Universidade Federal do Rio de Janeiro

CONTRIBUIÇÕES PARA A MELHOR ESCOLHA DE MODIFICAÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON EM APLICAÇÕES DIVERSAS

André Ferreira Young

Rio de Janeiro

2018

André Ferreira Young

CONTRIBUIÇÕES PARA A MELHOR ESCOLHA DE MODIFICAÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON EM APLICAÇÕES DIVERSAS

Tese de Doutorado apresentada ao corpo docente do curso de pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc. (UFRJ)
Víctor Rolando Ruiz Ahón, D. Sc. (UFF)

Rio de Janeiro

2018

CONTRIBUIÇÕES PARA A MELHOR ESCOLHA DE MODIFICAÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON EM APLICAÇÕES DIVERSAS

Tese de Doutorado apresentada ao corpo docente do curso de pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovada em 18 de Maio de 2018.

_____

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc. (Orient.)

_____

Víctor Rolando Ruiz Ahón, D. Sc. (Orient.)

_____

Amaro Gomes Barreto Júnior, D. Sc.

_____

Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.

_____

Rogério Fernandes de Lacerda, D. Sc.

_____

Márcio Luis Lyra Paredes, D. Sc.

Young, André Ferreira.

Y68c Contribuições para a Melhor Escolha de Modificações para a Equação de Estado de Peng-Robinson em Aplicações Diversas / André Ferreira Young -- Rio de Janeiro, 2018.

xviii, 209 p.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

Coorientador: Víctor Rolando Ruiz Ahón.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Equações de Estado. 2. Equilíbrio de Fases. 3. Peng-Robinson. 4. Heidemann-Kokal. 5. Eletrólitos.

I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini, orient. II. Ahón, Víctor Rolando Ruiz, coorient. III. Título.

“ Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica:

a vontade. ”

Albert Einstein.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Às minhas avós, Maria Célia Mayrink Ferreira e Maria Helena Faria Young, pelos seus ensinamentos e pelo seu amor.

Aos meus pais, irmãos e demais familiares, que me apoiaram em cada etapa e que me ajudaram a ser quem eu sou.

A Ingrid Azevedo de Oliveira, com quem a cada dia eu pude compartilhar cada passo dessa caminhada. Com você eu sou mais forte.

Ao meu orientador, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, com quem eu tive a honra de compartilhar bons momentos dentro e fora da Universidade e que sempre me incentivou e me promoveu enquanto aluno e professor. Obrigado pelas muitas ideias.

Ao meu orientador, Víctor Rolando Ruiz Ahón, que colocou cada um dos nossos trabalhos em um outro patamar. Obrigado pela sua dedicação incansável.

Aos colegas do Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ), com os quais eu tenho o prazer de trabalhar.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A todos que tornaram possível a realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

Resumo da Tese apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.).

CONTRIBUIÇÕES PARA A MELHOR ESCOLHA DE MODIFICAÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON EM APLICAÇÕES DIVERSAS

André Ferreira Young
2018

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.
Prof. Víctor Rolando Ruiz Ahón, D. Sc.

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Equações de estado cúbicas ocupam um lugar de destaque na termodinâmica, sobretudo na descrição de sistemas de interesse industrial. Ainda que novos modelos tenham surgido e que cada vez mais se busque encontrar na teoria a resposta para fenômenos observáveis, estas equações, em toda a sua simplicidade, ainda apresentam desempenho satisfatório ou até mesmo superior em muitas aplicações. A equação de estado de Peng-Robinson completou recentemente 40 anos de existência e muitas propostas de aprimoramento foram feitas ao longo dos anos. No que se refere a substâncias puras, pode-se destacar a proposição de modelos de função alfa para correção da pressão de vapor e modelos de translação volumétrica ou co-volume para correção do volume molar. Em sistemas envolvendo misturas de componentes, as equações de estado tendem a apresentar bons resultados quando a não-idealidade do sistema é baixa, i.e., quando as interações intermoleculares, produto da natureza eletrônica e estrutural dos constituintes do sistema, não são tão pronunciadas. Em outros casos, tais modelos não as descrevem adequadamente. Isso se deve a uma lacuna de informação, que pode ser suprida, por exemplo, por um modelo de composição local, como UNIQUAC, cujo diferencial é justamente a modelagem destas interações. Tradicionalmente, a união destes dois tipos de modelo dá origem a abordagens do tipo $\gamma - \phi$, mas também é possível inserir o cálculo de energia livre de Gibbs em excesso no parâmetro de coesão da equação de estado, gerando os chamados modelos EdE/G^E. Apesar de ser uma estratégia já bem consolidada, modelos deste tipo tem sido aplicados a problemas específicos e faltam trabalhos na literatura que comparem quantitativamente o seu desempenho na descrição de misturas diversas. O objetivo desta tese é o estudo de modificações possíveis na equação de estado cúbica de Peng-Robinson para o tratamento de substâncias puras e de misturas. Dessa forma, vinte funções alfa, oito funções de translação volumétrica e três funções de co-volume tiveram o seu desempenho avaliado de forma quantitativa e qualitativa. Em seguida, três regras de mistura foram testadas na descrição de sistemas binários variados e de sistemas eletrolíticos envolvendo eletrólitos fortes e fracos e mistura de solventes. Para isso, bancos de dados extensos foram recuperados e as metodologias de estimação de parâmetros são apresentadas em detalhes para se permitir futuros aprimoramentos ou aplicação em outras equações de estado cúbicas. Foram obtidos bons resultados na descrição de substâncias puras e misturas a baixa pressão e maiores desvios foram obtidos no tratamento de alguns sistemas a alta pressão, o que deixa margem para trabalhos futuros. Desse modo, espera-se que o trabalho possa ajudar a elucidar diversos aspectos ligados à aplicação da equação de estado de Peng-Robinson e que possa contribuir para a geração de novos modelos.

Abstract of Thesis presented to The School of Chemistry as part of the fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.).

CONTRIBUTIONS TO THE BEST CHOICE OF MODIFICATIONS FOR THE PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE IN VARIED APPLICATIONS

André Ferreira Young
2018

Supervisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.
Prof. Víctor Rolando Ruiz Ahón, D. Sc.

Program: Chemical and Biochemical Processes Engineering

Cubic equations of state occupy a preeminent place in thermodynamics, especially in the description of systems of industrial interest. Although new models have emerged and the scientists increasingly seek to find in theory the answer to observable phenomena, these equations, in all their simplicity, still perform satisfactorily or even better in many applications. The Peng-Robinson equation of state has recently completed 40 years of existence and many proposals of improvement have been made over the years. Regarding pure substances, the proposition of alpha function models for vapor pressure correction and volume translation or co-volume models for molar volume correction can be highlighted. In systems involving component mixtures, the equations of state tend to present good results when the non-ideality is low, i.e., when the intermolecular interactions, product of the electronic and structural nature of the system's constituents, are not as pronounced. In other cases, such models do not adequately describe them. This is due to an information gap that can be fulfilled, for example, by a local composition model, such as UNIQUAC, whose differential is precisely the modeling of these interactions. Traditionally, the union of these two types of model gives rise to $\gamma - \phi$ approaches, but it is also possible to insert the excess Gibbs free energy calculation into the cohesion parameter of the equation of state, generating the so-called EoS/G^E models. Despite being a well-established strategy, models of this type have been applied to specific problems and there is a lack of works in the literature that quantitatively compare their performance in the description of varied mixtures. The objective of this thesis is the study of possible modifications in the Peng-Robinson cubic equation of state for the treatment of pure substances and mixtures. Thus, twenty alpha functions, eight volume translation functions and three co-volume functions had their performance evaluated quantitatively and qualitatively. Next, three mixing rules were tested in the description of varied binary systems and systems involving mixed-solvent strong and weak electrolytes. To this end, extensive databases have been retrieved and the parameter estimation methodologies are presented in detail to allow future improvements or application in other cubic equations of state. Good results were obtained in the description of pure substances and mixtures at low pressure and bigger deviations were obtained in the treatment of some high pressure systems, which leaves room for future work. Thus, it is expected that this work may help to elucidate several aspects related to the application of the Peng-Robinson equation of state and that it contributes to the generation of new models as well.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DA TESE

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P. Comparison of 15 Alpha Functions for the Peng-Robinson E_OS Applied to Vapor Pressure Calculation. **13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design**, Granja, Portugal, 2016.

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, p. 6506-6516, 2016.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; AHÓN, V. R. R. Estimação de Parâmetros para Diferentes Modelos de Translação de Volume Aplicados em uma Equação de Estado Cúbica. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza/CE, 2016.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; AHÓN, V. R. R. Comparison of volume translation and co-volume functions applied in the Peng-Robinson EoS for volumetric corrections. **Fluid Phase Equilibria**, v. 435, p. 73-87, 2017.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; AHÓN, V. R. R. Modelagem Termodinâmica e Descrição Eletrolítica dos Sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2 com Equação de Estado Cúbica e Metodologia de Heidemann-Kokal. **I Encontro sobre Equilíbrio de Fases em Petróleo**, Salvador/BA, 2017.

YOUNG, A. F.; GUIMARAES, G. D. B.; AHÓN, V. R. R.; Pessoa, F. L. P. Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários por Metodologia de Heidemann-Kokal: Aplicação em Sistemas Simples. **Congresso Brasileiro de Termodinâmica**, Porto Alegre/RS, 2017.

YOUNG, A. F.; GUIMARAES, G. D. B.; AHÓN, V. R. R.; Pessoa, F. L. P. Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários por Metodologia de Heidemann-Kokal: Aplicação em Sistemas Complexos. **Congresso Brasileiro de Termodinâmica**, Porto Alegre/RS, 2017.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; AHÓN, V. R. R. Vapor-liquid equilibrium of binary systems with EoS/G^E models at low pressure: Revisiting the Heidemann-Kokal Mixing Rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 466, p. 89-102, 2018.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1

1.1 – EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS 1

1.2 – MODELOS DE G^E 2

1.3 – MODELOS PARA SISTEMAS ELETROLÍTICOS 5

1.4 – OBJETIVO 6

1.5 – ESTRUTURA DO TRABALHO 7

CAPÍTULO 2 – AJUSTE DA PRESSÃO DE VAPOR DE SUBSTÂNCIAS PURAS: FUNÇÕES ALFA 8

2.1 – COMO MELHORAR O DESEMPENHO DE EDES CÚBICAS EM CÁLCULOS DE PRESSÃO DE VAPOR 8

2.2 – A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON 9

2.3 – DIFERENTES MODELOS DE FUNÇÃO ALFA 10

2.4 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA AS FUNÇÕES ALFA 14

2.5 – RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA AS FUNÇÕES ALFA 18

2.5.1 – Análise Global 18

2.5.2 – Análise por Grupos 21

2.6 – CONCLUSÕES OBTIDAS NO AJUSTE DAS FUNÇÕES ALFA 25

CAPÍTULO 3 – AJUSTE DO VOLUME MOLAR DE SUBSTÂNCIAS PURAS: TRANSLAÇÃO VOLUMÉTRICA E MODELOS DE CO-VOLUME 27

3.1 – COMO MELHORAR O DESEMPENHO DE EDES CÚBICAS EM CÁLCULOS DE VOLUME MOLAR 27

3.2 – ANÁLISE DOS DESVIOS NO CÁLCULO DE DENSIDADE MOLAR 29

3.3 – FUNÇÕES DE TRANSLAÇÃO DE VOLUME 33

3.4 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA AS FUNÇÕES DE TRANSLAÇÃO DE VOLUME 35

3.5 – RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA AS FUNÇÕES DE TRANSLAÇÃO DE VOLUME 36

3.5.1 – Correção do Volume Molar 36

3.5.2 – Análise de Consistência 37

3.6 – FUNÇÕES DE CO-VOLUME 43

3.7 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA AS FUNÇÕES DE CO-VOLUME 43

3.8 – ESTIMAÇÃO SIMULTÂNEA DE PARÂMETROS PARA CO-VOLUME E FUNÇÃO ALFA 45

3.9 – CONCLUSÕES OBTIDAS NO AJUSTE DAS FUNÇÕES DE TRANSLAÇÃO DE VOLUME E DE CO-VOLUME 52

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS VARIADOS 54

4.1 – MODELOS EDE/G^E 54

4.2 – PROPOSTA DE MODELO 56

4.2.1 – Regra de Mistura de Heidemann-Kokal 56

4.2.2 – O Modelo UNIQUAC 60

4.3 – METODOLOGIA 63

4.3.1 – Dados Experimentais 65

4.3.2 – Estimação de Parâmetros 66

4.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 68

4.5 – CONCLUSÕES ACERCA DA MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS 80

CAPÍTULO 5 – EXTENSÃO DO MODELO TERMODINÂMICO PARA O TRATAMENTO DE SISTEMAS CONTENDO ELETRÓLITOS FORTES 81

5.1 – TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL 81

5.2 – CONSTANTE DIELÉTRICA E PERMISSIVIDADE 83

5.3 – TEORIA DE LEWIS-RANDALL E TEORIA DE MCMILLAN-MAYER 84

5.4 – EVOLUÇÃO DOS MODELOS TERMODINÂMICOS APLICADOS A ELETRÓLITOS 85

5.4.1 – Modelos de G^E Aplicados a Eletrólitos 85

5.4.2 – Equações de Estado Aplicadas a Eletrólitos 87

5.4.3 – Equações do Tipo SAFT 90

5.4.4 – Conclusões Tiradas da Revisão Bibliográfica acerca da Modelagem de Sistemas Eletrolíticos 91

5.5 – MODELAGEM DE ELETRÓLITOS FORTES: SISTEMAS ÁGUA-ÁLCOOL-SAL 92

5.5.1 – Proposta de Modelo 93

5.5.2 – Metodologia 97

5.5.3 – Dados Experimentais 98

5.5.4 – Estimação de Parâmetros 99

5.5.5 – Resultados e Discussão 103

5.5.6 – Conclusões Obtidas na Modelagem de Eletrólitos Fortes 118

5.6 – MODELAGEM DE ELETRÓLITOS FRACOS: SISTEMAS H_2O-H_2S E H_2O-CO_2 119

5.6.1 – Revisão Bibliográfica para os Sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2 121

5.6.2 – Equacionamento e Considerações sobre os Sistemas 125

5.6.3 – Modelagem do Sistema H_2O-H_2S 128

5.6.4 – Modelagem do Sistema H_2O-CO_2 136

CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS 140

REFERÊNCIAS 142

APÊNDICE A1: COMENTÁRIOS SOBRE AS FUNÇÕES ALFA E PARÂMETROS ESTIMADOS 158
A1.1 – A PRIMEIRA FUNÇÃO DE SOAVE (1972) 158
A1.2 – A FUNÇÃO DE HEYEN (1980) 158
A1.3 – A FUNÇÃO DE HARMENS-KNAPP (1980) 159
A1.4 – A FUNÇÃO DE MATHIAS (1983) 159
A1.5 – A FUNÇÃO DE MATHIAS-COPEMAN (1983) 159
A1.6 – A FUNÇÃO DE GIBBONS-LAUGHTON (1984) 160
A1.7 – A SEGUNDA FUNÇÃO DE SOAVE (1984) 160
A1.8 – A FUNÇÃO DE STRYJEK-VERA (1986) 160
A1.9 – A FUNÇÃO DE YU-LU (1987) 161
A1.10 – A FUNÇÃO DE TREBBLE-BISHNOI (1987, 1988) 161
A1.11 – A FUNÇÃO DE MELHEM *ET AL*. (1989) 162
A1.12 – A FUNÇÃO DE ANDROULAKIS *ET AL*. (1989) 162
A1.13 – A FUNÇÃO DE SCHWARTZENTRUBER *ET AL*. (1991; 1990) 162
A1.14 – A FUNÇÃO DE ALMEIDA-AZNAR-TELLES (1991) 163
A1.15 – A FUNÇÃO DE TWU (1991) 163
A1.16 – A TERCEIRA FUNÇÃO DE SOAVE (1993) 164
A1.17 – A FUNÇÃO DE GASEM *ET AL*. (2001) 164
A1.18 – A FUNÇÃO DE COQUELET *ET AL*. (2004) 165
A1.19 – A FUNÇÃO DE HAGHTALAB *ET AL*. (2010) 165
A1.20 – A FUNÇÃO DE SAFFARI-ZAHEDI (2013) 166
A1.21 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA AS FUNÇÕES ALFA 167
APÊNDICE A2: COMENTÁRIOS SOBRE AS FUNÇÕES DE TRANSLAÇÃO VOLUMÉTRICA E DE CO-VOLUME E PARÂMETROS ESTIMADOS 177
A2.1 – A FUNÇÃO DE JHAVERI-YOUNGREN (1984) 177
A2.2 – A FUNÇÃO DE MATHIAS-NAHEIRI-OH (1989) 177
A2.3 – A FUNÇÃO DE MAGOULAS-TASSIOS (1990) 178
A2.4 – A FUNÇÃO DE UNGERER-BATUT (1997) 178
A2.5 – A FUNÇÃO DE TSAI-CHEN (1998) 179
A2.6 – A FUNÇÃO DE AHLERS-GMEHLING (2001) 179
A2.7 – A FUNÇÃO DE ABUDOUR *ET AL*. (2012) 180
A2.8 – A FUNÇÃO DE PELLEGRINI *ET AL*. (2012) 180
A2.9 – A FUNÇÃO DE TREBBLE-BISHNOI (1987) 181
A2.10 – A FUNÇÃO DE AMORIM *ET AL*. (2007) 181
A2.11 – A FUNÇÃO DE HAGHTALAB (2011) 181
A2.12 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA AS FUNÇÕES DE TRANSLAÇÃO VOLUMÉTRICA 182

APÊNDICE A3: DEDUÇÃO DA METODOLOGIA DE HEIDEMANN-KOKAL 186
APÊNDICE A4: PARÂMETROS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS 205
APÊNDICE A5: PARÂMETROS PARA OS SISTEMAS CONTENDO ELETRÓLITOS FORTES 206

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Valores de função alfa para o metano em temperaturas reduzidas entre 0,5 e 5,0. 20
Figura 2. Desvios entre os valores de alfa do CO_2 calculados com diferentes funções. 21
Figura 3. Desvios no cálculo de pressão de vapor para o pentano. Comparação entre algumas funções alfa. 23
Figura 4. Desvios relativos no volume molar. 32
Figura 5. Correções de volume. 38
Figura 6. Isotermas de T_R = 0,70 a T_R = 0,95 para o heptano. 40
Figura 7. Evolução dos parâmetros *AAT1* e *AAT2* no PSO. 50
Figura 8. Evolução dos parâmetros *AAT3* e *B1* no PSO. 50
Figura 9. Sistema benzeno - tolueno. 70
Figura 10. Sistema heptano - etil-benzeno. 70
Figura 11. Sistema acetaldeído - metil-acetato. 71
Figura 12. Sistema dietil-éter - acetona. 71
Figura 13. Sistema água - metanol. 72
Figura 14. Sistema etanol - água. 72
Figura 15. Sistema benzeno - acetona. 73
Figura 16. Sistema decano - acetona. 73
Figura 17. Sistema dietil-éter - triclorometano. 74
Figura 18. Sistema acetona - metanol. 74
Figura 19. Sistema triclorometano - etanol. 75
Figura 20. Sistema etanol - 1-propanol. 75
Figura 21. Sistema cicloexano - 1-propanol. 76
Figura 22. Sistema metanol - cicloexano. 76
Figura 23. Sistema ác. fórmico - ác. acético. 77
Figura 24. Sistema tetraclorometano - ác. acético. 77
Figura 25. Sistema octano - metanol. 78
Figura 26. Sistema cicloexano - etanol. 78
Figura 27. Algoritmo para cálculo de ponto de bolha. 94
Figura 28. Representação esquemática do fluxo de informação na estimação de parâmetros. 101
Figura 29. Variação da pressão de vapor da água com a fração molar de NaCl. 107
Figura 30. Variação da pressão de bolha a fração molar de KNO_3. 107
Figura 31. Fração molar de etanol nas fases líquida e vapor em função na concentração de LiCl. 108

Figura 32. Temperatura de bolha e de orvalho para o sistema etanol-água-CH_3COOK a pressão constante..... 109

