. 8, p. 731–753, aug 1998.
- ABDULAGATOV, I. M.; BAZAEV, A. R.; GASANOV, R. K.; RAMAZANOVA, A. E. Measurements of the (p, ρ , T) properties and virial coefficients of pure water, methane, n-hexane, n-octane, benzene, and of their aqueous mixtures in the supercritical region. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 28, n. 9, p. 1037–1057, sep 1996.
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.
- ANDROULAKIS, I. P.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Thermophysical properties of pure polar and nonpolar compounds with a modified VdW-711 equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 45, n. 2–3, p. 135–163, apr 1989.
- BENDER, N.; CARDOZO, N. S. M.; SOARES, R. d. 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, mar 2016.
- BERET, S.; PRAUSNITZ, J. M. Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1123–1132, nov 1975.
- BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, v. 126, p. 1703–1706, 1898.
- BOUKOUVALAS, C.; SPILLOTIS, N.; COUTSIKOS, P.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 92, n. C, p. 75–106, jan 1994.
- BROWN, T.; SLOAN, E.; KIDNAY, A. Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + ethane system. *Fluid Phase Equilibria*, v. 51, p. 299–313, nov 1989.
- CARLSON, E. C. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. *Chemical Engineering Progress*, v. 92, p. 35–46, oct 1996.

- 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, jul 1969.
- CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids. *AIChE Journal*, v. 18, n. 6, p. 1184–1189, nov 1972.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A.; KANOĞLU, M. *Thermodynamics: an engineering approach*. 9th. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN 9781259822674.
- CHAPMAN, W.; GUBBINS, K.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, n. C, p. 31–38, dec 1989.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, aug 1990.
- CHIEN, C. H.; GREENKORN, R. A.; CHAO, K. C. Chain-of-rotators equation of state. *AIChE Journal*, v. 29, n. 4, p. 560–571, jul 1983.
- CLAUSIUS, R. Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur. *Annalen Der Physik Und Chemie*, v. 245, n. 3, p. 337–357, 1880.
- COLINA, C. M.; SANTOS, J. W.; OLIVERA-FUENTES, C. High-Temperature Behaviour of the Cohesion Parameter of Cubic Equations of State. *High Temp. – High Pressures*, v. 29, n. 5, p. 525–532, 1997.
- CONSTANTINESCU, D.; KLAMT, A.; GEANĂ, D. Vapor–liquid equilibrium prediction at high pressures using activity coefficients at infinite dilution from COSMO-type methods. *Fluid Phase Equilibria*, v. 231, n. 2, p. 231–238, apr 2005.
- COQUELET, C.; CHAPOY, A.; RICHON, D. Development of a new alpha function for the Peng-Robinson equation of state: Comparative study of alpha function models for pure gases (natural gas components) and water-gas systems. *International Journal of Thermophysics*, v. 25, n. 1, p. 133–158, jan 2004.
- COSTA, C. T.; TAVARES, F. W.; SECCHI, A. R. Equation of state based on the hole-lattice theory and surface-charge density (COSMO): Part A – Pure compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 409, p. 472–481, feb 2016a.
- COSTA, C. T.; TAVARES, F. W.; SECCHI, A. R. Equation of state based on the hole-lattice theory and surface-charge density (COSMO): Part B – Vapor–liquid equilibrium for mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 419, p. 1–10, jul 2016b.
- 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, dec 1990.
- DJORDJEVICH, L.; BUDENHOLZER, R. A. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Ethane-Propane System at Low Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 15, n. 1, p. 10–12, 1970.