Figura 33. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema etanol-água-NaCl a temperatura constante. 109

Figura 34. Fração molar de metanol nas fases líquida e vapor no sistema etanol-água-NaCl. 110

Figura 35. Temperatura de bolha e de orvalho para o sistema metanol-água-NaBr a pressão constante. 111

Figura 36. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema metanol-água-KNO_3 a temperatura constante. 111

Figura 37. Variação da pressão de vapor da água com a fração molar de NaCl. 114

Figura 38. Variação da pressão de bolha a fração molar de KNO_3. 114

Figura 39. Fração molar de etanol nas fases líquida e vapor. 115

Figura 40. Temperatura de orvalho para o sistema etanol-água-CH_3COOK a pressão constante. 115

Figura 41. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema etanol-água-NaCl a temperatura constante. 116

Figura 42. Fração molar de metanol nas fases líquida e vapor no sistema etanol-água-NaCl. 116

Figura 43. Temperatura de orvalho para o sistema metanol-água-NaBr a pressão constante. 117

Figura 44. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema metanol-água-KNO_3 a temperatura constante. 117

Figura 45. Equilíbrio líquido-vapor e de ionização para um sistema contendo um único soluto. 122

Figura 46. Diagrama pressão-temperatura para o sistema H_2O-H_2S..... 126

Figura 47. Comportamento do sistema a 37,78 °C. 130

Figura 48. Isotermas [0-120 ºC] de solubilidade do CO_2 em água em diferentes pressões. 138

Figura 49. Comparação entre a solubilidade do CO_2 experimental e calculada. 138

Figura A3.1. Processo de mistura de diversos componentes. 186

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Funções alfa avaliadas..... 11

Tabela 2. Características das funções alfa avaliadas..... 14

Tabela 3. Compostos estudados, propriedades e intervalos de temperatura. 16

Tabela 4. Desvio relativo médio total por grupo. 22

Tabela 5. Desvios na densidade obtidos com as equações PR e PR-AAT. 31

Tabela 6. Funções de translação volumétrica e de co-volume avaliadas. 34

Tabela 7. Aplicação do critério de cruzamento de isotermas para a função de Magoulas-Tassios e comparação com a função de Pellegrini *et al*. 41

Tabela 8. Resultados da estimação do parâmetro de co-volume. 44

Tabela 9. Resultados da estimação simultânea de parâmetros para a função de co-volume (Amorim *et al*.) e função alfa. 48

Tabela 10. Matriz dos coeficientes de correlação entre os parâmetros da função alfa e do co-volume para o CO_2..... 51

Tabela 11. Sistemas binários..... 66

Tabela 12. Número de parâmetros estimados para cada modelo. 67

Tabela 13. Resultados para os sistemas binários. 68

Tabela 14. Tempo computacional gasto por cada regra de mistura. 79

Tabela 15. Dados experimentais de sistemas contendo eletrólitos fortes. 99

Tabela 16. Estratégia de Estimação para os Sistemas contendo Eletrólitos Fortes. . 102

Tabela 17. Comparação de tempo computacional de execução do PSO. 103

Tabela 18. Resultados da estimação de parâmetros para eletrólitos fortes (x 10^2). .. 104

Tabela 19. Comparação entre as regras de mistura HK, LCVM e WS (x 10^2). 113

Tabela 20. Dados experimentais utilizados no estudo do sistema H_2O-H_2S..... 129

Tabela 21. Resultados da modelagem do sistema H_2O-H_2S com a EdE PR. 129

Tabela 22. Resultado da inclusão dos termos UNIQUAC e DH por metodologia de Heidemann-Kokal. 131

Tabela 23. Resultados da primeira estimação de parâmetros do sistema H_2O-H_2S.. 134

Tabela 24. Referências utilizadas na segunda estimação de parâmetros do sistema H_2O-H_2S. 134

Tabela 25. Resultados da segunda estimação de parâmetros do sistema H_2O-H_2S. 135

Tabela 26. Referências utilizadas na estimação de parâmetros do sistema H_2O-CO_2 a altas pressões..... 137

Tabela 27. Referências utilizadas na estimação de parâmetros do sistema H_2O-CO_2 a baixas pressões..... 138

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa. 167
Tabela A2. Parâmetros das funções de translação volumétrica. 182
Tabela A3.1. Valores paras as constantes $c1$ e $c2$ na Equação 62. 200
Tabela A3.2. Valores calculados para os coeficientes da Equação A3.72. 201
Tabela A3.3. Ponto de mínimo para a função $F\xi$ quando $\sum xihi = 0$. 203
Tabela A3.4. Ponto de mínimo para a função $F\xi$ quando $\sum xihi \neq 0$. 204
Tabela A4. Parâmetros de interação binária e adicionais para os sistemas do Capítulo 4. 205
Tabela A5.1. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura HK, sem termo DH. 206
Tabela A5.2. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura HK, com termo DH. 207
Tabela A5.3. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura LCVM, com termo DH..... 208
Tabela A5.4. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura WS, com termo DH. 209

NOMENCLATURA

AAT	Função alfa de Almeida-Aznar-Telles
AAT1, AAT2, AAT3	Parâmetros da função alfa de Almeida-Aznar-Telles
AB1	Parâmetro da função de translação de Abudour *et al*.
A^E	Energia livre de Helmholtz em excesso
AG1, AG2, AG3	Parâmetros da função de translação de Ahlers-Gmehling
AN1, AN2, AN3	Parâmetros da função de translação de Androulakis *et al*.
ASOG	*Analytical Solution of Groups*
B1	Parâmetro estimado nas funções de co-volume
CO1, CO2 CO3	Parâmetros da função alfa de Coquelet *et al*.
CPA	*Cubic-Plus-Association*
DH	Teoria de Debye-Hückel
EdE	Equação de estado
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
GA1, GA2, GA3	Parâmetros da função alfa de Gasem *et al*.
G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
GL1, GL2	Parâmetros da função alfa de Gibbons-Laughton
HE1, HE2	Parâmetros da função alfa de Heyen
HK	Regra de mistura de Heidemann-Kokal
HK1, HK2	Parâmetros da função alfa de Harmens-Knapp
HT1, HT2, HT3	Parâmetros da função alfa de Haghtalab *et al*.
JY1	Parâmetro da função de translação de Jhaveri-Youngren
LCVM	Regra de mistura LCVM
MA1, MA2	Parâmetros da função alfa de Mathias
MC1, MC2, MC3	Parâmetros da função alfa de Mathias-Copeman
ME1, ME2	Parâmetros da função alfa de Melhem
MNO1	Parâmetro da função de translação de Mathias-Naheiri-Oh
MSA	*Mean Spherical Aproximation*
MT1, MT2	Parâmetros da função de translação de Magoulas-Tassios
NRTL	*Non-Random Two-Liquid*
PACT	*Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory*

PC-SAFT	Equação SAFT com perturbação de cadeia
PPC-SAFT	Equação PC-SAFT para compostos polares
PE1, PE2, PE3	Parâmetros da função de translação de Pellegrini *et al*.
PR	Equação de estado cúbica de Peng-Robinson
PR78	Equação PR com função alfa de Soave (correlação de 1978)
PR-AAT	Equação PR com função alfa de Almeida-Aznar-Telles
PSO	Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization)*
QN	Algoritmo *Quasi*-Newton
RK	Equação de estado cúbica de Redlich-Kwong
SAFT	*Statistical Associating Fluid Theory*
SAFT-VR	Equação SAFT para potenciais de alcance variável
SC1, SC2, SC3	Parâmetros da função alfa de Schwartzentruber *et al*.
SO1	Parâmetro da primeira função alfa de Soave
SO2, SO3	Parâmetros da segunda função alfa de Soave
SO4, SO5	Parâmetros da terceira função alfa de Soave
SR2	*Short-Range* (termo iônico de curto alcance)
SRK	Equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong
SV1	Parâmetro da função alfa de Stryjek-Vera
SZ1, SZ2, SZ3	Parâmetros da função alfa de Saffari-Zahedi
TB1	Parâmetro da função alfa de Trebble-Bishnoi
TC1, TC2, TC3	Parâmetros da função de translação de Tsai-Chen
T_R	Temperatura reduzida
TW1, TW2, TW3	Parâmetros da função alfa de Twu
UB1, UB2	Parâmetros da função de translação de Ungerer-Batut
UNIQUAC	*Universal Quasi-Chemical*
UNIFAC	*UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient*
WS	Regra de mistura de Wong-Sandler
YL1, YL2, YL3	Parâmetros da função alfa de Yu-Lu

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

À medida que a capacidade computacional avança, há uma tendência cada vez mais forte em se tentar explicar os fenômenos termodinâmicos do ponto de vista *micro*, com base em fundamentos da mecânica estatística ou química quântica. Nesse contexto se inserem, por exemplo, estudos de simulação molecular e desenvolvimento de equações do tipo SAFT. Mas enquanto este tipo de abordagem galga seus primeiros degraus, modelos mais tradicionais, como equações de estado cúbicas e modelos de G^E, trazem segurança aos engenheiros de processo ao redor do mundo e, acredita-se, ainda tem muito a oferecer (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Após completar 40 anos de existência, a equação de estado de Peng-Robinson já atingiu a sua maturidade, mas continua sendo centro das atenções. Desde o início recebeu inúmeras contribuições, empíricas ou teóricas, ou foi a base para o desenvolvimento de novos modelos. Essa história é contada em um artigo recente (LOPEZ-ECHEVERRY; REIF-ACHERMAN; ARAUJO-LOPEZ, 2017). Agora, entre as propostas de modificação, quais são as mais eficientes? Há prejuízo teórico com a sua incorporação? Qual a melhor forma de associar este modelo a modelos de G^E para o melhor tratamento de sistemas complexos? É isso que vamos ver.

1.1 – Equações de Estado Cúbicas

Estima-se que haja hoje mais de 400 propostas de equações de estado (EdEs) cúbicas na literatura. É muito difícil compilar todas elas, mas as diferenças muitas vezes são mínimas. Equações de estado cúbicas desempenham um papel fundamental na indústria química, especialmente na indústria de petróleo e gás. As duas EdEs cúbicas mais populares são as equações de Redlich-Kwong (RK) (1949) e de Peng-Robinson (PR) (1978; 1976). A preferência por esse tipo de equação se dá por conta de sua simplicidade e acurácia, principalmente relacionada ao processamento de hidrocarbonetos (PRIVAT; JAUBERT, 2012). Outras vantagens incluem um comportamento correto quando o volume tende ao co-volume e a pressão tende a infinito, sua fácil adaptação visando o aumento da

acurácia na predição de propriedades volumétricas e termodinâmicas e sua fácil extensão para misturas, entre outras (VALDERRAMA, 2003).

Entretanto, EdEs cúbicas possuem algumas desvantagens. Elas não são capazes, por exemplo, de representar todas as propriedades termodinâmicas de um fluido ao mesmo tempo em diferentes intervalos de temperatura e pressão. O conteúdo empírico nessas equações é grande se comparado a modelos mais recentes, especialmente no que tange a regras de mistura e combinação. Além disso, ambos os termos atrativo e repulsivo não são acurados, apesar de que essa inacurácia é normalmente cancelada quando a equação é usada no cálculo de equilíbrio líquido-vapor (VALDERRAMA, 2003).

Aonde falham as equações cúbicas simples, pesquisadores vêm desenvolvendo diversas formas de adaptar e aperfeiçoar os modelos. São várias as propostas apresentadas na literatura, cada qual restrita às condições limites de obtenção dos dados experimentais utilizados. Normalmente, tratam-se de alterações na função alfa da equação de estado cúbica, propostas de correção de volume molar ou proposição de novas regras de mistura. É neste contexto que esta tese se insere.

1.2 – Modelos de G^E

Equações de estado cúbicas são modelos clássicos de altas pressões. De acordo com Kontogeorgis e Folas (2010), pode-se entender “alta pressão”, de um ponto de vista termodinâmico, como pressões altas o suficiente para ter efeito nas propriedades de ambas as fases, líquida e vapor. Nesse caso, trata-se de pressões que podem ser superiores a 15 ou 20 bar. Equilíbrio líquido-vapor a altas pressões pode ser mais complexo que equilíbrio a baixas pressões, porque a altas pressões o comportamento de ambas as fases se afasta do comportamento ideal. Para baixas pressões, entretanto, a principal fonte de não-idealidade é a fase líquida e é aí que as equações de estado cúbicas podem vir a falhar.

Como as bem-estabelecidas EdEs costumam ser aplicadas com sucesso na descrição de misturas gasosas contendo compostos apolares e levemente polares, uma estratégia que pode ser adotada para se corrigir as não idealidades na fase líquida é a chamada abordagem $\gamma - \phi$. Neste caso, a fase gasosa é

descrita por uma equação de estado (i.e., gás ideal, virial, van der Waals, SRK, PR) enquanto a fase líquida pode ser descrita por um modelo de coeficiente de atividade (ou energia livre de Gibbs em excesso, G^E), que mede o seu desvio com relação ao comportamento de uma solução ideal (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Existem duas categorias básicas de modelos de G^E: os chamados "modelos de mistura aleatória", como os modelos de Margules e van Laar, e os "modelos de composição local", como os modelos de Wilson (1964), NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Esses últimos são mais avançados e possuem grande embasamento teórico, nem por isso vindo a se tratar de modelos muito complicados. Posteriormente, foram desenvolvidas versões preditivas dos modelos de Wilson e UNIQUAC, baseadas em contribuição de grupos, nomeadamente os modelos ASOG (DERR; DEAL, 1969) e UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Estes modelos são boas opções para cálculos preliminares na ausência de dados experimentais. Por serem mais robustos, desde o final da década de 1960, os modelos de composição local tomaram o lugar dos modelos de mistura aleatória na maior parte das aplicações (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Os modelos de mistura aleatória são basicamente empíricos. Eles são simples e capazes, boa parte das vezes, de correlacionar dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas polares. Além disso, parâmetros para os modelos de Margules e van Laar estão disponíveis para muitos compostos em bases de dados como DECHEMA e estes modelos costumam estar disponíveis em simuladores comerciais (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Entretanto, segundo Kontogeorgis e Folas (2010), apesar de se saírem bem na descrição do equilíbrio líquido-vapor, os modelos de mistura aleatória não descrevem com a mesma precisão o equilíbrio líquido-líquido. Eles também não lidam bem com sistemas complexos, envolvendo por exemplo álcoois e hidrocarbonetos. Se funcionam bem para misturas ternárias, sua extensão para sistemas multicomponentes não é boa.

As equações de estado cúbicas tradicionais, que fazem uso das regras de mistura clássicas de van der Waals, e os modelos de Margules e van Laar, fazem uso de composições médias. Daí a expressão "mistura aleatória", pois admite-se que a probabilidade de se encontrar uma molécula de determinado componente

em qualquer lugar do sistema é a mesma e está ligada à sua concentração. Entretanto, se forças intermoleculares de atração e repulsão forem consideradas a rigor, mostra-se que a mistura entre moléculas de diferentes espécies não é tão aleatória assim. É sobre este ponto que se desenvolvem os modelos de composição local.

O conceito de composição local se origina do fato de que a distribuição de moléculas ao redor de uma molécula central não necessariamente corresponde à composição média da mistura, devido à natureza de curto alcance das forças intermoleculares (excetuando-se, por ora, interações iônicas). A distribuição das frações molares locais é dada por uma expressão do tipo Boltzmann. Porém, apesar do maior rigor teórico envolvido da dedução dos modelos de composição local, em geral dois parâmetros de interação binária são suficientes para se obter bons resultados de equilíbrio líquido-vapor e estes modelos ainda podem facilmente ser estendidos para misturas multicomponentes (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Os modelos de composição local exibem excelentes resultados na predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes a baixas pressões e, em alguns casos, também na predição do equilíbrio líquido-líquido. Para isso, eles necessitam apenas de parâmetros de interação obtidos a partir de dados experimentais de misturas binárias.

As equações de Wilson e UNIQUAC possuem tipicamente dois parâmetros, que estão relacionados à diferença energética entre as interações de moléculas distintas e semelhantes. Esses parâmetros podem ou não ser dependentes da temperatura. A equação NRTL possui três parâmetros. Além dos parâmetros energéticos já citados, a equação inclui ainda o chamado “fator de não-aleatoriedade”, que está ligado justamente ao conceito de composição local. Tais parâmetros, portanto, possuem significado físico bem definido e podem, inclusive, ser estimados a partir de cálculos de mecânica quântica (JÓNSDÓTTIR; KLEIN; RASMUSSEN, 1996; JÓNSDÓTTIR; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1994).

1.3 – Modelos para Sistemas Eletrolíticos

Sistemas contendo eletrólitos se fazem presentes em diversas áreas da engenharia química. Pode-se citar, por exemplo: processos de corrosão em linhas de produção de gás; formação de incrustações na produção de petróleo ou em trocadores de calor; produção de fertilizantes via troca iônica e uso de sais; utilização de líquidos iônicos como solventes; o estudo de fármacos, como aminoácidos e proteínas, e outras aplicações biotecnológicas; remoção de CO_2 e H_2S via absorção por soluções aquosas de alcanolaminas e amônia. Em todos esses sistemas a modelagem termodinâmica de eletrólitos é importante. No entanto, historicamente a termodinâmica de eletrólitos sempre recebeu menos atenção que a termodinâmica de sistemas não-eletrolíticos (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Certos aspectos ainda são bastante controversos com relação à modelagem termodinâmica de eletrólitos. Por exemplo, a escolha de adequados estados de referência, a escolha entre modelagem íon-específica ou sal-específica e a compatibilização das abordagens de Lewis-Randall, que norteia o desenvolvimento dos modelos tradicionais, em especial os modelos de coeficiente de atividade, e de McMillan-Mayer, sobre a qual se desenvolve a modelagem de eletrólitos (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). Trabalhos de revisão relacionados à termodinâmica de eletrólitos podem ser encontrados em diversas referências na literatura (LIN; THOMSEN; DE HEMPTINNE, 2007; LOEHE; DONOHUE, 1997; MICHELSEN; MOLLERUP, 2007; PINSKY; TAKANO, 2004; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; TAN; ADIDHARMA; RADOSZ, 2008).

Eletrólitos consistem em espécies químicas que se dissociam em íons na presença de solventes polares. As forças coulombianas, que estão presentes nas interações iônicas, possuem intensidade e alcance muito superiores aos das forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, de modo que soluções contendo eletrólitos são muito mais “não-ideais” que soluções contendo apenas moléculas neutras. Evidentemente, os íons e solventes também interagem entre si e um modelo que se proponha a descrever propriamente soluções eletrolíticas deve levar essas interações, ditas de curto alcance, em consideração.

As interações iônicas de longo alcance dominam principalmente em soluções diluídas. A primeira grande teoria relacionada à modelagem de tais interações, que até hoje é uma das principais referências para o desenvolvimento de novos modelos, foi a teoria de Debye-Hückel (DH), formulada por Peter Debye e Erich Hückel em 1923 (DEBYE; HÜCKEL, 1923). Uma alternativa é a Teoria de Aproximação Esférica Média (MSA, *Medium Spherical Approximation*), derivada da mecânica estatística. Ela é mais complexa que a teoria de Debye-Hückel e geralmente se afirma que seu desempenho deve ser superior à da Teoria DH para soluções concentradas, nas quais as interações íon-íon e íon-solvente se tornam ainda mais importantes (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). No entanto, alguns trabalhos comparativos entre ambas as teorias mostram que há grande similaridade entre os resultados apresentados por uma ou outra, principalmente no que tange a cálculos de pressão de vapor (GALINDO *et al.*, 1999; LIN, 2007).

Tanto a Teoria DH quanto a MSA ignoram certos aspectos importantes das soluções eletrolíticas, como por exemplo interações carga-dipolo ou quadrupolo, hidratação dos íons e efeitos induzidos pelos íons. Devido a essas limitações inerentes às teorias DH e MSA, muitos modelos de engenharia vêm sendo desenvolvidos com o acréscimo de outros termos associados às interações eletrônicas. Os mais comuns são um termo de Born (BORN, 1920) e um termo de interação de curto alcance, como o SR2 (PLANCHE; RENON, 1981). Esse nível de descrição, entretanto, não será contemplado no presente trabalho.

1.4 – Objetivo

O objetivo da presente tese é o estudo de modificações possíveis na equação de estado cúbica de Peng-Robinson para aplicações variadas. Estas propostas de modificação serão os temas dos quatro próximos capítulos e espera-se que os resultados e as discussões apresentados sirvam como base para a aplicação mais eficiente de equações de estado em problemas de interesse industrial.

A grande contribuição do trabalho é a sistematização do procedimento de escolha dos modelos e estimação dos parâmetros associados. São objetivos adicionais: a reapresentação da regra de mistura de Heidemann-Kokal (1990),

cujo potencial foi demonstrado em trabalhos anteriores, mas que parece ter sido negligenciada pela literatura recente; e a recuperação de um extenso banco de dados de equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos com mistura de solventes.

1.5 – Estrutura do Trabalho

Cada capítulo é apresentado de forma independente e apresenta suas próprias seções de introdução e revisão bibliográfica. Entretanto, a avaliação das propostas de modificação da equação de estado se dá de forma crescente, ou seja, as modificações serão adicionadas aos poucos e, uma vez incorporadas ao modelo, podem vir a ser adotadas nos capítulos posteriores. Dessa forma, pode-se inferir se de fato tal modificação terá implicação nas diversas aplicações e isso será fundamental para se evitar esforço desnecessário em produções futuras.

Antes de partir para a modelagem de misturas, é essencial que se garanta que as substâncias puras sejam corretamente modeladas, para que o erro associado à modelagem dessas substâncias não seja carregado para uma etapa posterior. Nesse ínterim, foram estudadas propostas de funções alfa para correção da pressão de vapor (Capítulo 2) e modelos de translação volumétrica e co-volume para correção do volume molar (Capítulo 3). No Capítulo 4 o interesse passa a ser a modelagem do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários diversos a baixa pressão, onde propõe-se a combinação da equação de estado de Peng-Robinson com um modelo de composição local para correção da não-idealidade sobretudo na fase líquida. Isso será feito através da regra de mistura de Heidemann-Kokal e de modelos mais tradicionais. E no Capítulo 5 o foco se volta a soluções eletrolíticas, que são de grande interesse industrial e cuja termodinâmica ainda desperta bastante curiosidade.

É importante ressaltar que todas as metodologias apresentadas neste trabalho são genéricas e podiam ser ajustadas também para outras equações de estado cúbicas, como SRK. A opção pela equação de Peng-Robinson se deu pela experiência adquirida pelo nosso grupo de pesquisa com esta equação ao longo dos anos e ocorre de forma simbólica em razão de seu 40º aniversário.

CAPÍTULO 2 – AJUSTE DA PRESSÃO DE VAPOR DE SUBSTÂNCIAS PURAS: FUNÇÕES ALFA

Desde que Peng e Robinson propuseram sua equação de estado cúbica em 1976, muitas tentativas foram feitas no sentido de melhorar a sua performance e estender sua aplicação para um número cada vez maior de substâncias. Muitos autores concentraram esforços no cálculo da pressão de vapor, o que em grande parte significa a proposição de uma nova função alfa para o termo atrativo da equação.

2.1 – Como Melhorar o Desempenho de EdEs Cúbicas em Cálculos de Pressão de Vapor

Para se obter bons resultados em sistemas complexos, é essencial garantir elevada precisão no cálculo das propriedades de substâncias puras. Através dos anos, várias propostas de modificação na dependência com a temperatura da função $\alpha(T)$ no termo atrativo vem sendo formuladas para melhorar a predição da pressão de vapor, especialmente para fluidos polares, com os quais as equações de estado em geral tem dificuldade de lidar (PRIVAT; JAUBERT, 2012).

Normalmente a estratégia consiste na proposição de um modelo, seguida da estimação de parâmetros dependentes da substância para esse modelo e da generalização dos parâmetros com base em propriedades intrínsecas a cada substância. Em geral a propriedade selecionada é o fator acêntrico (ω) (FORERO; VELÁSQUEZ, 2012; JOSHIPURA; DABKE; SUBRAHMANYAM, 2009).

A generalização das funções alfa é interessante porque permite a extensão dos modelos para substâncias que não foram consideradas na estimação dos parâmetros, especialmente na falta de dados experimentais. Porém, generalização necessariamente implica perda de acurácia (COQUELET; CHAPOY; RICHON, 2004). Além disso, para uma boa generalização um banco de dados suficientemente rico em compostos e dados experimentais deve estar à disposição. Melhores resultados, entretanto, são sempre encontrados quando os parâmetros são estimados individualmente para cada composto.

Neste trabalho, foram estimados os parâmetros de 20 diferentes modelos de função alfa, aplicados na EdE cúbica de Peng-Robinson, para 56 compostos químicos. As substâncias foram divididas em oito categorias: (1) n-alcanos, (2) outros hidrocarbonetos, (3) água, (4) gases leves, (5) álcoois, (6) ácidos orgânicos, (7) outros compostos polares e (8) compostos clorados e nitrogenados. A performance de cada modelo foi avaliada em um contexto global e entre as categorias. Os parâmetros estimados servem como banco de dados para aplicações futuras e podem ser usados também para a geração de funções generalizadas.

2.2 – A Equação de Estado de Peng-Robinson

Peng e Robinson (1976) desenvolveram uma equação de estado cúbica de dois parâmetros (parâmetro de coesão “a” e co-volume “b”), trazendo com ela uma modificação no termo atrativo da equação semi-empírica de van der Waals. De acordo com os autores, a equação combina simplicidade e acurácia e apresentou resultados iguais ou superiores aos apresentados pela equação de Soave-Redlich-Kwong (1972) em todos os casos testados, com vantagem principalmente na predição da densidade da fase líquida (PENG; ROBINSON, 1976).

A forma explícita na pressão da EdE PR é mostrada na Equação 1.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

Os parâmetros a e b na Equação 1 são calculados de acordo com as Equações 2 a 4,

$$a = a_C\,\alpha \qquad (2)$$

$$a_c = 0{,}45724\,\frac{R^2 T_C^2}{P_C} \qquad (3)$$

$$b = 0{,}7780\,\frac{R\,T_C}{P_C} \qquad (4)$$

onde T_C e P_C são a temperatura crítica e a pressão crítica, respectivamente. R é a constante universal dos gases. Essa equação traz consigo a forma original da função alfa proposta por Soave (1972) para a equação de Redlich-Kwong, como mostrado na Equação 5.

$$\alpha = \left[1 + m\left(1 - \sqrt{T_R}\right)\right]^2 \qquad (5)$$

Nessa equação, T_R é a temperatura reduzida, dada pela Equação 6, e m é uma função generalizada do fator acêntrico, modificada posteriormente pelos autores, de acordo com a Equação 7 (PENG; ROBINSON, 1978).

$$T_R = \frac{T}{T_C} \qquad (6)$$

$$Se\ w \leq 0{,}491 :\ m = 0{,}37464 + 1{,}54226\, w - 0{,}26992\, w^2$$
$$Se\ w > 0{,}491 :\ m = 0{,}379642 + 1{,}487503\, w - 0{,}164423\, w^2 + 0{,}016666\, w^3 \qquad (7)$$

Como parte do parâmetro de coesão, a função alfa é conhecida também como função de coesão (JOSHIPURA; DABKE; SUBRAHMANYAM, 2010).

2.3 – Diferentes Modelos de Função Alfa

Vários modelos de função alfa foram propostos ao longo dos anos e uma compilação de todos esses modelos seria uma tarefa muito difícil, se não impossível. Nesse trabalho, com propósito prático, 20 funções alfa são descritas. Elas são mostradas na Tabela 1. Outros modelos podem ser encontrados na lista de referências (ADACHI; SUGIE, 1987; CISMONDI; MOLLERUP, 2005; SOUAHI *et al.*, 1998; STAMATERIS; OLIVERA-FUENTES, 1996; WILSON, G. M., 1964; YESAVAGE, 1986). Foram considerados 20 modelos porque, até a realização desta tese, não chegou ao conhecimento do autor nenhum trabalho comparando tamanha variedade de funções alfas. Comentários específicos sobre cada modelo podem ser encontrados no Apêndice A1.

Tabela 1. Funções alfa avaliadas.

Autores (Ano)	Código	Funções Alfa	Eq.
Soave (1972)	SO1	$\left[1+SO1\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$	(8)
Heyen (1980)	HEY	$\exp\left[HE1\left(1-T_r^{HE2}\right)\right]$	(9)
Harmens-Knapp (1980)	HKN	$\left[1+HK1\left(1-\sqrt{T_r}\right)-HK2\left(1-{}^{1}/_{T_r}\right)\right]^2$	(10)
Mathias (1983)	MAT	$\left[1+MA1\left(1-\sqrt{T_r}\right)-MA2(1-T_r)(0.7-T_r)\right]^2$	(11)
Mathias-Copeman (1983)	MCO	$\left[1+MC1\left(1-\sqrt{T_r}\right)+MC2\left(1-\sqrt{T_r}\right)^2+MC3\left(1-\sqrt{T_r}\right)^3\right]^2$	(12)
Gibbons-Laughton (1984)	GLA	$1+GL1(T_r-1)+GL2\left(\sqrt{T_r}-1\right)$	(13)
Soave (1984)	SO2	$1+SO2(1-T_r)+SO3\left({}^{1}/_{T_r}-1\right)$	(14)
Stryjek-Vera (1986)*	SVE	$\left\{1+\left[m1+SV1\left(1+\sqrt{T_r}\right)(0.7-T_r)\right]\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right\}^2$	(15)
Yu-Lu (1987)**	YLU	$10^{\left[m2\left(YL1+YL2\,T_r+YL3\,T_r^2\right)(1-T_r)\right]}$	(16)
Trebble-Bishnoi (1987)	TBI	$\exp[TB1(1-T_r)]$	(17)
Melhem *et al*. (1989)	MEL	$\exp\left[ME1(1-T_r)+ME2\left(1-\sqrt{T_r}\right)^2\right]$	(18)
Androulakis *et al*. (1989)	AND	$1+AN1\left(1-T_r^{2/3}\right)+AN2\left(1-T_r^{2/3}\right)^2+AN3\left(1-T_r^{2/3}\right)^3$	(19)
Schwartzentruber *et al*. (1990)***	SRW	$\left[1+m3\left(1-\sqrt{T_r}\right)-\left(1-\sqrt{T_r}\right)\left(SC1+SC2\,T_r+SC3\,T_r^2\right)\right]^2$	(20)
Almeida-Aznar-Telles (1991)	AAT	$\exp\left[AAT1(1-T_r)\lvert 1-T_r\rvert^{(AAT2-1)}+AAT3\left({}^{1}/_{T_r}-1\right)\right]$	(21)
Twu (1991)	TWU	$T_r^{TW3(TW2-1)}exp\left[TW1\left(1-T_r^{TW2\,TW3}\right)\right]$	(22)
Soave (1993)	SO3	$1+SO4(1-T_r)+SO5\left(1-\sqrt{T_r}\right)^2$	(23)
Gasem *et al*. (2001)	GAS	$\exp\left[\left(GA1+GA2\,T_r\right)\left(1-T_r^{GA3}\right)\right]$	(24)
Coquelet *et al*. (2004)	COQ	$\exp\left[CO1(1-T_r)\left(1+CO2\left(1-\sqrt{T_r}\right)^2+CO3\left(1-\sqrt{T_r}\right)^3\right)^2\right]$	(25)
Haghtalab *et al*. (2010)	HAG	$\exp\left[\left(HT1-HT2\,T_r\right)\left(1-HT3^{ln(T_r)}\right)\right]$	(26)
Saffari-Zahedi (2013)	SZA	$\exp\left[SZ1\,T_r+SZ2\,ln(T_r)+SZ3\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]$	(27)

* m_1 = 0,378893 + 1,4897153 ω – 0,17131848 ω^2 + 0,0196554 ω^3

** m_2 = 0,406846 + 1.87907 ω – 0,792636 ω^2 + 0,737519 ω^3

*** m_3 = 0,37464 + 1,54226 ω – 0,26992 ω^2

Os formatos mostrados na Tabela 1 correspondem às equações propostas para temperaturas subcríticas. Nesse trabalho a região supercrítica não foi contemplada. Parte destas 20 funções foi escolhida entre as mais importantes funções alfa já desenvolvidas. A outra parte consiste em funções que são pouco mencionadas na literatura e que, como será mostrado, podem apresentar desempenho igual ou superior ao das anteriores.

A análise foi restrita às funções desenvolvidas apenas após a EdE de Peng-Robinson. Além disso, foi adotado sempre o formato "cru" de cada modelo, i.e., com todos os parâmetros ajustáveis disponíveis para estimação, ou, em outras palavras, sem generalização. O objetivo com isso é avaliar o potencial máximo de cada modelo, cujos parâmetros poderiam ser generalizados em termos de alguma propriedade em uma etapa posterior. Algumas propostas de funções alfa consistem unicamente em generalizações para os parâmetros de um formato anteriormente proposto e vários exemplos de funções "originais" podem ser encontrados em formatos simplesmente rearranjados (ADACHI; LU, 1984; CARRIER; ROGALSKI; PÉNELOUX, 1988; FORERO; VELÁSQUEZ, 2012; JOSHIPURA; DABKE; SUBRAHMANYAM, 2009; SOAVE, 1979). Outros artigos que revisaram ou compararam alguns modelos de função alfa também devem ser citados (FORERO; VELÁSQUEZ, 2012; HOSSEINIFAR; JAMSHIDI, 2016; JOSHIPURA; DABKE; SUBRAHMANYAM, 2010; LI *et al.*, 2015; SAFFARI; ZAHEDI, 2013).

De acordo com Coquelet *et al*. (2004), existem quatro requisitos para uma função alfa ser considerada termodinamicamente correta:

- (1) ela deve resultar em um valor real e positivo para qualquer temperatura;

- (2) ela tem que ser uma função decrescente que se aproxima de um valor positivo à medida que a temperatura tende a infinito;

- (3) ela tem que ser igual a um na temperatura crítica;

- (4) assim como sua primeira e segunda derivadas, ela deve ser uma função contínua.

Entretanto, nem sempre os modelos empíricos propostos respeitam todas essas regras. A não-observância dessas condições é relevante principalmente quando essas funções são aplicadas na região supercrítica. Como descrito por Segura *et al.* (2003), múltiplos pontos críticos podem ser preditos por uma EdE cúbica ordinária com uma função alfa não-monotonicamente decrescente. Portanto, na hora de se escolher uma função alfa para se trabalhar em tais temperaturas o usuário deve estar ciente das possíveis implicações para evitar inconsistências.

Na grande maioria dos trabalhos em que se propõe novas funções alfa ou compara-se diferentes modelos de função alfa, a propriedade mais avaliada é a pressão de vapor (SEGURA *et al.*, 2003). E pressão de vapor, por definição, só tem sentido na região subcrítica. Essa é a razão pela qual a grande maioria dos trabalhos revisados restringe a análise à região subcrítica e aqui foi feito o mesmo.

Na Tabela 2 é apresentado o comportamento de cada função com respeito às regras de Coquelet *et al*. e o número de parâmetros ajustáveis. Para evitar interseções entre isotermas de mais alta e mais baixa temperaturas nos diagramas PV, ocasionadas pela predição de múltiplos pontos críticos, alguns autores defendem a utilização de funções alfa exponenciais (FORERO; VELÁSQUEZ, 2012), que normalmente atendem a todos os requisitos especificados por Coquelet *et al.* (2004).

O número de parâmetros é outra questão importante porque, enquanto um número maior de parâmetros provê maior flexibilidade e deve sempre garantir um melhor ajuste, uma função com menos parâmetros é mais fácil e mais segura de se manipular. Quanto maior o número de parâmetros, mais favorável será a obtenção de mínimos locais no processo de estimação, uma vez que diferentes combinações entre os parâmetros poderiam levar a resultados igualmente bons para a função objetivo.

Tabela 2. Características das funções alfa avaliadas.

Funções Alfa		Tipo**	Regras de Coquelet *et al.**				Número de Parâmetros
Principais Autores (Ano)	Código		1	2	3	4	
Soave (1972)	SO1	P	Sim	Sim	Sim	Sim	1
Heyen (1980)	HEY	E	Sim	Sim	Sim	Sim	2
Harmens-Knapp (1980)	HKN	P	Sim	Sim	Sim	Sim	2
Mathias (1983)	MAT	P	Sim	Não	Sim	Sim	2
Mathias-Copeman (1983)	MCO	P	Sim	Não	Sim	Sim	3
Gibbons-Laughton (1984)	GLA	P	Não	Não	Sim	Sim	2
Soave (1984)	SO2	P	Não	Não	Sim	Sim	2
Stryjek-Vera (1986)	SVE	P	Sim	Não	Sim	Sim	1
Yu-Lu (1987)	YLU	E	Sim	Sim	Sim	Sim	3
Trebble-Bishnoi (1987)	TBI	E	Sim	Sim	Sim	Sim	1
Melhem *et al*. (1989)	MEL	E	Sim	Sim	Sim	Sim	2
Androulakis *et al*. (1989)	AND	P	Não	Não	Sim	Sim	3
Schwartzentruber-Renon-Watanasiri (1990)	SRW	P	Sim	Não	Sim	Sim	3
Almeida-Aznar-Telles (1991)	AAT	E	Sim	Sim	Sim	Não	3
Twu (1991)	TWU	E	Sim	Sim	Sim	Sim	3
Soave (1993)	SO3	P	Não	Não	Sim	Sim	2
Gasem *et al.* (2001)	GAS	E	Sim	Sim	Sim	Sim	3
Coquelet *et al.* (2004)	COQ	E	Sim	Sim	Sim	Sim	3
Haghtalab *et al*. (2010)	HAG	E	Sim	Sim	Sim	Sim	3
Saffari-Zahedi (2013)	SZA	E	Sim	Sim	Sim	Sim	3

* Valores de função alfa calculados para o metano em temperaturas reduzidas de até 10.

** P = polinomial; E = exponencial

2.4 – Estimação de Parâmetros para as Funções Alfa

Os parâmetros relativos a cada uma das funções alfa foram estimados para 56 substâncias puras. Uma comparação adequada entre diferentes funções requer que todos os parâmetros sejam determinados sob as mesmas condições, i.e., com o mesmo tipo de dados experimentais e a mesma função objetivo. Valores pseudo-experimentais foram obtidos das correlações disponíveis no banco de dados DIPPR® (*Data Compilation of Pure Compound Properties*) (ROWLEY *et al.*, 2014). É evidente que melhor seria a utilização de dados experimentais reais. Entretanto, o DIPPR® tem a vantagem de oferecer prontamente correlações para um número considerável de substâncias, de variados tipos químicos, de forma confiável e gratuita, e já foi utilizado em

trabalhos semelhantes (COQUELET; CHAPOY; RICHON, 2004). Frise-se que, por se tratarem de correlações, há um erro de modelagem associado aos dados pseudo-experimentais, principalmente porque em alguns casos não se dispunha de dados experimentais sobre toda a região subcrítica, o que significa que os resultados obtidos neste trabalho devem ser tratados com cautela.

A pressão de vapor foi calculada em 100 pontos (*N* = 100), uniformemente espaçados entre temperaturas reduzidas de 0,5 (quando possível) e 1,0, para cada um dos compostos. As propriedades críticas, o fator acêntrico e as temperaturas mínimas e máximas usadas para cada composto, assim como a incerteza associada aos dados pseudo-experimentais, são apresentados na Tabela 3.

Para estimação de parâmetros foi utilizado um algoritmo do tipo *Quasi*-Newton (QN). Enquanto método determinístico, o algoritmo não garante a obtenção de mínimo global. Por causa disso, um algoritmo de enxame de partículas (PSO, *Particle Swarm Optimization*) foi usado para geração de pontos iniciais, de modo a aumentar o caráter exploratório do procedimento sobre a região de busca e assim facilitar a obtenção de melhores resultados. O algoritmo PSO foi conduzido com 100 partículas e 100 iterações, totalizando 10.000 pontos.