- ECONOMOU, I. G.; TSONOPOULOS, C. Associating models and mixing rules in equations of state for water/hydrocarbon mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 4, p. 511–525, feb 1997.
- ELLIOT, D. G.; CHEN, R. J.; CHAPPELEAR, P. S.; KOBAYASHI, R. Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-n-Butane System at Low Temperatures and High Pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 19, n. 1, p. 71–77, 1974.
- EVERS, C.; LÖSCH, H. W.; WAGNER, W. An Absolute Viscometer-Densimeter and Measurements of the Viscosity of Nitrogen, Methane, Helium, Neon, Argon, and Krypton over a Wide Range of Density and Temperature. *International Journal of Thermophysics*, v. 23, n. 6, p. 1411–1439, 2002.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE Journal*, v. 64, n. 9, p. 3443–3455, 2018.
- FERRO, V.; RIVA, J. d.; SANCHEZ, D.; RUIZ, E.; PALOMAR, J. Conceptual design of unit operations to separate aromatic hydrocarbons from naphtha using ionic liquids. COSMO-based process simulations with multi-component "real" mixture feed. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 94, p. 632–647, feb 2015.
- FLÔRES, G. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. d. P. Including dispersive interactions in the F-SAC model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 426, p. 56–64, 2016.
- FORERO G., L. A.; VELÁSQUEZ J., J. A. The Patel-Teja and the Peng-Robinson EoSs performance when Soave alpha function is replaced by an exponential function. *Fluid Phase Equilibria*, v. 332, p. 55–76, oct 2012.
- FRANCESCONI, A. Z.; LENTZ, H.; FRANCK, E. U. Phase equilibria and PVT data for the methane-methanol system to 300 MPa and 240 °C. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 85, n. 22, p. 3303–3307, oct 1981.
- 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, nov 1975.
- FRENKEL, M.; CHIRICO, R. D.; DIKY, V.; YAN, X.; DONG, Q.; MUZNY, C. ThermoData Engine (TDE): Software Implementation of the Dynamic Data Evaluation Concept. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 45, n. 4, p. 816–838, jul 2005.
- GASEM, K. A. M.; GAO, W.; PAN, Z.; JR., R. L. R. A modified temperature dependence for the Peng–Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 181, n. 1–2, p. 113–125, may 2001.
- GEHRIG, M.; LENTZ, H. Values of $p(V_m, T)$ for n-decane up to 300 MPa and 673 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 15, n. 12, p. 1159–1167, dec 1983.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, aug 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.
- GIBBONS, R. M.; LAUGHTON, A. P. An equation of state for polar and non-polar substances and mixtures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, v. 80, p. 1019–1038, 1984.
- GIERYCZ, P.; GREGOROWICZ, J.; MALANOWSKI, S. Vapour pressures and excess Gibbs energies of (butan-1-ol + n-octane or n-decane) at 373.15 and 383.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 20, n. 4, p. 385–388, apr 1988.
- GÓRAL, M.; WIŚNIEWSKA-GOCŁOWSKA, B.; MACZYŃSKI, A. Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 4. 1-alkanol-water systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 35, n. 3, p. 1391–1414, 2006.
- GRIGOR'EV, B. A.; KURUMOV, D. S.; ABDULAGATOV, I. M.; VASIL'EV, Y. L. Observation of density and equation of state of n-pentane in critical region. *Teplofiz. Vys. Temp.*, v. 24, p. 1096–1099, 1986.
- 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, feb 2001.
- GUENNEC, Y. L.; LASALA, S.; PRIVAT, R.; JAUBERT, J.-N. A consistency test for α -functions of cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 427, p. 513–538, nov 2016.
- GUENNEC, Y. L.; PRIVAT, R.; LASALA, S.; JAUBERT, J.-N. On the imperative need to use a consistent α -function for the prediction of pure-compound supercritical properties with a cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 445, p. 45–53, aug 2017.
- HAGHTALAB, A.; KAMALI, M. J.; MAZLOUMI, S. H.; MAHMOODI, P. A new three-parameter cubic equation of state for calculation physical properties and vapor–liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 293, n. 2, p. 209–218, jun 2010.
- HAN, K. J.; HWANG, I. C.; PARK, S. J.; PARK, I. H. Isothermal vapor - Liquid equilibrium at 333.15 K, density, and refractive index at 298.15 K for the ternary mixture of dibutyl ether + ethanol + benzene and binary subsystems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52, n. 3, p. 1018–1024, 2007.
- HAN, X. H.; ZHANG, Y. J.; GAO, Z. J.; XU, Y. J.; ZHANG, X. J.; CHEN, G. M. Vapor-liquid equilibrium for the mixture methane (CH₄) + ethane (C₂H₆) over the temperature range (126.01 to 140.01) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57, n. 11, p. 3242–3246, 2012.
- HÄNDEL, G.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, W. Measurements of the (pressure, density, temperature) relation of methane in the homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 100 K to 260 K and at pressures up to 8 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 24, n. 7, p. 685–695, jul 1992.