A função objetivo usada em ambos os métodos é mostrada na Equação 29,

$$F = \sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \left(P_{DIPPR,i} - P_{CALC,i}\right)^2 \qquad (29)$$

onde $P_{DIPPR,i}$ é a pressão de vapor obtida com as correlações do DIPPR® na temperatura reduzida i e $P_{CALC,i}$ é a pressão de vapor calculada pela equação de estado na mesma temperatura.

Tabela 3. Compostos estudados, propriedades e intervalos de temperatura.

		Propriedades				Temperaturas		
		Tc (K)	Pc (bar)	Zc	ω	T_{MIN} (K)	T_{MAX} (K)	*Inc (%)
	1- n-Alcanos (10/56)							
1	Metano	190,56	45,99	0,286	0,0115	95,28	190,56	1,00 / 1,00
2	Etano	305,32	48,72	0,279	0,0995	152,66	305,32	1,00 / 1,00
3	Propano	369,83	42,48	0,276	0,1523	184,91	369,83	3,00 / 1,00
4	Butano	425,12	37,96	0,274	0,2002	212,56	425,12	3,00 / 1,00
5	Pentano	469,70	33,70	0,270	0,2515	234,85	469,70	3,00 / 1,00
6	Hexano	507,60	30,25	0,266	0,3013	253,80	507,60	3,00 / 1,00
7	Heptano	540,20	27,40	0,261	0,3495	270,10	540,20	3,00 / 1,00
8	Octano	568,70	24,90	0,256	0,3996	284,35	568,70	3,00 / 1,00
9	Nonano	594,60	22,90	0,255	0,4435	297,30	594,60	3,00 / 1,00
10	Decano	617,70	21,10	0,254	0,4923	308,85	617,70	3,00 / 1,00
	2- Outros Hidrocarbonetos (18/56)							
11	Etino (acetileno)	308,30	61,38	0,268	0,1912	192,40	308,30	1,00 / 3,00
12	Eteno (etileno)	282,34	50,41	0,281	0,0862	141,17	282,34	1,00 / 1,00
13	Propeno (propileno)	364,85	46,00	0,281	0,1376	182,43	364,85	5,00 / 3,00
14	1-Buteno	419,50	40,20	0,278	0,1845	209,75	419,50	3,00 / 1,00
15	trans-2-Buteno	428,60	41,00	0,274	0,2176	214,30	428,60	3,00 / 1,00
16	cis-2-Buteno	435,50	42,10	0,272	0,2019	217,75	435,50	3,00 / 1,00
17	2-Metil-propano (isobutano)	407,80	36,40	0,278	0,1835	203,90	407,80	3,00 / 1,00
18	Benzeno	562,05	48,95	0,268	0,2103	281,02	562,05	1,00 / 3,00
19	Ciclohexano	553,80	40,80	0,273	0,2081	279,69	553,80	1,00 / 1,00
20	Tolueno	591,75	41,08	0,264	0,2640	295,88	591,75	3,00 / 3,00
21	Estireno	636,00	38,40	0,256	0,2971	318,00	636,00	1,00 / 3,00
22	Etilbenzeno	617,15	36,09	0,263	0,3035	308,57	617,15	3,00 / 3,00
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	630,30	37,32	0,264	0,3101	315,15	630,30	3,00 / 3,00
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	617,00	35,41	0,259	0,3265	308,50	617,00	3,00 / 3,00
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	616,20	35,11	0,259	0,3218	308,10	616,20	3,00 / 3,00
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	543,80	25,70	0,266	0,3035	271,90	543,80	3,00 / 1,00
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	631,00	32,09	0,265	0,3274	315,50	631,00	3,00 / 3,00
28	Naftaleno	748,40	40,50	0,265	0,3020	374,20	748,40	1,00 / 3,00
	3- Água (1/56)							
29	Água	647,10	220,64	0,229	0,3449	323,55	647,10	0,20 / 0,20
	4- Gases Leves (8/56)							
30	Monóxido de carbono	132,92	34,99	0,299	0,0482	68,15	132,92	1,00 / 1,00
31	Dióxido de carbono	304,21	73,83	0,274	0,2236	216,58	304,21	1,00 / 1,00
32	Hidrogênio	33,19	13,13	0,305	-0,2160	16,59	33,19	3,00 / 3,00
33	Sulfeto de hidrogênio	373,53	89,63	0,284	0,0942	187,68	373,53	3,00 / 1,00
34	Monóxido de nitrogênio	180,15	64,80	0,251	0,5829	109,50	180,15	3,00 / 5,00
35	Nitrogênio	126,20	34,00	0,289	0,0377	63,15	126,20	1,00 / 1,00
36	Oxigênio	154,58	50,43	0,288	0,0222	77,29	154,58	1,00 / 1,00
37	Dióxido de enxofre	430,75	78,84	0,269	0,2454	215,38	430,75	1,00 / 1,00

* Inc = incerteza experimental (pressão de vapor / densidade molar)

Tabela 3. Compostos estudados, propriedades e intervalos de temperatura (continuação).

		Propriedades				Temperaturas		
		Tc (K)	Pc (bar)	Zc	ω	T_{MIN} (K)	T_{MAX} (K)	*Inc (%)
	5- Álcoois (4/56)							
38	Metanol	512,50	80,84	0,222	0,5658	256,25	512,50	1,00 / 1,00
39	Etanol	514,00	61,37	0,241	0,6436	257,00	514,00	1,00 / 1,00
40	1-Propanol	536,80	51,69	0,254	0,6209	268,40	536,80	3,00 / 3,00
41	1-Butanol	563,10	44,14	0,258	0,5883	281,55	563,10	3,00 / 3,00
	6- Ácidos Orgânicos (2/56)							
42	Ác. metanoico (ác. fórmico)	588,00	58,10	0,149	0,3125	294,00	588,00	3,00 / 3,00
43	Ác. etanoico (ác. acético)	591,95	57,86	0,208	0,4665	295,98	591,95	1,00 / 1,00
	7- Outros Comp. Polares (8/56)							
44	Formaldeído	420,00	65,90	0,161	0,1679	210,00	420,00	5,00 / 5,00
45	Acetaldeído	466,00	55,70	0,221	0,2625	233,00	466,00	3,00 / 3,00
46	Dimetil-éter	400,10	53,70	0,274	0,2002	200,05	400,10	5,00 / 3,00
47	Propanona (acetona)	508,20	47,01	0,233	0,3065	254,10	508,20	3,00 / 1,00
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	506,55	47,50	0,257	0,3313	253,28	506,55	1,00 / 1,00
49	Butanona (metil-etil-cetona)	535,50	41,50	0,249	0,3234	267,75	535,50	3,00 / 3,00
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	523,30	38,80	0,255	0,3664	261,65	523,30	1,00 / 1,00
51	Dietil-éter	466,70	36,40	0,263	0,2811	233,35	466,70	3,00 / 1,00
	8- Clorados e Nitrogenados (5/56)							
52	Tetraclorometano	556,35	45,60	0,272	0,1926	278,18	556,35	1,00 / 1,00
53	Triclorometano	536,40	54,72	0,293	0,2219	268,20	536,40	3,00 / 1,00
54	Metanamina (metil-amina)	430,05	74,60	0,321	0,2814	215,03	430,05	3,00 / 3,00
55	Etanamina (etil-amina)	456,15	56,20	0,307	0,2848	228,07	456,15	3,00 / 3,00
56	Amônia	405,65	112,80	0,242	0,2526	202,82	405,65	1,00 / 1,00

* Inc = incerteza experimental (pressão de vapor / densidade molar)

A performance de cada função alfa pode ser avaliada com o desvio relativo médio (DRM) apresentado por cada composto em relação aos dados pseudo-experimentais, conforme a Equação 30.

$$DRM\ (\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left|P_{DIPPR,i} - P_{CALC,i}\right|}{P_{DIPPR,i}} \qquad (30)$$

O desvio relativo médio total (DRMT) pode ser calculado para cada função alfa como a soma do desvio relativo médio obtido para todos os componentes (*NC*), de acordo com a Equação 31,

$$DRMT\ (\%) = \sum_{J=1}^{NC} \frac{DRM_j}{NC} \qquad (31)$$

onde DRM_j é o desvio relativo médio obtido para o composto *j* na Equação 30.

2.5 – Resultados da Estimação de Parâmetros para as Funções Alfa

Os desvios absolutos médios e os parâmetros estimados para cada componente podem ser vistos no Apêndice A1. Com esses resultados, é possível fazer uma análise em dois níveis: (1) uma análise global, envolvendo todos os componentes sem distinção; (2) uma análise da performance de cada modelo com relação a diferentes grupos de compostos.

2.5.1 – Análise Global

Exceto em dois casos, os valores de DRMT foram todos inferiores a 1,0 % e a grande maioria dos desvios encontrados foi obtida dentro da incerteza experimental. Isso significa que, para propósitos práticos, quase todas as funções alfa podem ser consideradas igualmente bem sucedidas no ajuste da região subcrítica de temperaturas para o conjunto de substâncias analisadas. Dito isto, as discussões que se seguem, feitas de maneira bastante criteriosa, devem ser encaradas com cuidado pelo projetista que deseja escolher uma função alfa para o seu trabalho.

O melhor resultado geral foi obtido pelas funções de Androulakis *et al.*, Schwartzentruber *et al.* e Almeida-Aznar-Telles (DRMT = 0,49 %). Tais resultados são muito interessantes, pois a performance apresentada por esses modelos foi superior à apresentada por modelos mais tradicionais. Outro aspecto interessante é que os três melhores resultados foram apresentados por um modelo

exponencial e dois modelos polinomiais, indicando que ambos os formatos podem ser bem-sucedidos na modelagem de uma variedade grande de compostos.

A função alfa de Almeida-Aznar-Telles foi desenvolvida especificamente para uma equação de estado cúbica tal qual PR ou SRK e foi testada para um grande número de compostos, o que justifica os bons resultados obtidos. Os resultados para as funções de Androulakis *et al*. e Schwartzentruber *et al*. são mais surpreendentes, considerando que o primeiro modelo foi testado, no trabalho original, sobre apenas 32 compostos e para uma equação de estado cúbica diferente e o segundo modelo foi proposto para uma equação de estado de quatro parâmetros. Isso mostra que a função alfa apresenta, de fato, certa independência com relação ao restante da equação de estado, adquirindo com isso um *status* bem definido. Além disso, os resultados obtidos para essas três funções podem ser considerados, do ponto de vista estatístico, tão bons quanto o obtido para a função de Mathias-Copeman (DRMT = 0,50 %), que é um modelo mais tradicional.

De modo a explicar as diferenças conceituais entre as três funções que obtiveram os melhores resultados, a Figura 1 mostra os valores de função alfa calculados para o metano, em temperaturas reduzidas entre 0,5 e 5,0. Os parâmetros foram estimados apenas para a região subcrítica e as três funções apresentam um comportamento praticamente idêntico nessa região. Mas, como discutido anteriormente, a função que atende à maior parte dos requisitos estabelecidos por Coquelet *et al*. em todo o intervalo analisado é a função de Almeida-Aznar-Telles e isso ocorre por se tratar de uma função exponencial (COQUELET; CHAPOY; RICHON, 2004; TWU; COON; CUNNINGHAM, 1995a).

A função alfa de Androulakis *et al*. exibe valores negativos na região supercrítica, enquanto a função de Schwartzentruber *et al*. adquire um caráter crescente para mais elevadas temperaturas. A descontinuidade na derivada da função de Almeida-Aznar-Telles no ponto crítico não deve ser problema na maior parte das aplicações de engenharia, mas exige a atenção do projetista para evitar problemas numéricos.

Essas observações são importantes porque mostram a necessidade de se estabelecer a região de interesse antes da estimação de parâmetros. A extrapolação das funções alfa pode levar a comportamentos inconsistentes. Essa é a razão pela qual alguns autores recomendam a utilização de funções exponenciais ao invés de modelos polinomiais, embora dada uma região

subcrítica especificada um ou outro tipo de modelo possa ser igualmente bem ajustado a dados experimentais.

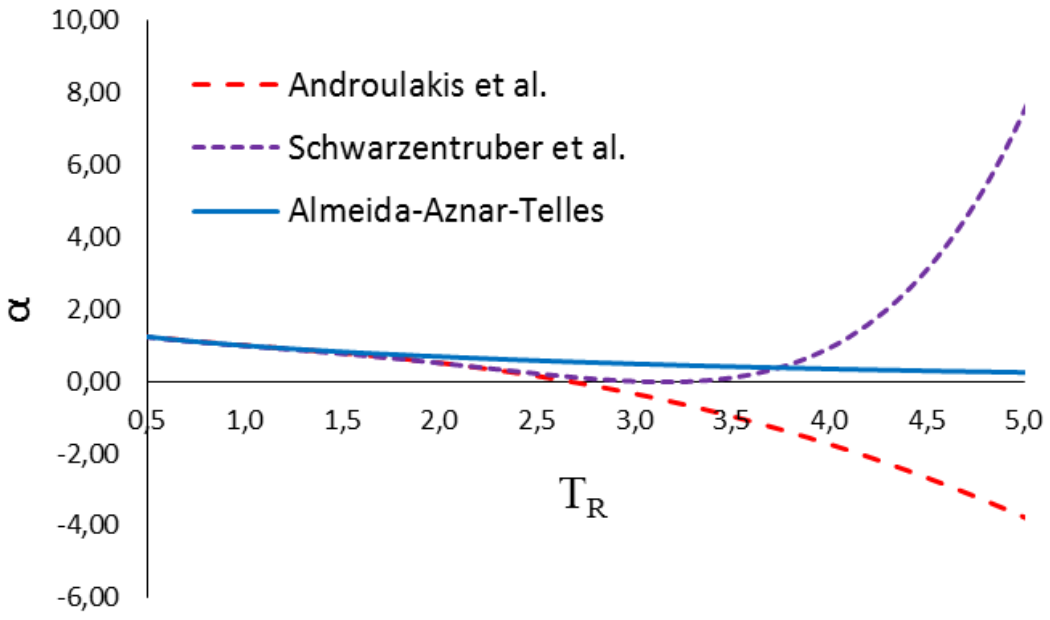

Figura 1. Valores de função alfa para o metano em temperaturas reduzidas entre 0,5 e 5,0.

A maior parte das outras funções foi capaz de correlacionar bem os dados de pressão de vapor dos componentes (DRMT = 0,54 % a 0,71 %), mas não atingiram uma performance tão boa (rigorosamente falando) quanto a dos quatro modelos já citados (AND, SRW, AAT e MCO). Elas podem ser ordenadas de acordo com sua performance: Twu (0,54 %), Coquelet *et al*. (0,54 %), Yu-Lu (0,55 %), Saffari-Zahedi (0,59 %), Soave (1984) (0,63 %), Haghtalab *et al*. (0,63 %), Harmens-Knapp (0,66 %), Gibbons-Laughton (0,66 %), Soave (1993) (0,66 %), Mathias (0,67 %), Stryjek-Vera (0,67 %), Gasem *et al*. (0.67 %), Melhem *et al*. (0,69 %) e a função de Heyen (0,71 %). Nesse grupo não foi possível identificar o formato de função alfa que obteve o melhor desempenho entre todos os compostos, porque os quatro melhores resultados e os três piores resultados foram obtidos por funções exponenciais. Além disso, por se tratarem de resultados muito próximos e todos inferiores a 1,00 % (o que experimentalmente é bastante aceitável), não há sentido estatístico em se discriminar a qualidade dos modelos, mas a vantagem das funções com maior número de parâmetros é clara e esperada.

Finalmente, há as funções que obtiveram um desvio relativo médio total acima de 1,0 %: as funções de Soave (1972) (DRMT = 1,40 %) e de Trebble-Bishnoi (DRMT = 2,28 %). Ambas as funções possuem apenas um parâmetro ajustável, o que limita sua flexibilidade. Os resultados relativamente ruins apresentados pela função de Soave, que foi a função apresentada originalmente com a equação PR, justifica o desenvolvimento das demais funções alfa. Um desempenho ruim da função de Trebble-Bishnoi aplicada à EdE PR já havia sido mostrado por Coquelet *et al*. (2004). Essa função não foi proposta para aplicação em uma equação de estado de dois parâmetros e não foi capaz de correlacionar dados de pressão de vapor para um grande número de compostos, várias vezes levando a desvios absolutos médios maiores que o erro experimental relatado.

Como pode ser visto na Figura 2, os maiores desvios entre os valores de alfa calculados com as diferentes funções ocorrem para baixas temperaturas reduzidas, onde as pressões de vapor são pequenas e as simulações estão mais suscetíveis a erros.

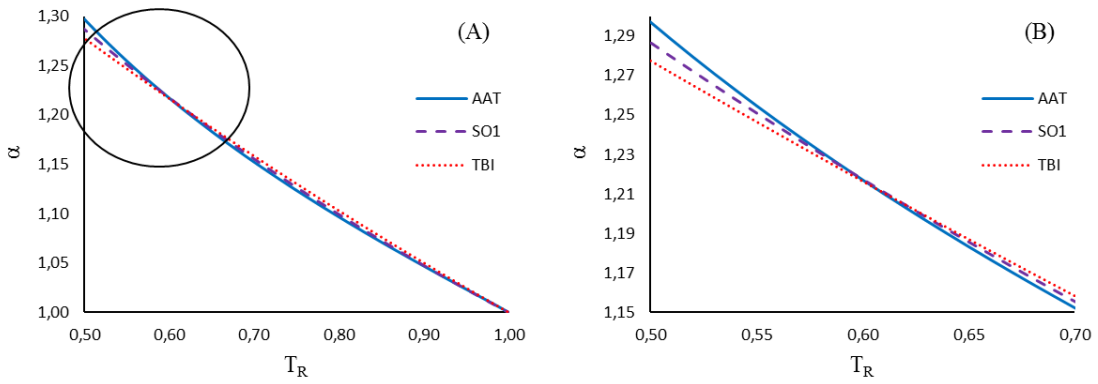

Figura 2. Desvios entre os valores de alfa do CO_2 calculados com diferentes funções. (A) Intervalo completo. (B) Baixas temperaturas reduzidas.

2.5.2 – Análise por Grupos

Para essa análise, as 56 substâncias foram divididas em oito categorias, de acordo com a Tabela 3. Os resultados médios de DRMT para cada grupo podem ser vistos na Tabela 4.

n-Alcanos. A grande maioria das funções alfa foi muito eficiente em correlacionar as pressões de vapor de alcanos. O melhor resultado foi obtido com a função de Soave (1984) (0,42 %), seguida pelas funções de Androulakis *et al*., Schwartzentruber *et al*., Almeida-Aznar-Telles e Yu-Lu (0,44 %). A Figura 3 mostra os desvios relativos nos cálculos de pressão de vapor para o pentano, em temperaturas relativas entre 0,5 e 1,0. As funções alfa de Stryjek-Vera, Mathias-Copeman e Harmens-Knapp são comparadas com a função de Almeida-Aznar-Telles, que obteve o melhor resultado para este composto. Apesar de a função de Stryjek-Vera não ter resultado em um ajuste tão bom, é interessante notar como a função minimiza o erro na temperatura reduzida de 0,7, como proposto.

Tabela 4. Desvio relativo médio total por grupo.

Funções Alfa	Grupos Químicos								Global
	1	2	3	4	5	6	7	8	
SO1	0,72	0,97	1,91	1,12	4,51	4,62	1,02	1,47	1,40
HEY	0,60	0,72	0,48	0,41	1,35	1,53	0,75	0,54	0,71
HKN	0,50	0,62	0,49	0,34	1,64	1,60	0,68	0,53	0,66
MAT	0,56	0,71	0,23	0,31	1,22	1,57	0,75	0,51	0,67
MCO	0,45	0,41	0,19	0,19	1,21	1,25	0,61	0,49	0,50
GLA	0,55	0,69	0,26	0,30	1,23	1,53	0,75	0,51	0,66
SO2	0,42	0,43	0,32	0,36	2,09	1,65	0,67	0,57	0,63
SVE	0,56	0,70	0,25	0,31	1,14	1,60	0,77	0,48	0,67
YLU	0,44	0,39	0,18	0,33	1,60	1,38	0,61	0,48	0,55
TBI	1,82	2,10	0,59	1,94	4,40	3,27	2,21	2,69	2,28
MEL	0,56	0,71	0,49	0,31	1,36	1,59	0,75	0,53	0,69
AND	0,44	0,39	0,18	0,20	1,19	1,21	0,61	0,48	0,49
SRW	0,44	0,40	0,20	0,20	1,20	1,22	0,59	0,48	0,49
AAT	0,44	0,38	0,20	0,22	1,25	1,05	0,61	0,48	0,49
TWU	0,45	0,44	0,21	0,27	1,33	1,47	0,60	0,44	0,54
SO3	0,55	0,69	0,26	0,30	1,23	1,53	0,75	0,51	0,66
GAS	0,49	0,64	0,44	0,45	1,39	1,77	0,67	0,55	0,67
COQ	0,45	0,44	0,27	0,22	1,32	1,46	0,63	0,51	0,54
HAG	0,50	0,53	0,37	0,32	1,56	1,92	0,65	0,55	0,63
SZA	0,53	0,55	0,43	0,26	1,30	1,22	0,67	0,47	0,59

*Veja Tabela 3 para a divisão dos grupos.

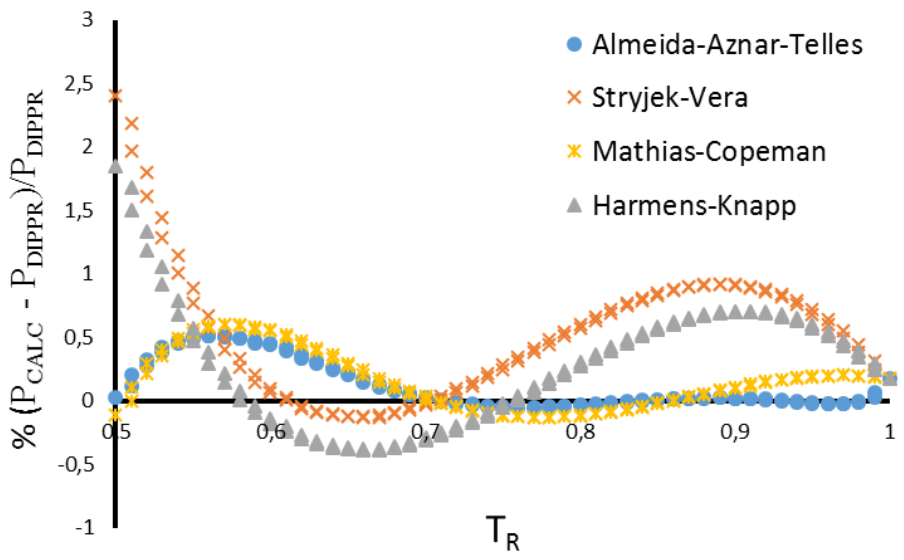

Figura 3. Desvios no cálculo de pressão de vapor para o pentano. Comparação entre algumas funções alfa.

Outros Hidrocarbonetos. Os resultados obtidos para os demais hidrocarbonetos foram um pouco piores do que os obtidos para os n-alcanos, o que já era esperado. Mas resultados muito bons foram obtidos pelas três funções que apresentaram os melhores resultados globais e pela função de Yu-Lu. Nesse grupo, os desvios absolutos obtidos para os compostos ciclohexano e estireno ficaram acima da incerteza experimental para várias funções, o que não é um bom resultado.

Água. Esse composto foi definido como um grupo em particular porque sua modelagem é particularmente importante, devido à quantidade de sistemas aquosos de interesse para a indústria e para a ciência. Quase todas as funções alfa foram capazes de descrever corretamente o comportamento da água com relação à pressão de vapor, com resultados até melhores que os obtidos para hidrocarbonetos. Isso não é tão surpreendente, porque a água, devido à sua importância, é normalmente considerada durante a proposta de novos modelos. A deficiência da função de Soave (1972) no tratamento de compostos polares, como a água, já é conhecida e foi a grande motivação para o desenvolvimento de modelos diferentes. Os melhores resultados foram alcançados com as funções de Androulakis *et al*. e Yu-Lu (0,18 %).

Gases Leves. A modelagem de gases leves, i.e., gases com baixas temperaturas de ebulição, é particularmente interessante para a indústria de petróleo e gás, pois tais compostos podem aparecer em grande quantidade e de maneiras indesejáveis (BAKKE; BUHAUG, 2004; LIMA *et al.*, 2015). Em geral, a maioria das funções alfa lidam muito bem com esse tipo de composto e eles geralmente são considerados quando se propõe um novo modelo. O melhor resultado nesse caso foi obtido com a função alfa de Mathias-Copeman (0,19 %).

Álcoois. Entre as 56 substâncias, os álcoois e os ácidos orgânicos foram aqueles que geraram os maiores desvios entre os valores calculados pela equação de estado e os valores pseudo-experimentais. Notadamente, a única função que foi capaz de correlacionar os dados de pressão de vapor para o etanol dentro da incerteza experimental de 1,0 % foi a função de Twu. O melhor resultado médio para os álcoois, entretanto, foi obtido com a função de Stryjek-Vera (1,14 %). Sua boa performance na modelagem de álcoois já havia sido reportada no artigo original (STRYJEK; VERA, 1986).

Ácidos Orgânicos. A modelagem do ácido metanoico foi bem-feita por todas as funções alfa, sempre dentro da incerteza experimental. Por outro lado, os desvios encontrados na modelagem do ácido etanoico foram maiores que o erro experimental para todas as funções. A função alfa que apresentou o melhor resultado médio para os ácidos orgânicos foi a função de Almeida-Aznar-Telles (1,05 %).

Outros Compostos Polares. Outros compostos polares, entre eles aldeídos, éteres, ésteres e cetonas, foram avaliados também. Os ésteres foram os mais difíceis de modelar, resultando em desvios absolutos médios além da incerteza experimental para quase todas as funções alfa. O melhor resultado foi obtido com a função de Schwartzentruber *et al*. (0,59 %), seguida pelas funções de Twu (0,60 %), Mathias-Copeman, Androulakis *et al*., Almeida-Aznar-Telles e Yu-Lu (0,61 %).

Compostos Clorados e Nitrogenados. Esses compostos também são de grande interesse para a indústria química e, por causa disso, também costumam ser incluídos nos testes de qualidade de uma nova função alfa. Todos esses compostos testados aqui foram bem modelados e desvios maiores que a incerteza experimental foram encontrados apenas com a função de Trebble-Bishnoi. A função alfa que apresentou a melhor performance foi a função de Twu (0,44 %), mas a função de Saffari-Zahedi (0,47 %), as funções que obtiveram os três melhores resultados globais (0,48 %), a função de Yu-lu (0,48 %) e as funções mais populares de Stryjek-Vera (0,48 %) e Mathias-Copeman (0,49 %), também apresentaram excelente desempenho.

2.6 – Conclusões Obtidas no Ajuste das Funções Alfa

Nesse capítulo, parâmetros para 20 modelos de função alfa disponíveis na literatura foram estimados para a correlação da pressão de vapor de 56 compostos químicos com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson. Os resultados foram comparados em termos de desvio relativo médio (DRM) a partir de dados disponíveis na base de dados DIPPR®.

Os parâmetros são apresentados para as 20 funções. Eles foram estimados com um método *Quasi*-Newton (QN). A maior parte dos desvios foi obtida dentro da incerteza experimental, exceto para a função de Trebble-Bishnoi, que apresentou os piores resultados e não se mostrou flexível o suficiente para correlacionar corretamente os dados de pressão de vapor relativos à grande variedade de compostos estudada. As funções de Androulakis *et al*., Schwartzentruber *et al*., Almeida-Aznar-Telles e Mathias-Copeman obtiveram os melhores resultados, considerando todos os compostos avaliados, e a divisão dos compostos em oito categorias permitiu a verificação de qual função alfa melhor representa cada tipo de composto.

Entretanto, é importante deixar claro que como a maior parte dos desvios obtidos após a estimação foram inferiores ao referido erro experimental, para fins práticos quase todos os modelos podem ser considerados igualmente bem sucedidos no ajuste da pressão de vapor. Além disso, por se tratar de um ajuste de dados pseudo-experimentais, os erros de correlação também estão embutidos

na incerteza associada aos parâmetros, mesmo porque os dados experimentais que foram usados para a geração das correlações do DIPPR® nem sempre abrangiam toda a região subcrítica, tendo sido necessárias extrapolações. Desse modo, os resultados quantitativos não devem ser usados para justificar a escolha de uma ou outra função alfa.

Funções exponenciais ou polinomiais podem ser igualmente bem-sucedidas na correlação de dados de pressão de vapor. Entretanto, a extrapolação das funções para a região supercrítica pode levar a inconsistências termodinâmicas. Para evitar inconsistências, a função alfa deve apresentar valores positivos e sempre decrescentes, o que favorece a adoção de modelos exponenciais. Desse modo, a função alfa de Almeida-Aznar-Telles apresentou-se como uma excelente opção para o prosseguimento do trabalho e por isso foi utilizada nas análises dos próximos capítulos. Pesa ainda na escolha dessa função alfa o fato de ter sido desenvolvida na Universidade Federal do Rio de Janeiro, assim como a presente tese.

Durante a elaboração deste trabalho foram feitas tentativas de generalização dos parâmetros da função alfa AAT em função de uma ou mais propriedades das substâncias. Entretanto, não foi possível, até então, encontrar um resultado satisfatório. Devido ao formato da função, é difícil atribuir aos seus parâmetros algum significado físico. Isso, somado a alguns resultados que serão apresentados no próximo capítulo, é um indicativo de que pode haver elevada correlação entre os parâmetros estimados, culminando em grandes regiões de confiança (SCHWAAB; PINTO, 2007). Essa pode ser a razão pela qual é impossível expressar os parâmetros em termos de alguma propriedade. Uma análise estatística dos resultados seria indicada, portanto, para que se avalie a necessidade de reparametrização da função alfa, de modo a permitir a geração de uma versão preditiva do modelo. Essa é uma boa sugestão para um trabalho futuro.

Os resultados obtidos nesta etapa foram publicados na revista *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 22, p. 6506-6516, 2016.

CAPÍTULO 3 – AJUSTE DO VOLUME MOLAR DE SUBSTÂNCIAS PURAS: TRANSLAÇÃO VOLUMÉTRICA E MODELOS DE CO-VOLUME

Apesar da preferência pela utilização de equações de estado cúbicas para aplicações industriais, elas apresentam reconhecidas deficiências na predição de propriedades volumétricas para fases líquidas. A cada ano novas modificações são propostas para a solução destes problemas. Enquanto correções no termo atrativo estão normalmente relacionadas a cálculos de pressão de vapor, a tendência que vem sendo observada para correção de volume molar é o uso da técnica de translação de volume. Outra opção é a proposição de funções de co-volume dependentes da temperatura.

3.1 – Como Melhorar o Desempenho de EdEs Cúbicas em Cálculos de Volume Molar

As EdEs cúbicas são a classe mais simples de equações de estado que podem ser usadas na representação do equilíbrio líquido-vapor nas proximidades do ponto crítico (FREY *et al.*, 2007). Apesar disso, a deficiência desse tipo de modelo na predição da densidade da fase líquida é reconhecida (VALDERRAMA; ALFARO, 2000). De acordo com De Sant'Ana *et al*. (1999), é possível obter desvios maiores que 15 % na densidade de simples hidrocarbonetos, como metano e n-heptano. Também pode ser mostrado que existe um padrão consistente nos desvios preditos pelas equações de estado e os valores experimentais encontrados para diferentes compostos, o que é válido tanto para hidrocarbonetos quanto para compostos fortemente polares (FREY *et al.*, 2007).

Visando a solução desses problemas, muitos autores defendem que a acurácia no cálculo do volume molar por EdEs cúbicas pode ser aumentada através da técnica de translação volumétrica. Trata-se de um procedimento bem conhecido, cujas bases podem ser encontradas nos trabalhos de Martin (1967) e Péneloux *et al*. (1982).

A técnica consiste em uma translação linear na abscissa do diagrama volume-pressão, que resulta em um deslocamento horizontal das isotermas e do

envelope de fases ao longo do eixo de volumes (BEZERRA; CARTAXO; DE SANT'ANA, 2003). Muitos métodos de translação são possíveis. Entre eles é possível incluir, para a predição de densidade molar de líquido saturado, translações volumétricas constantes (JHAVERI; YOUNGREN, 1984) ou translações volumétricas dependentes da temperatura (ABUDOUR *et al.*, 2012; AHLERS; GMEHLING, 2001; BALED *et al.*, 2012; HOYOS, 2004; LIN; DUAN, 2005; MAGOULAS; TASSIOS, 1990; MATHIAS; NAHEIRI; OH, 1989; PELLEGRINI *et al.*, 2012; TSAI; CHEN, 1998; UNGERER; BATUT, 1997).

Entretanto, quando uma função de translação volumétrica dependente da temperatura é aplicada em uma equação de estado cúbica, o novo modelo se torna suscetível a algumas inconsistências, como o cruzamento de isotermas e a predição de capacidades térmicas negativas (PFOHL, 1999). Para serem aplicados em simulação de processos, sobre largas faixas de temperatura e pressão, com objetivos além do cálculo de volume, os modelos devem ser termodinamicamente consistentes ou corretos.

Para evitar tais inconsistências e assegurar elevada acurácia na predição do volume molar, principalmente na fase líquida, alguns autores defendem que correções dependentes unicamente da temperatura não são suficientes. Nesse caso, o melhor seria investir em funções de translação volumétrica dependentes não somente da temperatura, mas também da densidade (FREY *et al.*, 2007; PFOHL, 1999). A desvantagem desse procedimento é que, com isso, a equação de estado deixa de ser de fato cúbica e há um significativo aumento de complexidade envolvido na derivação das equações (FREY, 2010).

Outra maneira, menos popular, de melhorar a predição volumétrica pelas equações de estado cúbicas é a proposição de novas funções de co-volume. Nos modelos tradicionais de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, ambos os parâmetros energético e de co-volume são ajustados em torno do ponto crítico, visando reproduzir com a maior perfeição possível essa região. Enquanto funções das propriedades críticas, tais parâmetros se tornam dependentes da substância. Mas embora o parâmetro energético, através da função alfa, varie com a temperatura, o co-volume é mantido constante e igual ao seu valor na temperatura crítica. Desse modo, a ideia é fazer com que o co-volume se torne dependente da temperatura. Entretanto, diferentemente do que ocorre com as funções de translação volumétrica, modificações no co-volume influenciam diretamente o

cálculo da pressão de vapor de substâncias puras. Isso ocorre porque o parâmetro de co-volume é parte inerente aos coeficientes da equação cúbica. Mudar o valor do co-volume, em qualquer condição, assim como mudar o valor da função alfa, resultará na modificação desses coeficientes e, consequentemente, na modificação das raízes da equação.

Neste trabalho, foi feita uma análise dos desvios obtidos entre a densidade molar de líquido saturado predita pela equação de estado original de Peng-Robinson e valores pseudo-experimentais. É mostrado que a escolha da função alfa, cujos parâmetros foram ajustados visando a melhora do cálculo de pressão de vapor, não interfere significativamente no cálculo de volume molar. Então, oito funções de translação volumétrica da literatura são apresentadas. Os parâmetros para cada um dos modelos foram estimados na predição da densidade molar de líquido saturado para as mesmas 56 substâncias analisadas no capítulo anterior. Uma análise de consistência foi realizada para permitir a determinação da faixa de aplicação desses modelos e da possibilidade de sua utilização no cálculo de propriedades derivativas.

Após isso, três modelos de co-volume tirados da literatura foram analisados. Seus parâmetros também foram estimados para o mesmo conjunto de substâncias, independentemente e também em conjunto com os parâmetros da função alfa, de modo a permitir a avaliação dos efeitos desse procedimento não apenas na predição da densidade molar, mas também na pressão de vapor. Finalmente, algumas questões relacionadas a essa otimização multiparamétrica são discutidas e os resultados são comparados com os obtidos através das funções de translação volumétrica.

3.2 – Análise dos Desvios no Cálculo de Densidade Molar

As densidades molares de líquido saturado para as 56 substâncias foram calculadas com a equação PR em 100 pontos (N = 100), uniformemente distribuídos entre as temperaturas reduzidas de 0,50 (quando possível) e 0,99. Em primeiro lugar, as densidades de cada substância foram comparadas com os valores pseudo-experimentais obtidos com as correlações do DIPPR® (ROWLEY *et al.*, 2014). A incerteza relacionada aos dados experimentais também é

mostrada na Tabela 3. A performance da EdE pode ser avaliada através do desvio relativo médio dado pela Equação 32.

$$DRM\ (\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left|\rho_{EXP,i} - \rho_{CAL,i}\right|}{\rho_{EXP,i}} \quad (32)$$

Nessa equação, $\rho_{EXP,i}$ é a densidade molar pseudo-experimental na temperatura reduzida i e $\rho_{CAL,i}$ é a densidade molar calculada pela EdE na mesma temperatura. O desvio relativo médio total pode ser calculado com a Equação 31.

Depois disso, a função alfa de Almeida-Aznar-Telles (AAT) foi usada no lugar da função original de Soave. Os resultados obtidos com a equação PR original e a com a equação PR com a nova função alfa (PR-AAT), assim como os parâmetros usados nesta função alfa, são mostrados na Tabela 5.

Como pode ser visto, o desvio relativo médio total obtido na predição da densidade molar de líquido saturado com a equação PR original foi de 8,23 %. Compostos polares e altamente associativos, como metanol (18,00 %), formaldeído (32,66 %) e ácido metanoico (50,78 %), além da água (19,77 %), apresentaram desvios muito grandes e inaceitáveis.

O valor de DRMT obtido com a equação PR-AAT foi de 8,22 %, uma diferença de 0,01 % com relação ao resultado obtido pela equação PR com a função alfa original. Isso mostra que o ajuste da função alfa baseado apenas na pressão de vapor tem efeito pouco significativo sobre o cálculo de volume molar. Essa característica já havia sido reportada na literatura (FREY *et al.*, 2007; FREY; MODELL; TESTER, 2013). Isso significa que os ajustes de parâmetros para a função alfa e para a função de translação volumétrica podem ser feitos de maneira independente sem comprometer o resultado final, pois, sabidamente, translação volumétrica não afeta o cálculo de equilíbrio líquido-vapor para substâncias puras (ABUDOUR *et al.*, 2012; FREY, 2010).

Tabela 5. Desvios na densidade molar obtidos com as equações PR e PR-AAT.