- HARMENS, A.; KNAPP, H. Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 19, n. 3, p. 291–294, aug 1980.
- HEYEN, G. Liquid and vapor properties from a cubic equation of state. In: *2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*. Berlin (West): Scholium International, 1980.
- 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, dec 1991.
- HORSTMANN, S.; JABŁONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: Comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, n. 2, p. 157–164, 2005.
- HSIEH, C.-M.; LIN, S.-T.; VRABEC, J. Considering the dispersive interactions in the COSMO-SAC model for more accurate predictions of fluid phase behavior. *Fluid Phase Equilibria*, v. 367, n. 1, p. 109–116, apr 2014.
- HSIEH, C.-M.; SANDLER, S. I.; LIN, S.-T. Improvements of COSMO-SAC for vapor–liquid and liquid–liquid equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, n. 1, p. 90–97, oct 2010.
- HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour–liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, n. 4, p. 255–271, jan 1979.
- ITO, T.; YOSHIDA, F. Vapor-Liquid Equilibria of Water-Lower Fatty Acid Systems: Water-Formic Acid, Water Acetic Acid and Water-Propionic Acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 8, n. 3, p. 315–320, 1963.
- KIRILLIN, V. A.; RUMYANTSEV, L. I. Experimental Investigation of Thermodynamic Properties of Water and Steam at High Pressures and Temperatures. *Tr. Mosk. Energ. Inst.*, v. 11, p. 20–39, 1953.
- KIRILLIN, V. A.; ULYBIN, S. A. Experimental determination of the specific volume of water steam at high temperatures and pressures. *Teploenergetika*, v. 8, p. 71–73, 1959.
- KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, feb 1995.
- KLAMT, A.; ECKERT, F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 172, n. 1, p. 43–72, jul 2000.
- KLAMT, A.; JONAS, V.; BÜRGER, T.; LOHRENZ, J. C. W. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, n. 26, p. 5074–5085, jun 1998.

- KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, -, n. 5, p. 799–805, 1993.
- KLIMECK, J. *Continued development of a one-sinker densimeter for accurate measurement of the thermal properties of carbon dioxide, argon, nitrogen and methane*. Tese (Doutorado) — Universidade de Bochum, Alemanha, 1997.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. West Sussex: Wiley, 2010. 710 p. ISBN 9780470697269.
- KONTOGEORGIS, G. M.; LIANG, X.; ARYA, A.; TSIVINTZELIS, I. Equations of state in three centuries. Are we closer to arriving to a single model for all applications? *Chemical Engineering Science: X*, v. 7, p. 100060, may 2020.
- KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 11, p. 4310–4318, jan 1996.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2nd. ed. Hoboken: Wiley, 2012. 704 p. ISBN 9781118549742.
- KURIHARA, K.; MINOURA, T.; TAKEDA, K.; KOJIMA, K. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, n. 3, p. 679–684, 1995.
- LAAR, J. J. v. Über Dampfspannungen von binären Gemischen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 72U, n. 1, p. 723–751, 1910.
- LAAR, J. J. v. Zur Theorie der Dampfspannungen von binären Gemischen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 83U, n. 1, p. 599–608, 1913.
- LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, v. 21, n. 3, p. 510–527, may 1975.
- LEE, M.-T.; LIN, S.-T. Prediction of mixture vapor–liquid equilibrium from the combined use of Peng–Robinson equation of state and COSMO-SAC activity coefficient model through the Wong–Sandler mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, v. 254, n. 1–2, p. 28–34, jun 2007.
- LEGRET, D.; RICHON, D.; RENON, H. Vapor-Liquid Equilibria of Methane-Benzene, Methane-Methylbenzene (Toluene), Methane-1,3-Dimethylbenzene (m-Xylene), and Methane-1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene) at 313.2 K up to the Critical Point. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 27, n. 2, p. 165–169, 1982.
- 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, jan 2009.

- LI, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 143, n. 1-2, p. 71-82, jan 1998.
- LIN, S.-T.; CHANG, J.; WANG, S.; GODDARD, W. A.; SANDLER, S. I. Prediction of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization Using a COSMO Solvation Model. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 36, p. 7429-7439, sep 2004.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. Infinite dilution activity coefficients from ab initio solvation calculations. *AIChE Journal*, v. 45, n. 12, p. 2606-2618, dec 1999.
- 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, mar 2002.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, n. 2, p. 331-339, apr 1981.
- MARGULES, M. Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. *Sitzungsberichte der Kaiserliche Akademie der Wissenschaften Wien Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse II*, v. 104, p. 1243-1278, 1895.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, n. C, p. 91-108, jan 1983.
- MICHELSEN, M. L. A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, n. 1-2, p. 47-58, oct 1990a.
- 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, oct 1990b.
- MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. 2nd. ed. Holte: Tie-Line Publications, 2007. ISBN 8798996134.
- MORENO, D.; FERRO, V. R.; RIVA, J. d.; SANTIAGO, R.; MOYA, C.; LARRIBA, M.; PALOMAR, J. Absorption refrigeration cycles based on ionic liquids: Refrigerant/absorbent selection by thermodynamic and process analysis. *Applied Energy*, v. 213, p. 179-194, mar 2018.
- MULLINS, E.; OLDLAND, R.; LIU, Y. A.; WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C.-C.; ZWOLAK, M.; SEAVEY, K. C. Sigma-Profile Database for Using COSMO-Based Thermodynamic Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 12, p. 4389-4415, jun 2006.
- MAĆZYŃSKI, A.; WIŚNIEWSKA-GOCŁOWSKA, B.; GÓRAL, M. Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 1. Binary alkane-water systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 33, n. 2, p. 549-577, 2004.

- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, p. 308–313, jan 1965.
- NISHIMURA, M.; NAKAYAMA, M.; YANO, T. Vapor pressure of pure DMSO and vapor-liquid equilibria in DMSO-H₂O system under isobaric conditions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 5, n. 3, p. 223–226, 1972.
- ORBEY, H.; SANDLER, S. I. On the combination of equation of state and excess free energy models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 111, n. 1, p. 53–70, oct 1995.
- ORYE, R. V.; PRAUSNITZ, J. M. Multicomponent Equilibria – The Wilson Equation. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 57, n. 5, p. 18–26, may 1965.
- PAESE, L. T.; SPENGLER, R. L.; SOARES, R. d. P.; STAUDT, P. B. Predicting phase equilibrium of aqueous sugar solutions and industrial juices using COSMO-SAC. *Journal of Food Engineering*, v. 274, p. 109836, jun 2020.
- PANAYIOTOU, C.; PANTOULA, M.; STEFANIS, E.; TSIVINTZELIS, I.; ECONOMOU, I. G. Nonrandom hydrogen-bonding model of fluids and their Mixtures. 1. Pure fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 20, p. 6592–6606, 2004.
- PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 3, p. 463–473, 1982.
- PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, n. 1, p. 7–23, 1982.
- PENG, D.-Y. Extending the Van Laar Model to Multicomponent Systems. *The Open Thermodynamics Journal*, v. 4, p. 129–140, jul 2010.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, feb 1976.
- PITZER, K. S.; LIPPMANN, D. Z.; CURL, R. F.; HUGGINS, C. M.; PETERSEN, D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 13, p. 3433–3440, jul 1955.
- POSSANI, L. F. K.; FLÔRES, G. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. Simultaneous correlation of infinite dilution activity coefficient, vapor-liquid, and liquid-liquid equilibrium data with F-SAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 364, p. 31–41, feb 2014.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. d. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999. ISBN 9780139777455.
- REAMER, N. H.; SAGE, N. H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Ethane-n-Decane System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 7, n. 2, p. 161–168, 1962.

- REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 40, n. 2, p. 345–348, feb 1948.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews*, v. 44, n. 1, p. 233–244, feb 1949.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- ROE, D. R. *Thermodynamic Properties of Gases and Gas Mixtures at Low Temperatures and High Pressures*. Tese (Doutorado) — Universidade de Londres, Reino Unido, 1972.
- SCHMIDT, J. W.; HEBß, W. Positivity of cubic polynomials on intervals and positive spline interpolation. *Bit*, v. 28, n. 2, p. 340–352, jun 1988.
- SEGURA, H.; KRASKA, T.; MEJÍA, A.; WISNIAK, J.; POLISHUK, I. Unnoticed Pitfalls of Soave-Type Alpha Functions in Cubic Equations of State. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 22, p. 5662–5673, oct 2003.
- SHAW, D. G.; MACZYNSKI, A.; GORAL, M.; WISNIEWSKA-GOCLOWSKA, B.; SKRZECZ, A.; OWCZAREK, I.; BLAZEJ, K.; HAULAIT-PIRSON, M.-C.; HEFTER, G. T.; HUYSKENS, P. L.; KAPUKU, F.; MACZYNSKA, Z.; SZAFRANSKI, A. IUPAC-NIST solubility data series. 81. Hydrocarbons with water and seawater - Revised and updated. Part 9. C₁₀ hydrocarbons with water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 35, n. 1, p. 93–151, mar 2006.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y. Development of activity coefficient model based on COSMO method for prediction of solubilities of solid solutes in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 50, n. 3, p. 210–217, 2009.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. Tradução da sétima edição em inglês. ISBN 9788521615538.
- SOARES, R. D. P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, mar 2011.
- SOARES, R. d. P.; BALADÃO, L. F.; STAUDT, P. B. A pairwise surface contact equation of state: COSMO-SAC-Phi. *Fluid Phase Equilibria*, v. 488, p. 13–26, jun 2019.
- SOARES, R. de P.; FLORES, G. B.; PELISSER, E.; XAVIER, V. B.; FERRARINI, F.; PASTORELLO, G.; BELUSSO, A. C. *LVPP sigma-profile database (20.06)*. Zenodo, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3924076>>.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun 1972.

- SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, n. 1, p. 47–82, 1979.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. d. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 334, p. 76–88, nov 2012.
- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved Peng—Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 64, n. 2, p. 323–333, apr 1986.
- TREBBLE, M. A.; BISHNOI, P. R. Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 35, n. 1–3, p. 1–18, sep 1987.
- TSAL, C.; LIN, S. Integration of modern computational chemistry and ASPEN PLUS for chemical process design. *AIChE Journal*, v. 66, n. 10, p. e16987, jul 2020.
- TSOCHANTARIS, E.; LIANG, X.; KONTOGEORGIS, G. M. Evaluating the Performance of the PC-SAFT and CPA Equations of State on Anomalous Properties of Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 65, n. 12, p. 5718–5734, dec 2020.
- TWU, C. H. A Modified Redlich-Kwong Equation of State for Highly Polar, Supercritical Systems. *Proc. Int. Symp. Thermodyn. Chem. Eng. Ind.*, p. 148, 1988.
- TWU, C. H.; BLUCK, D.; CUNNINGHAM, J. R.; COON, J. E. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, v. 69, p. 33–50, dec 1991.
- VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, mar 2003.
- VALDERRAMA, J. O.; ALFARO, M. Liquid volumes from generalized cubic equations of state: Take it with care. *Oil and Gas Science and Technology*, v. 55, n. 5, p. 523–531, 2000.
- VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M. D. Thermodynamics of quadrupolar molecules: the perturbed-anisotropic-chain theory. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 24, n. 2, p. 246–257, may 1985.
- 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 19, p. 6238–6246, sep 2004.
- WAALS, J. D. van der. *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand*. Tese (Doutorado) — Universidade de Leiden, Países Baixos, 1873.
- WANG, L.-H.; HSIEH, C.-M.; LIN, S.-T. Prediction of Gas and Liquid Solubility in Organic Polymers Based on the PR+COSMOSAC Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 31, p. 10628–10639, aug 2018.

- 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, jan 2000.
- WILHELMSSEN, Ø.; AASEN, A.; SKAUGEN, G.; AURSAND, P.; AUSTEGARD, A.; AURSAND, E.; GJENNESTAD, M. A.; LUND, H.; LINGA, G.; HAMMER, M. Thermodynamic Modeling with Equations of State: Present Challenges with Established Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 13, p. 3503–3515, mar 2017.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964a.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Advances in Cryogenic Engineering*, v. 9, p. 168–176, 1964b.
- WILSON, G. M. Calculation of Enthalpy Data from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Advances in Cryogenic Engineering*, v. 11, p. 392–400, 1966.
- WIŚNIEWSKA, B.; GREGOROWICZ, J.; MALANOWSKI, S. Development of a vapour-liquid equilibrium apparatus to work at pressures up to 3 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 86, p. 173–186, 1993.
- WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, v. 38, n. 5, p. 671–680, may 1992.
- XAVIER, V. B.; STAUDT, P. B.; de P. Soares, R. Predicting VLE and Odor Intensity of Mixtures Containing Fragrances with COSMO-SAC. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 5, p. 2145–2154, feb 2020.
- XIONG, R.; SANDLER, S. I.; BURNETT, R. I. An Improvement to COSMO-SAC for Predicting Thermodynamic Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 19, p. 8265–8278, may 2014.
- YANG, F.; LIU, Q.; DUAN, Y.; YANG, Z. On the temperature dependence of the α function in the cubic equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 192, p. 565–575, dec 2018.
- YANG, L.; XU, X.; PENG, C.; LIU, H.; HU, Y. Prediction of vapor-liquid equilibrium for polymer solutions based on the COSMO-SAC model. *AIChE Journal*, v. 56, n. 10, p. 2687–2698, oct 2010.
- YOKOYAMA, C.; MASUOKA, H.; ARAL, K.; SALTO, S. Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Acetone and Ethylene-Acetone Systems at 25 and 50 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 30, n. 2, p. 177–179, 1985.
- YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; AHÓN, V. R. R. Comparison of 20 Alpha Functions Applied in the Peng-Robinson Equation of State for Vapor Pressure Estimation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 22, p. 6506–6516, may 2016.

- ZHAO, W.; SUN, X.; XIA, L.; XIANG, S. Research into the Polynomial Alpha Function for the Cubic Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 38, p. 12602–12623, aug 2018.
- ZHAO, W.; XIA, L.; SUN, X.; XIANG, S. A Review of the Alpha Functions of Cubic Equations of State for Different Research Systems. *International Journal of Thermophysics*, v. 40, n. 12, p. 1–25, nov 2019.