		PR (%)	PR-AAT (%)	AAT1	AAT2	AAT3
1	Metano	8,95	9,02	0,34674	0,97715	0,04375
2	Etano	6,72	6,68	0,40750	0,94471	0,07863
3	Propano	5,53	5,56	0,53120	0,99911	0,06650
4	Butano	4,76	4,77	0,60219	0,99617	0,06256
5	Pentano	3,78	3,70	0,61593	0,96228	0,08320
6	Hexano	3,13	3,12	0,71923	0,98457	0,07047
7	Heptano	3,65	3,56	0,78347	0,98189	0,06861
8	Octano	5,19	5,24	0,90284	1,01050	0,04798
9	Nonano	6,14	6,16	0,96508	1,00883	0,04306
10	Decano	7,18	7,17	1,03502	1,00688	0,03594
11	Etino (acetileno)	4,38	4,16	0,41506	0,89695	0,14738
12	Eteno (etileno)	6,68	6,67	0,38129	0,94948	0,08687
13	Propeno (propileno)	5,49	5,47	0,36657	0,92683	0,14164
14	1-Buteno	4,61	4,63	0,39117	0,93414	0,17176
15	trans-2-Buteno	4,63	4,50	0,55922	0,93798	0,08002
16	cis-2-Buteno	4,08	4,14	0,61208	1,00767	0,06384
17	Etil-etanoato (etil-acetato)	5,46	5,40	0,50271	0,94940	0,09470
18	Benzeno	3,73	3,63	0,48986	0,93218	0,12084
19	Ciclohexano	4,92	4,87	0,44838	0,92670	0,14908
20	Tolueno	3,08	3,06	0,66967	0,98639	0,07095
21	Estireno	4,59	4,42	0,63293	0,94370	0,10452
22	Etilbenzeno	3,46	3,40	0,72215	0,98446	0,07041
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	3,49	3,40	0,69203	0,96658	0,08562
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	4,98	4,97	0,81193	1,00114	0,03882
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	5,20	5,07	0,70147	0,95619	0,08336
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isooctano)	4,08	4,07	0,72214	0,98445	0,07042
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	3,05	2,96	0,70198	0,96759	0,09616
28	Naftaleno	4,34	4,29	0,72014	0,98453	0,07046
29	Água	19,77	19,67	0,83266	0,97378	0,02091
30	Monóxido de carbono	9,50	9,55	0,31690	0,95504	0,09668
31	Dióxido de carbono	4,28	4,18	0,44521	0,94117	0,17451
32	Hidrogênio	18,83	19,38	0,12799	0,93313	-0,05978
33	Sulfeto de hidrogênio	6,66	6,72	0,44736	1,01502	0,07205
34	Monóxido de nitrogênio	6,08	6,18	1,07035	0,99770	0,07910
35	Nitrogênio	9,65	9,72	0,37729	0,98587	0,05244
36	Oxigênio	9,18	9,24	0,36571	0,99023	0,04485
37	Dióxido de enxofre	2,74	3,06	0,68707	1,06233	0,07978
38	Metanol	18,00	17,84	1,31554	1,00321	-0,09634
39	Etanol	10,17	10,13	1,25027	0,99999	0,00001
40	1-Propanol	5,59	5,87	1,27482	1,07216	0,04306
41	1-Butanol	3,78	4,07	1,01078	1,04625	0,16059
42	Ác. metanoico (ác. fórmico)	50,78	50,78	0,94120	1,01331	-0,05648
43	Ác. etanoico (ác. acético)	24,63	24,19	0,97253	0,90545	-0,03212
44	Formaldeído	32,66	32,62	0,38329	0,93048	0,16022
45	Acetaldeído	18,69	18,62	0,58139	0,95205	0,11231
46	Dimetil-éter	4,58	4,57	0,58558	0,98889	0,06960
47	Propanona (acetona)	14,00	14,02	0,79853	1,00677	0,03290
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	6,01	5,93	0,75918	0,98293	0,06948
49	Butanona (metil-etil-cetona)	9,11	9,11	0,80797	1,00128	0,03885
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	6,40	6,30	0,80601	0,98088	0,06765
51	Dietil-éter	3,20	3,16	0,59934	0,95201	0,11799
52	Tetraclorometano	4,48	4,38	0,46760	0,92602	0,11852
53	Triclorometano	5,75	5,76	0,67316	1,00540	0,03959
54	Metanamina (metil-amina)	5,25	5,40	0,63286	1,00910	0,12149
55	Etanamina (etil-amina)	2,34	2,44	0,67193	1,00899	0,09968
56	Amônia	13,47	13,49	0,72828	1,00775	0,03090
	DRMT (%)	**8,23**	**8,22**			

A Figura 4 mostra o desvio relativo observado entre os volumes molares preditos pela equação PR-AAT e os valores pseudo-experimentais do DIPPR®. É possível identificar um padrão, comum a todas as substâncias, que é o aumento do desvio na região próxima ao ponto crítico. Também é possível constatar o aumento do desvio em função da polaridade dos compostos, entre espécies químicas similares ou distintas.

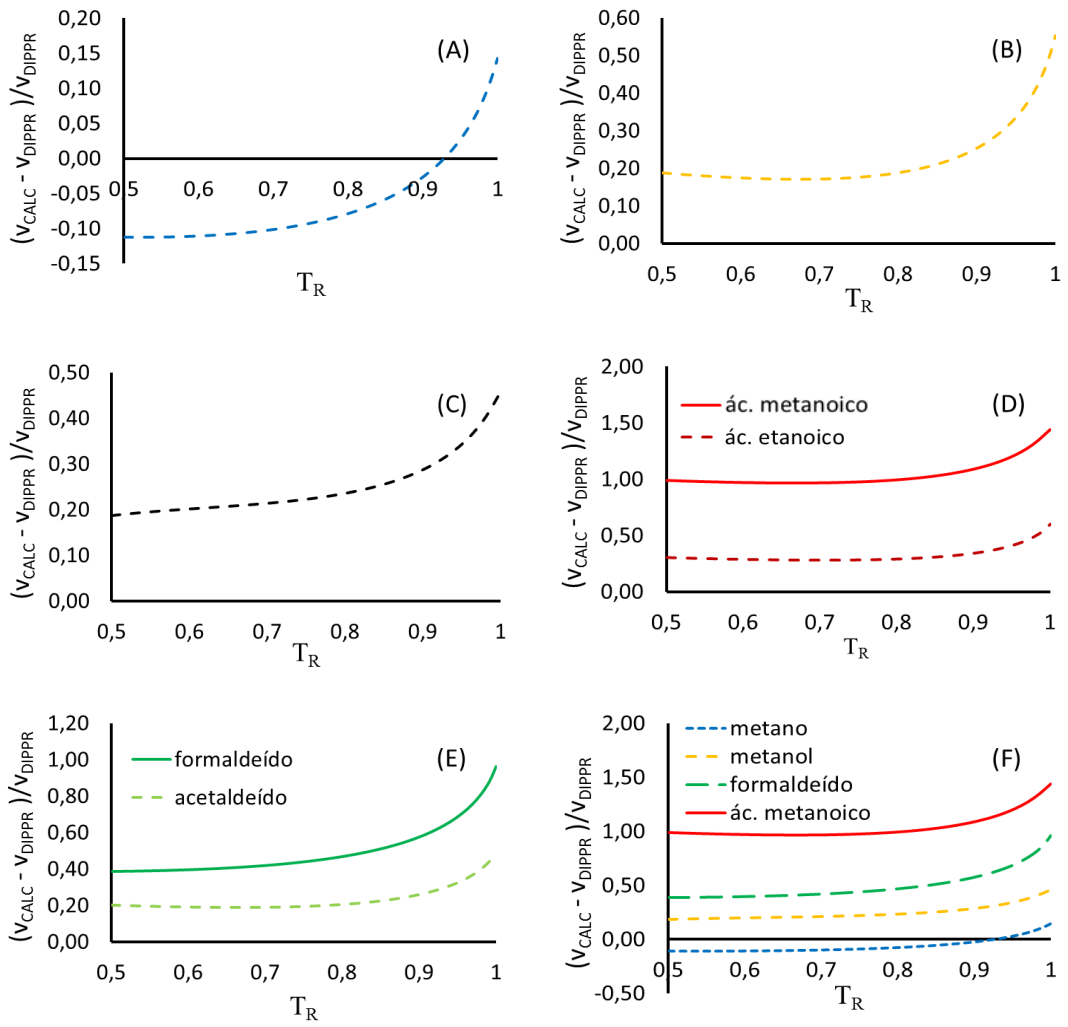

Figura 4. Desvios relativos no volume molar. A: metano; B: metanol; C: água; D: ácidos orgânicos; E: aldeídos; F: comparação entre funções orgânicas.

3.3 – Funções de Translação de Volume

A equação de Peng-Robinson com volume transladado (VTPR) pode ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{v^{corr} + c - b} - \frac{a(T)}{(v^{corr} + c)(v^{corr} + c + b) + b(v^{corr} + c - b)} \quad (33)$$

$$v^{corr} = v - c \quad (34)$$

onde a and b são os parâmetros energético e de co-volume dados pelas Equações 2 e 4, respectivamente, v é o volume molar calculado pela equação original, v^{corr} é o volume corrigido (ou transladado) e c é a translação de volume.

Neste trabalho, oito funções de translação de volume, de diferentes tipos, foram analisadas. Elas são apresentadas na Tabela 6. A literatura dispõe ainda de mais algumas funções e discussões interessantes sobre o tema podem ser citadas (FREY *et al.*, 2007; JAUBERT *et al.*, 2016). Não é o objetivo dessa tese compilar todas as funções disponíveis. Essas oito funções foram especificamente escolhidas porque estão entre as mais citadas ou porque apresentam algum formato não-usual. Comentários acerca de cada modelo são encontrados no Apêndice A2.

Tabela 6. Funções de translação volumétrica e de co-volume avaliadas.

Autores (Ano)	Funções de Translação ou Co-Volume	Eq.
Jhaveri-Youngren (1984)	$c = b\left(1 - \frac{JY1}{MM_i^{JY2}}\right)$	(35)
Mathias-Naheiri-Oh (1989)	$-c = MNO1 + [v_c - (3{,}946\, b + MNO1)]\left(\frac{0{,}41}{0{,}41 + \delta}\right)$	(36)
	$\delta = -\frac{v^2}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$	(37)
Magoulas-Tassios (1990)	$c = C_0 + (C_C - C_0)\exp(MT2\,\lvert 1 - T_R\rvert)$	(38)
	$C_0 = \frac{R\,T_{C,i}}{P_{C,i}}\ MT1$	(39)
	$C_C = \frac{R\,T_{C,i}}{P_{C,i}}\ (0{,}3074 - Z_{C,i})$	(40)
Ungerer-Batut (1997)	$c = UB1\,T - UB2$	(41)
Tsai-Chen (1998)	$c = -\frac{R\,T_{C,i}}{P_{C,i}}\left[TC1 + TC2\left(1 - {T_R}^{2/3}\right) + TC3\left(1 - {T_R}^{2/3}\right)^2\right]$	(42)
Ahlers-Gmehling (2001)	$c = C_C \cdot \beta(T_R)$	(43)
	$C_C = \frac{R\,T_{C,i}}{P_{C,i}}\ (0{,}3074 - Z_{C,i})$	(44)
	$\beta(T_R) = \frac{0.35}{0.35 + (AG1\,\lvert T_R - \alpha\rvert)^{AG2}}$	(45)
	$\alpha = \left[1 + AG3\left(1 - \sqrt{T_R}\right)\right]^2$	(46)
Abudour *et al.* (2012)	$-c = s - C_C\left(\frac{0{,}35}{0{,}35 + \delta}\right)$	(47)
	$s = \frac{R\,T_{C,i}}{P_{C,i}}\ [AB1 - (0{,}004 + AB1)\,exp(-2\delta)]$	(48)
	$C_C = \frac{R\,T_{C,i}}{P_{C,i}}\ (0{,}3074 - Z_{C,i})$	(49)
	$\delta = -\frac{v^2}{RT_{C,i}}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{RT_{C,i}}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$	(50)
Pellegrini *et al.* (2012)	$c = PE1\,{T_R}^2 + PE2\,T_R + PE3$	(51)
Trebble-Bishnoi (1987)	$b = b_C\,[1 + B1\,(1 - T_R + \ln T_R)]$	(52)
Amorim *et al.* (2007)	$b = b_C\left[1 + B1\left(1 - \sqrt{T_R}\right)\right]^2$	(53)
Haghtalab (2011)	$b = b_C\,[1 + B1\,(1 - T_R)]$	(54)

3.4 – Estimação de Parâmetros para as Funções de Translação de Volume

Os parâmetros relativos a cada uma das funções de translação volumétrica foram estimados para as 56 substâncias listadas na Tabela 3. Os dados pseudo-experimentais foram obtidos com as correlações disponíveis na base de dados DIPPR® (ROWLEY *et al.*, 2014) e as discussões relativas à validade dessa modelagem feitas no capítulo anterior também se aplicam aqui. A função alfa de Almeida-Aznar-Telles foi utilizada nas próximas análises, como justificado anteriormente.

As densidades molares de líquido saturado de cada composto foram calculadas em 100 pontos, uniformemente distribuídos entre as temperaturas reduzidas de 0,50 (ou a temperatura mínima mostrada na Tabela 3) e 0,99. Para estimação dos parâmetros, foi adotado um algoritmo do tipo *Quasi*-Newton, com a função objetivo mostrada na Equação 55. Várias estimativas iniciais foram usadas para se aumentar a probabilidade de obtenção do mínimo global.

$$F = 100 \sum_{i=1}^{100} \left(\rho_{DIPPR,i} - \rho_{CAL,i}\right)^2 \quad (55)$$

Nessa equação, $\rho_{DIPPR,i}$ é a densidade molar pseudo-experimental na temperatura reduzida i e $\rho_{CAL,i}$ é a densidade molar calculada com a EdE na mesma temperatura.

Após estimação dos parâmetros, as funções de translação de volume foram avaliadas em 67 pontos igualmente espaçados no mesmo intervalo de temperaturas da estimação. Dessa forma, garante-se que os pontos pseudo-experimentais usados para estimação dos parâmetros e para avaliação das funções não são os mesmos, provendo maior confiança ao ajuste produzido. O desvio absoluto foi avaliado em cada ponto e os valores médios foram tomados para cada composto. Esses resultados podem ser vistos no Apêndice A2 e são discutidos a seguir.

3.5 – Resultados da Estimação de Parâmetros para as Funções de Translação de Volume

Nessa seção, os resultados serão discutidos do ponto de vista da eficiência de cada modelo, ou seja, do desvio relativo obtido com relação aos dados pseudo-experimentais, e do ponto de vista da consistência termodinâmica.

3.5.1 – Correção do Volume Molar

O melhor resultado global foi obtido pela função de Magoulas-Tassios (DRMT = 0,77 %). Essa função obteve os melhores resultados na modelagem de hidrocarbonetos e de gases leves (CO, CO_2, H_2, H_2S, NO, N_2, O_2 e SO_2). Isso faz com que essa função seja particularmente interessante para a indústria de petróleo e gás, onde esses compostos aparecem rotineiramente. Outra função que apresentou um resultado muito bom foi a função de Abudour *et al*. (DRMT = 0,95 %), que é uma função dependente da temperatura e da densidade. Seu resultado foi superior ao da função de Magoulas-Tassios na modelagem de ácidos orgânicos e água, mas ela não obteve o melhor resultado em nenhum grupo químico específico.

As funções de Mathias-Naheiri-Oh (DRMT = 1,10 %), Pellegrini *et al*. (DRMT = 1,67 %) e Tsai-Chen (DRMT = 1,79 %) também apresentaram bons resultados, aparecendo em um segundo nível. As duas últimas funções, ao contrário da primeira, não são dependentes da densidade. O modelo de Pellegrini *et al*. obteve o melhor resultado entre os compostos clorados e nitrogenados, mas apresentou uma performance notadamente inferior à da função de Mathias-Naheiri-Oh para outros grupos. Os resultados da função de Tsai-Chen foram mais regulares entre as diferentes espécies químicas.

Em um nível inferior, encontram-se as funções de Ahlers-Gmehling (DRMT = 2,97 %) e Ungerer-Batut (DRMT = 3,00 %). A segunda é uma função muito simples. Ela foi capaz de reduzir os desvios volumétricos de todos os compostos, mas não apresentou resultados tão bons quanto os dos outros modelos já

mencionados. Os resultados para a função de Ahlers-Gmehling, entretanto, são mais interessantes.

Esta foi a função que apresentou o melhor resultado para ácidos, água e outros compostos polares (aldeídos, éteres, ésteres e cetonas). Ela também apresentou resultados muito bons para álcoois. De fato, essa função apresenta uma complexidade maior e sua boa performance já foi reportada em outros trabalhos (ABUDOUR *et al.*, 2012; BEZERRA; CARTAXO; DE SANT'ANA, 2003). Porém, sua performance foi tão ruim na modelagem dos compostos clorados e nitrogenados (exceto amônia) e dos gases leves que acabou comprometendo o seu resultado global. A modelagem de hidrocarbonetos também não foi muito boa.

O pior resultado foi obtido com a função de Jhaveri-Youngren (DRMT = 6,21 %) e isso já era esperado. Essa é uma das mais antigas funções de translação volumétrica. Ela é simples e independe da temperatura.

A Figura 5 mostra a correção do volume molar pelas funções de Magoulas-Tassios (MT), Ahlers-Gmehling (AG) e Jhaveri-Youngren (JY). Como pode ser visto, a função de Ahlers-Gmehling obteve o melhor ajuste para o metanol, a água, o ácido metanoico e o formaldeído, mas apenas próximo do final do intervalo de temperaturas ela pode melhorar a predição do volume para o metano. Também é pronunciável a diferença entre as performances das funções de Jhaveri-Youngren e as demais, embora ela ao menos tenha melhorado a predição do volume molar se comparada à atuação da equação PR original, sem translação volumétrica.

3.5.2 – Análise de Consistência

Após cuidadosa avaliação dos modelos na região de líquido saturado, é importante determinar a região de aplicação desses modelos do ponto de vista da consistência termodinâmica. Neste ponto é importante chamar a atenção para a expressão "consistência termodinâmica". Esta expressão é normalmente associada, e não apenas em língua portuguesa, ao atendimento da equação de Gibbs-Duhem (WILSON, 1985). Não é disso que se trata aqui, mas a palavra "consistência" foi empregada por uma questão de coerência, visto que este foi o termo utilizado em várias das referências citadas neste capítulo (BALED *et al.*, 2012; FREY *et al.*, 2007; PFOHL, 1999; SHI; LI, 2016).

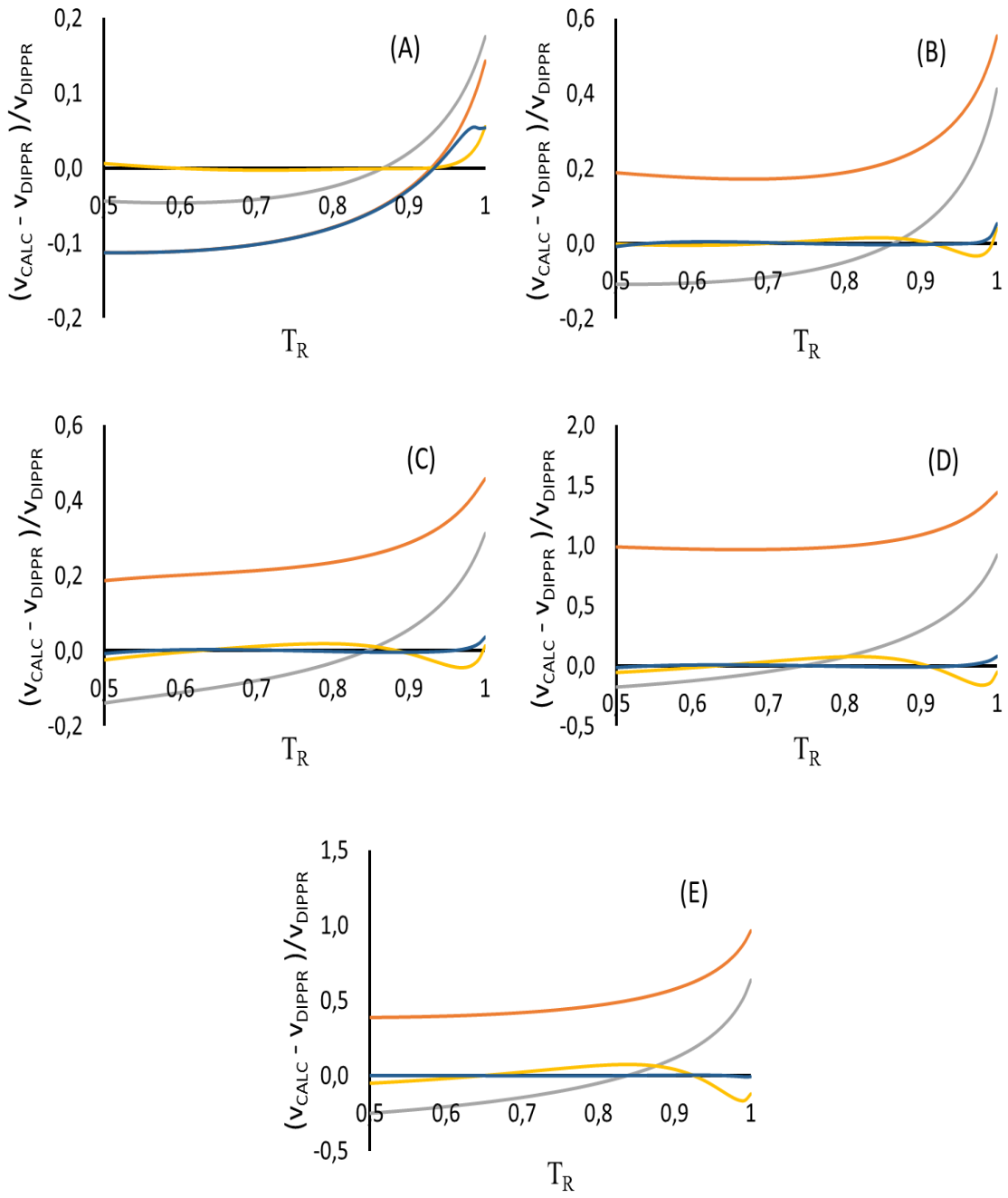

Figura 5. Correções de volume: PR (laranja); MT (amarelo); AG (azul); JY (cinza). A: metano; B: metanol; C: água; D: ác. metanoico; E: formaldeído.

Como dito anteriormente por vários autores, as funções de translação de volume que dependem somente da temperatura tendem a apresentar algumas inconsistências em regiões de elevadas pressões (BALED *et al.*, 2012; FREY *et al.*, 2007). Isso limitaria a utilização desses modelos, impedindo sua aplicação no cálculo de propriedades derivativas, como entalpia, velocidade do som, compressibilidade isotérmica, etc.

A inconsistência observada mais comumente é o cruzamento de isotermas na região de altas pressões (BALED *et al.*, 2012; FREY *et al.*, 2007). Como exemplo, isotermas para o heptano, entre temperaturas reduzidas de 0,70 e 0,95 e pressões reduzidas de até 10, são mostradas na Figura 6.

Como pode ser visto, para quase todas as funções que dependem apenas da temperatura há cruzamento de isotermas. Para algumas funções os cruzamentos aparecem logo acima da pressão crítica do heptano. Entretanto, para outras funções, como as funções de Tsai-Chen e Pellegrini *et al.*, isso só ocorre a pressões reduzidas em torno de seis ou maiores. Naturalmente isso também pode ocorrer com outras substâncias puras e a análise não deve limitar-se apenas ao heptano.

Shi e Li (2016) recentemente apresentaram um critério para determinar se uma equação de estado transladada no volume resultará em cruzamento de isotermas e quais as faixas de temperaturas e pressões nas quais esse fenômeno ocorrerá. Esse critério é mostrado na Equação 56,

$$\frac{\partial[c(T)]}{\partial T} < \frac{RT}{nP_C}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{nP_C} + \frac{ZR}{nP_C}\ ,\forall\ T \in [T_{tp}, nT_C] \quad (56)$$

onde T_{tp} é a temperatura no ponto triplo, Z é o fator de compressibilidade e n é uma constante especificada.

Como demonstrado pelos autores, assumindo uma translação volumétrica dependente da temperatura $c(T)$, nenhuma inconsistência será encontrada no intervalo de temperaturas $[T_{tp}, nT_C]$ e de pressões $(0, nP_C]$ se essa inequação for satisfeita.

Os modelos que apresentaram os menores desvios relativos médios para o heptano, as funções de Magoulas-Tassios e Ahlers-Gmehling, geraram um comportamento inconsistente para pressões logo acima do ponto crítico. E essa inconsistência foi maior para a função de Ahlers-Gmehling. Esse resultado mostra que não é possível basear a escolha de uma função de translação volumétrica apenas na qualidade do ajuste de dados na região de líquido saturado quando se deseja modelar a fase líquida em mais altas pressões.

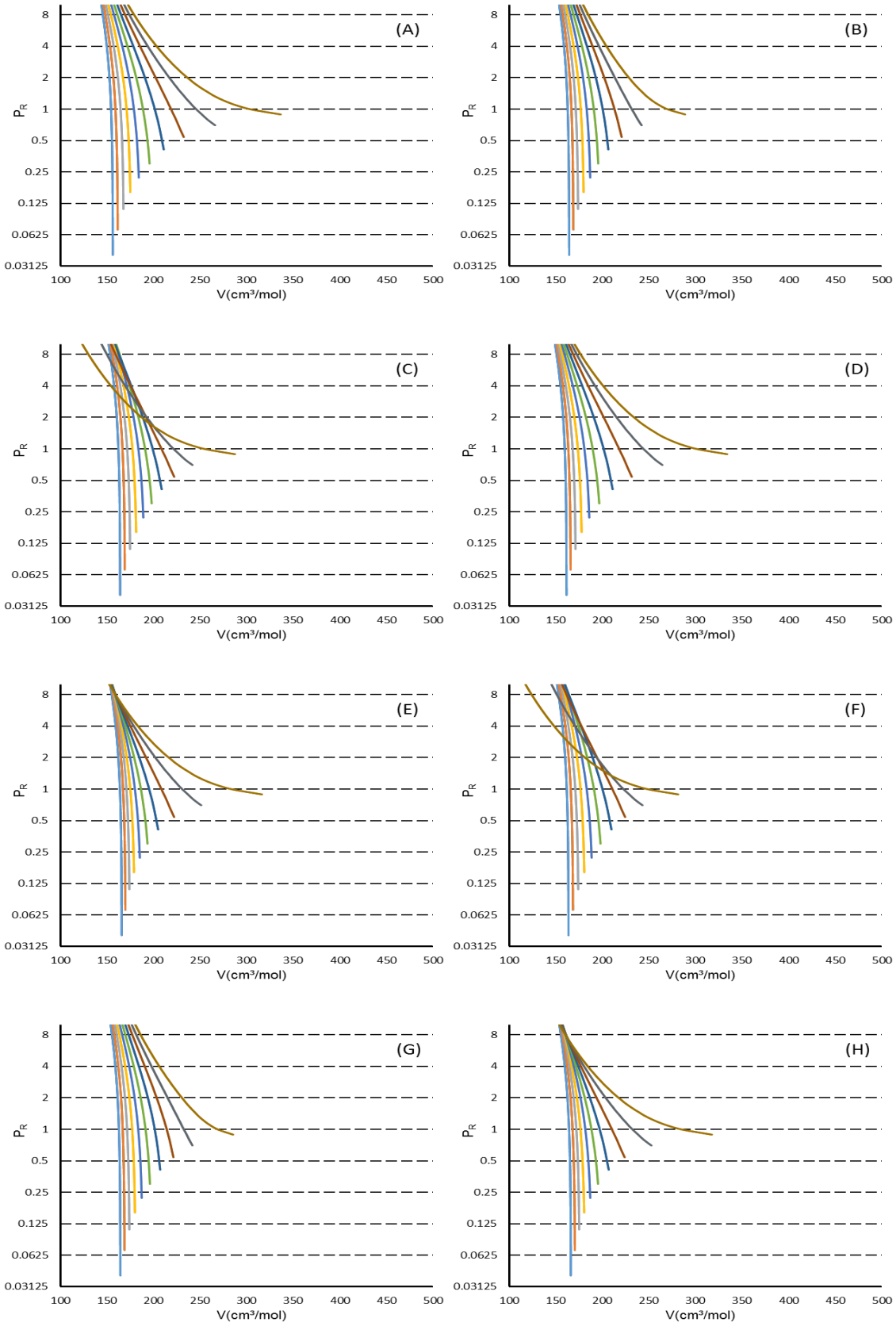

Figura 6. Isotermas de T_R = 0,70 a T_R = 0,95 para o heptano. A: Jhaveri-Youngren; B: Mathias-Naheiri-Oh; C: Magoulas-Tassios; D: Ungerer-Batut; E: Tsai-Chen; F: Ahlers-Gmehling; G: Abudour *et al*.; H: Pellegrini *et al*.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para alcanos, gases leves e água, com a aplicação do critério de consistência para as funções de Magoulas-Tassios e Pellegrini *et al*. Para a primeira, como pode ser visto, para pressões abaixo de $2P_C$ já é possível observar inconsistências em temperaturas próximas à temperatura crítica. A faixa de temperaturas reduzidas onde essas inconsistências ocorrem aumenta quando mais elevadas pressões são aplicadas.

Tabela 7. Aplicação do critério de cruzamento de isotermas para a função de Magoulas-Tassios e comparação com a função de Pellegrini *et al*.

		Temperatura Reduzida*			n Pc**	n Pc Pellegrini *et al*.
		2Pc	5Pc	10Pc		
1	Metano	0,98	0,89	0,84	1,88 Pc	5,33 Pc
2	Etano	0,96	0,89	0,85	1,70 Pc	6,22 Pc
3	Propano	0,96	0,89	0,86	1,67 Pc	6,07 Pc
4	Butano	0,96	0,89	0,85	1,71 Pc	6,15 Pc
5	Pentano	0,96	0,89	0,86	1,70 Pc	6,50 Pc
6	Hexano	0,96	0,89	0,86	1,66 Pc	6,84 Pc
7	Heptano	0,94	0,89	0,86	1,55 Pc	7,24 Pc
8	Octano	0,94	0,90	0,87	1,45 Pc	6,81 Pc
9	Nonano	0,95	0,90	0,87	1,46 Pc	7,07 Pc
10	Decano	0,95	0,90	0,87	1,47 Pc	7,38 Pc
29	Água	0,90	0,84	0,80	1,49 Pc	5,30 Pc
30	Monóxido de carbono	Não	0,93	0,87	3,16 Pc	5,98 Pc
31	Dióxido de carbono	0,96	0,90	0,86	1,71 Pc	3,11 Pc
32	Hidrogênio	Não	0,85	0,78	2,32 Pc	3,43 Pc
33	Sulfeto de Hidrogênio	0,99	0,90	0,86	1,95 Pc	5,76 Pc
34	Monóxido de Nitrogênio	0,92	0,87	0,84	1,42 Pc	3,27 Pc
35	Nitrogênio	0,98	0,90	0,86	1,89 Pc	5,97 Pc
36	Oxigênio	0,99	0,89	0,85	1,94 Pc	5,10 Pc
37	Dióxido de Enxofre	0,96	0,89	0,86	1,68 Pc	5,81 Pc

*Temperatura reduzida mínima a partir da qual o cruzamento de isotermas é observado.
**nPc: pressão máxima abaixo da qual não existe cruzamento de isotermas no diagrama PV no intervalo de temperaturas [T_{MIN}, T_R = 0,99].

A função de Jhaveri-Youngren, que obteve o pior resultado na avaliação global e cujo resultado para o heptano foi também o pior d'entre todos os modelos avaliados, não apresentou cruzamento de isotermas. Isso ocorre porque essa função não depende da temperatura.

Os modelos que são dependentes tanto da temperatura quanto da densidade também não apresentaram comportamento inconsistente nas temperaturas e pressões estudadas. Essa é, de fato, uma das razões pelas quais alguns autores recomendam esse tipo de modelo (ABUDOUR *et al.*, 2012; FREY

et al., 2007). O problema é que, quando estendidos para misturas, a complexidade desses modelos cresce consideravelmente, desfavorecendo sua aplicação.

Os resultados mais interessantes, entretanto, foram obtidos com as funções de Ungerer-Batut e Pellegrini *et al*. Embora sejam funções dependentes apenas da temperatura, a primeira não apresentou inconsistências ao longo de toda a região analisada. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos por Baled *et al*. (2012), que melhoraram e analisaram a consistência termodinâmica da função de Ungerer-Batut. De fato, se o critério de consistência é aplicado, verifica-se que pressões muito elevadas (em torno de $30P_C$ para a maior parte dos alcanos e gases leves) podem ser obtidas sem inconsistência. Essa função foi desenvolvida para a descrição de líquidos a elevadas pressões e na análise dos desvios obtidos na região de líquido saturado ela foi colocada no terceiro nível de qualidade.

Por outro lado, a função de Pellegrini *et al*. foi colocada no segundo nível de qualidade, com um resultado de DRMT de 1,67 %, que parece muito bom para muitas aplicações industriais. Se o critério de consistência é aplicado a essa função, é observado um grande aumento na faixa de pressões de aplicação, em comparação com a função de Magoulas-Tassios. De fato, para alguns compostos de interesse para a indústria de petróleo e gás, por exemplo, pressões de até 200 bar ou maiores podem ser atingidas sem problema algum. Esses resultados também são mostrados na Tabela 7.

Recentemente, Privat *et al*. (2016) também mostraram que o equilíbrio de fases e as propriedades de mistura são preservados com a adoção de regras de mistura lineares para o parâmetro de translação volumétrica dependente da temperatura. Esses resultados indicam que o aumento de complexidade relacionado ao uso de funções dependentes da densidade pode não ser necessário para se fazer um bom ajuste do volume molar, como defendido por outros autores (ABUDOUR *et al.*, 2012; FREY *et al.*, 2007).

É importante frisar que a estimação de parâmetros foi baseada exclusivamente em dados de volume de líquido saturado, sem considerar a região monofásica. Acredita-se que inconsistências podem ser evitadas, mas a boa predição de volumes de líquido saturado possivelmente implicará em desvios sistemáticos em temperaturas mais elevadas. Desse modo, a adoção do conjunto

de parâmetros gerado neste trabalho não é recomendada, sem avaliação prévia, em tais condições.

3.6 – Funções de Co-Volume

Para se avaliar o potencial de funções de co-volume dependentes da temperatura em comparação com as funções de translação de volume, três modelos de co-volume foram selecionados da literatura e são mostrados na Tabela 6. Esse tipo de modelo é mais escasso que modelos de translação. De acordo com alguns autores, uma dependência complexa na temperatura ou na densidade seria necessária para se atingir bons resultados para propriedades derivativas, o que desfavorece a sua aplicação (GREGOROWICZ; O'CONNELL; PETERS, 1996).

Essas três funções foram especificamente escolhidas porque são simples e suficientes para a análise proposta. Nas equações apresentadas na Tabela 6, b_C é dado pela Equação 4 e corresponde ao valor do co-volume no ponto crítico. Comentários específicos sobre essas funções também podem ser encontrados no Apêndice A2.

3.7 – Estimação de Parâmetros para as Funções de Co-Volume

O parâmetro $B1$ foi estimado para cada função mostrada na Tabela 6, com o mesmo algoritmo *Quasi*-Newton e a mesma função objetivo usados nas seções anteriores. Os dados pseudo-experimentais foram obtidos no DIPPR® (ROWLEY *et al.*, 2014).

O caso base consiste na equação PR-AAT. Em um primeiro momento, os parâmetros da função alfa foram mantidos constantes e iguais aos da Tabela 5. Para esse modelo, aplicado às 56 substâncias analisadas, o desvio relativo médio total para a pressão de vapor (DRMT-P) foi de 0,49 %. O desvio relativo médio total para a densidade molar (DRMT-D) foi de 8,22 %. Os resultados da nova estimação são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados da estimação do parâmetro de co-volume.

		Trebble-Bishnoi			Amorim *et al.*			Haghtalab		
		%DRM-P	%DRM-D	B1	%DRM-P	%DRM-D	B1	%DRM-P	%DRM-D	B1
1	Metano	27,95	3,48	-0,78339	28,03	2,17	0,18444	27,58	2,22	0,20799
2	Etano	20,91	3,01	-0,55587	21,20	2,22	0,13291	20,91	2,23	0,14933
3	Propano	16,12	2,89	-0,42628	16,24	2,44	0,10139	16,03	2,45	0,11359
4	Butano	12,56	2,81	-0,32755	12,39	2,60	0,07639	12,23	2,62	0,08529
5	Pentano	6,91	2,73	-0,17591	6,25	2,78	0,03751	6,06	2,81	0,04093
6	Hexano	1,39	2,99	-0,03501	0,90	3,12	-0,00029	1,03	3,14	-0,00171
7	Heptano	3,59	3,16	0,08603	5,17	3,15	-0,03029	5,37	3,15	-0,03521
8	Octano	8,69	3,78	0,23131	10,78	3,36	-0,06962	10,91	3,32	-0,07824
9	Nonano	11,35	4,17	0,31490	14,25	3,44	-0,09197	14,45	3,39	-0,10315
10	Decano	14,76	4,62	0,40693	17,97	3,55	-0,11758	18,16	3,48	-0,13096
11	Etino (acetileno)	4,75	2,93	-0,35877	3,72	3,49	0,04489	3,61	3,54	0,04721
12	Eteno (etileno)	20,42	2,97	-0,55731	20,69	2,19	0,13291	20,40	2,20	0,14931
13	Propeno (propileno)	15,91	2,70	-0,43465	16,00	2,24	0,10300	15,83	2,26	0,11567
14	1-Buteno	12,10	2,60	-0,33189	11,92	2,42	0,07721	11,69	2,46	0,08574
15	trans-2-Buteno	11,46	2,69	-0,30431	11,36	2,46	0,07140	11,23	2,48	0,07982
16	cis-2-Buteno	8,18	2,85	-0,22340	7,38	2,93	0,04791	7,20	2,98	0,05268
17	2-Metil-propano (isobutano)	15,99	2,84	-0,40928	15,65	2,59	0,09517	15,41	2,64	0,10633
18	Benzeno	7,34	2,60	-0,18240	6,69	2,65	0,03897	6,55	2,68	0,04290
19	Ciclohexano	12,63	2,72	-0,35884	12,37	2,54	0,08202	12,17	2,58	0,09130
20	Tolueno	0,23	3,06	0,00041	1,50	3,16	-0,00868	1,73	3,18	-0,01140
21	Estireno	6,79	3,23	0,18542	8,40	2,94	-0,05563	8,50	2,91	-0,06251
22	Etilbenzeno	2,94	3,10	0,07195	4,39	3,12	-0,02717	4,46	3,11	-0,03081
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	2,23	3,23	0,05548	4,01	3,27	-0,02429	4,09	3,26	-0,02772
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	6,22	3,96	0,17206	8,45	3,65	-0,05588	8,69	3,62	-0,06392
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	7,07	3,90	0,19407	9,55	3,50	-0,06164	9,71	3,45	-0,06960
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isooctano)	8,90	2,87	-0,21932	8,41	2,81	0,04926	8,19	2,84	0,05411
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	2,59	2,78	0,06306	3,93	2,80	-0,02312	3,98	2,80	-0,02617
28	Naftaleno	5,09	3,54	0,13041	6,68	3,37	-0,04407	6,82	3,35	-0,05037
29	Água	30,03	13,43	1,14777	40,61	9,10	-0,36457	41,16	8,75	-0,39527
30	Monóxido de carbono	30,07	3,63	-0,88948	30,37	1,91	0,20404	29,99	1,90	0,23039
31	Dióxido de carbono	3,50	3,05	-0,56145	2,56	3,70	0,04726	2,46	3,73	0,04816
32	Hidrogênio	45,63	6,03	-1,53510	45,22	1,83	0,34538	44,35	2,42	0,39378
33	Sulfeto de hidrogênio	20,69	3,02	-0,56542	20,83	2,29	0,13358	20,54	2,31	0,15001
34	Monóxido de nitrogênio	11,60	4,16	-0,57917	9,07	4,95	0,07927	8,80	5,02	0,08426
35	Nitrogênio	31,58	3,86	-0,84373	31,97	2,04	0,20136	31,46	1,98	0,22773
36	Oxigênio	29,53	3,62	-0,80130	29,73	2,11	0,19000	29,30	2,11	0,21480
37	Dióxido de enxofre	1,62	2,93	-0,03711	0,75	3,03	0,00154	0,66	3,07	-0,00051
38	Metanol	31,05	11,89	1,07186	41,03	8,18	-0,33325	41,59	7,89	-0,36274
39	Etanol	17,95	7,52	0,48262	24,11	6,08	-0,15342	24,52	5,95	-0,17129
40	1-Propanol	7,43	5,23	0,14505	11,20	5,04	-0,05685	11,55	5,01	-0,06554
41	1-Butanol	1,59	4,06	0,04365	3,97	4,16	-0,02528	4,28	4,17	-0,03022
42	Ác. metanoico (ác. fórmico)	48,47	35,85	3,05027	68,84	23,32	-1,13798	68,35	23,59	-1,10533
43	Ác. etanoico (ác. acético)	36,51	15,67	1,53624	49,46	10,01	-0,48884	50,01	9,65	-0,52141
44	Formaldeído	37,93	22,49	1,85928	52,99	15,24	-0,62264	53,42	14,88	-0,65215
45	Acetaldeído	28,75	12,13	1,11743	38,31	7,92	-0,34517	38,81	7,59	-0,37478
46	Dimetil-éter	12,42	2,73	-0,31085	12,40	2,49	0,07319	12,25	2,50	0,08168
47	Propanona (acetona)	24,09	9,03	0,83801	31,29	6,00	-0,25206	31,71	5,75	-0,27679
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	9,46	4,42	0,25098	11,79	3,79	-0,07793	11,97	3,74	-0,08798
49	Butanona (metil-etil-cetona)	17,38	5,71	0,54214	21,71	3,94	-0,15723	21,95	3,81	-0,17419
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	10,37	4,53	0,29081	13,08	3,77	-0,08788	13,30	3,71	-0,09904
51	Dietil-éter	1,66	2,94	-0,04971	0,32	3,11	0,00279	0,28	3,12	0,00216
52	Tetraclorometano	10,88	2,67	-0,28560	10,54	2,58	0,06533	10,31	2,62	0,07222
53	Triclorometano	19,07	2,98	-0,45711	19,50	2,28	0,11160	19,30	2,25	0,12567
54	Metanamina (metil-amina)	7,00	4,26	0,20392	9,80	3,70	-0,06680	10,00	3,64	-0,07566
55	Etanamina (etil-amina)	0,60	2,44	-0,00401	0,48	2,49	-0,00471	0,58	2,49	-0,00596
56	Amônia	22,56	8,70	0,79581	29,32	5,79	-0,23878	29,70	5,55	-0,26250
	DRMT (%)	**14,72**	**5,31**		**17,06**	**4,14**		**17,06**	**4,11**	

Como pode ser visto, todas as funções de co-volume contribuíram para a melhora do cálculo de volume molar, embora às custas de uma piora acentuada no cálculo de pressão de vapor. Os melhores resultados globais para a densidade molar foram obtidos com as funções de Haghtalab (DRMT-D = 4,11 %) e Amorim *et al*. (DRMT-D = 4,14 %). A proximidade entre os resultados obtidos por essas duas funções é justificada pela semelhança em seu formato. Entretanto, a função de Amorim *et al*. previne a obtenção de valores negativos para o co-volume em qualquer temperatura, evitando futuras inconsistências. Por causa disso, essa função foi a escolhida para as próximas etapas deste trabalho.

É importante salientar que essa função pode implicar em um valor nulo do co-volume em certa temperatura e então se tornar uma função crescente. Isso ocorrerá, na maior parte dos casos, em temperaturas fora da região de interesse, mas é importante que o usuário esteja ciente das implicações quando fizer uso deste modelo.

Dessa primeira análise pode-se concluir que, se há interesse na estimação de parâmetros de uma função de co-volume, os parâmetros da função alfa devem ser estimados simultaneamente, porque ambas as funções interferem no cálculo do volume molar e da pressão de vapor. Essas funções poderiam ser combinadas também com uma função de translação volumétrica. Entretanto, como as funções de translação não interferem no cálculo de equilíbrio de substâncias puras, não faz sentido estimar parâmetros para essa função junto com os parâmetros da função alfa e do co-volume. Ao invés disso, seria mais conveniente estimar estes parâmetros em um estágio posterior, pois um número grande de parâmetros torna mais difícil a obtenção do ajuste ótimo dos dados e pode levar à degenerescência dos valores dos parâmetros (SANTOS *et al.*, 2015).

3.8 – Estimação Simultânea de Parâmetros para Co-Volume e Função Alfa

Para a estimação simultânea dos parâmetros da função alfa e do co-volume foi utilizado um algoritmo de otimização por enxame de partículas (PSO, *Particle Swarm Optimization*). O método PSO foi primeiramente apresentado por Eberhart e Kennedy (1995) e é baseado no comportamento migratório de animais que

vivem em bandos, como pássaros. O elevado custo computacional associado ao método PSO justifica a opção por não utiliza-lo em outras partes deste trabalho.

A inicialização do PSO é feita com a definição do número de “animais” (partículas) e suas posições dentro do espaço de busca dos parâmetros. Cada indivíduo do grupo recorda a sua melhor posição (melhor solução para a função objetivo) já encontrada por si mesmo e pelo grupo (enxame). A movimentação de cada indivíduo no espaço de busca é feita através da troca de informação com outros indivíduos. Matematicamente, esse comportamento é descrito pelas Equações 57 e 58.

$$v_i^{(k+1)} = wv_i^k + \gamma_1 r_1 \left(s_{i,k}^{ind} - s_i^k\right) + \gamma_2 r_2 \left(s_k^{glo} - s_i^k\right) \quad (57)$$

$$s_i^k = s_i^k + v_i^{(k+1)} \quad (58)$$

Nessas equações, v_i^k é a pseudo-velocidade da partícula i na iteração k e na posição s_i^k. $s_{i,k}^{ind}$ e s_k^{glo} são as melhores posições já ocupadas pela partícula i e pelo enxame inteiro, respectivamente. r_1 e r_2 são dois números aleatórios entre zero e um, que variam ao longo do processo e tem a função de garantir a exploração da região de busca. w, γ_1 e γ_2 são os chamados parâmetros de busca (parâmetro de inércia, parâmetro cognitivo e parâmetro social, respectivamente) e o correto balanceamento entre eles é fundamental para o sucesso do procedimento de estimação (DAS *et al.*, 2006).

Para $w = 1$, o movimento das partículas é intenso, crescendo o caráter exploratório sobre a região de busca, enquanto para $w = 0$ a velocidade das partículas é menor, o que favorece a convergência. Por causa disso, é interessante que o valor de w varie ao longo do procedimento, inicializando com um valor próximo à unidade e terminando com um valor mais baixo.

Os valores mínimos encontrados para a função objetivo no método PSO foram usados como entradas para o algoritmo *Quasi*-Newton (QN). O elevado caráter exploratório do PSO, aliado à robustez determinística do QN, favorece a obtenção de mínimo global. A adoção dessa abordagem nesse estágio se justifica pela estimação de parâmetros para duas funções diferentes dentro do mesmo modelo. Ainda que essas funções apresentem significados físicos distintos, não

se pode afirmar com certeza que não haverá correlação entre seus parâmetros, o que poderia dificultar a identificação do mínimo global.

A função objetivo utilizada, para ambos os métodos PSO e QN, é dada pela Equação 59. Foi concedido o mesmo peso para os cálculos de pressão de vapor e densidade molar.

$$F = \sum_{i=1}^{100} \left(\frac{\left| P_{DIPPR,i} - P_{CAL,i} \right|}{P_{DIPPR,i}} + \frac{\left| \rho_{DIPPR,i} - \rho_{CAL,i} \right|}{\rho_{DIPPR,i}} \right) \quad (59)$$

Nessa equação, $P_{DIPPR,i}$ e $P_{CAL,i}$ são a pressão de vapor pseudo-experimental e calculada, respectivamente, na temperatura reduzida i, enquanto $\rho_{DIPPR,i}$ e $\rho_{CAL,i}$ são a densidade molar pseudo-experimental e calculada. Todos os dados pseudo-experimentais foram obtidos das correlações do DIPPR® (ROWLEY *et al.*, 2014).

A acurácia do método PSO é inteiramente dependente da escolha de seus parâmetros de busca, do número de partículas e do número de iterações utilizados (PRATA *et al.*, 2009). O PSO foi configurado com o parâmetro w variando a uma taxa constante de 0,9 a 0,5 e os parâmetros γ_1 e γ_2 foram definidos iguais a 2,5. Para cada substância, 100 partículas e 100 iterações foram utilizadas, gerando um total de 10.000 pontos calculados. Esses valores foram obtidos com base em testes preliminares de performance. Os resultados podem ser vistos na Tabela 9.

Em termos globais, como pode ser visto na tabela, o ajuste do co-volume como função da temperatura ainda foi capaz de melhorar a predição da densidade molar pela equação de Peng-Robinson. Além disso, o ajuste do parâmetro de co-volume simultaneamente aos parâmetros da função alfa foi capaz de gerar uma melhora quase tão grande na predição da densidade molar quanto o ajuste deste parâmetro sozinho e às custas de uma pequena piora da predição da pressão de vapor. Isso indica que a metodologia adotada neste trabalho é adequada.

Tabela 9. Resultados da estimação simultânea de parâmetros para a função de co-volume (Amorim *et al.*) e função alfa.

		%DRM-P	%DRM-D	AAT1	AAT2	AAT3	B1
1	Metano	2,81	1,78	0,16417	0,70690	0,27160	0,25458
2	Etano	3,21	1,99	0,24277	0,80043	0,27286	0,18066
3	Propano	0,44	5,56	0,53120	0,99911	0,06650	0,00000
4	Butano	2,35	2,09	0,32200	0,79300	0,25075	0,10426
5	Pentano	0,14	3,70	0,61593	0,96228	0,08320	0,00000
6	Hexano	0,87	3,12	0,71923	0,98457	0,07047	0,00000
7	Heptano	0,41	3,56	0,78347	0,98189	0,06861	0,00000
8	Octano	0,58	5,24	0,90284	1,01050	0,04798	0,00000
9	Nonano	1,27	3,43	0,72006	0,92779	0,08772	-0,10605
10	Decano	2,53	3,91	0,94483	0,95306	0,00075	-0,09934
11	Etino (acetileno)	0,36	3,24	0,37787	0,85868	0,20020	0,06489
12	Eteno (etileno)	2,42	1,96	0,25397	0,81599	0,25189	0,17948
13	Propeno (propileno)	2,31	1,97	0,24801	0,79485	0,27848	0,13855
14	1-Buteno	0,73	4,63	0,39117	0,93414	0,17176	0,00000
15	trans-2-Buteno	0,35	4,50	0,55922	0,93798	0,08002	0,00000
16	cis-2-Buteno	1,61	2,49	0,41114	0,87273	0,18215	0,06603
17	2-Metil-propano (isobutano)	0,04	5,40	0,50271	0,94940	0,09470	0,00000
18	Benzeno	0,49	2,54	0,47971	0,92330	0,15743	0,05269
19	Ciclohexano	2,82	2,45	0,60862	0,96146	0,10324	0,10314
20	Tolueno	0,22	3,06	0,66967	0,98639	0,07095	0,00000
21	Estireno	1,21	2,83	0,52375	0,88941	0,12511	-0,05832
22	Etilbenzeno	0,56	2,91	0,57927	0,91803	0,11692	-0,02577
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	0,21	3,40	0,69203	0,96658	0,08562	0,00000
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	0,40	4,97	0,81193	1,00114	0,03882	0,00000
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	0,51	3,53	0,60320	0,92124	0,09301	-0,06630
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isooctano)	0,29	4,07	0,72214	0,98445	0,07042	0,00000
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	0,40	2,75	0,70759	0,96761	0,08137	-0,01652
28	Naftaleno	0,71	4,29	0,72014	0,98453	0,07046	0,00000
29	Água	4,31	10,39	-2,13400	2,13777	0,67494	-0,46225
30	Monóxido de carbono	1,25	2,20	0,56687	0,98757	0,11956	0,31417
31	Dióxido de carbono	0,22	3,47	-1,03196	1,94911	0,79786	0,08760
32	Hidrogênio	2,44	2,09	-1,06525	1,99996	0,53976	0,51543
33	Sulfeto de hidrogênio	2,02	2,28	0,65205	1,02322	0,05299	0,18544
34	Monóxido de nitrogênio	0,11	6,18	1,07035	0,99770	0,07910	0,00000
35	Nitrogênio	3,45	1,96	-1,26426	1,99999	0,73348	0,27720
36	Oxigênio	2,49	2,70	0,84797	1,10536	-0,06573	0,23761
37	Dióxido de enxofre	0,67	3,06	0,68707	1,06233	0,07978	0,00000
38	Metanol	1,91	9,08	1,05453	0,95911	-0,20221	-0,37344
39	Etanol	1,99	6,47	1,04074	0,96527	-0,00321	-0,17106
40	1-Propanol	1,47	5,87	1,27482	1,07216	0,04306	0,00000
41	1-Butanol	1,51	4,07	1,01078	1,04625	0,16059	0,00000
42	Ác. metanoico (ác. fórmico)	12,43	26,38	1,04081	1,03511	-1,00123	-1,25578
43	Ác. etanoico (ác. acético)	3,20	11,30	0,34127	0,61445	-0,02563	-0,54696
44	Formaldeído	1,31	17,40	-0,93932	2,00003	0,19520	-0,68071
45	Acetaldeído	2,02	8,91	0,18065	0,62072	0,08621	-0,38749
46	Dimetil-éter	0,70	4,57	0,58558	0,98889	0,06960	0,00000
47	Propanona (acetona)	2,27	6,52	0,36250	0,78334	0,06632	-0,29506
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	1,10	5,93	0,75918	0,98293	0,06948	0,00000
49	Butanona (metil-etil-cetona)	2,20	4,30	0,57428	0,91664	0,02990	-0,18687
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	1,56	3,75	0,44848	0,82224	0,18539	-0,09913
51	Dietil-éter	0,33	3,16	0,59934	0,95201	0,11799	0,00000
52	Tetraclorometano	1,17	2,43	0,42408	0,89220	0,18963	0,08556
53	Triclorometano	0,61	2,21	0,64261	0,96252	0,12449	0,14483
54	Metanamina (metil-amina)	1,87	3,75	0,41811	0,90169	0,17255	-0,07752
55	Etanamina (etil-amina)	0,47	2,44	0,67193	1,00899	0,09968	0,00000
56	Amônia	4,08	6,20	-2,01572	2,05561	0,73821	-0,28167
	DRMT (%)	**1,60**	**4,72**				

Apesar disso, é interessante observar que para 27 % das substâncias o valor mínimo da função objetivo foi atingido mantendo-se o parâmetro *B1* igual a zero (ou menor que 10^{-5}). Isto é, para essas substâncias, a utilização de uma função dependente da temperatura para o co-volume não foi nem ao menos interessante. As razões pelas quais esses valores nulos aparecem na Tabela 9 e não na Tabela 8 são a inclusão dos parâmetros da função alfa no processo de otimização e a presença da pressão de vapor na função objetivo. Isso é um forte indicativo de correlação entre os parâmetros da função alfa e da função de co-volume. Infelizmente, não foi possível identificar nenhuma relação entre a ausência de dependência com a temperatura do co-volume e o tipo químico ou qualquer propriedade das substâncias, mas isso colabora com a hipótese de correlação entre os parâmetros.

Comparando esses resultados com os obtidos pelas funções de translação volumétrica, é possível concluir que a utilização de funções de co-volume dependentes da temperatura não é vantajosa. Além de comprometerem o cálculo de pressão de vapor, que é talvez a mais importante propriedade quando se trata de cálculos de equilíbrio líquido-vapor, os resultados obtidos para as funções de translação foram significativamente melhores que os resultados obtidos para estas funções.

O número de parâmetros é uma questão importante, porque, enquanto mais parâmetros proporcionam flexibilidade e podem levar a melhores resultados, uma função com menos parâmetros é mais fácil e segura de se manusear. Quanto maior o número de parâmetros, mais favorável será a obtenção de mínimos locais no processo de estimação, uma vez que diferentes combinações entre os parâmetros poderiam levar a resultados igualmente bons para a função objetivo.

Para demonstrar a dificuldade relacionada à estimação simultânea de parâmetros de função alfa e co-volume, a evolução do enxame de partículas para o CO_2 pode ser vista nas Figuras 7 e 8.

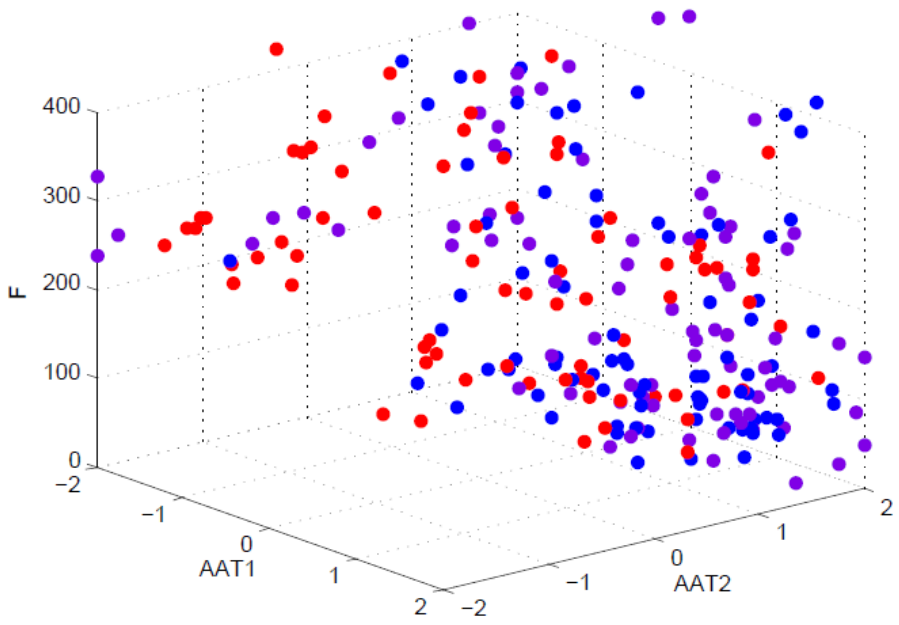

Figura 7. Evolução dos parâmetros *AAT1* e *AAT2* no PSO. Iterações 1 (vermelho), 50 (roxo), 100 (azul).

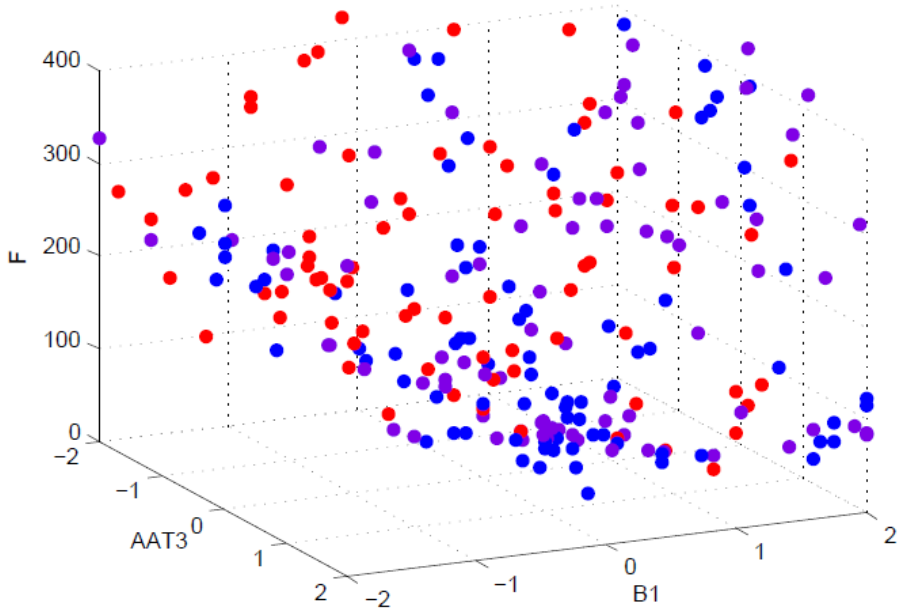

Figura 8. Evolução dos parâmetros *AAT3* e *B1* no PSO. Iterações 1 (vermelho), 50 (roxo), 100 (azul).

É possível notar como a função objetivo tende a menores valores ao longo do processo. Entretanto, enquanto entre os parâmetros *AAT1* e *AAT2* da função alfa a convergência para uma região bem específica do diagrama pode ser observada, isso não ocorre entre os parâmetros *AAT3* e *B1*. Como este é um método estocástico, os resultados mostrados nas figuras não podem ser tidos como representativos de todos os casos, mas servem para exemplificar uma questão importante.

Um fator que pode ajudar na constatação da dispersão das partículas no método PSO é o coeficiente de correlação entre os parâmetros. Ao longo do processo de otimização *Quasi*-Newton, é possível monitorar a evolução da distância entre os valores de dois parâmetros, por exemplo *X* e *Y*, na iteração i e o valor médio obtido para ambos até então (i.e., o desvio padrão). A partir do desvio padrão, é fácil obter a variância (var) e a co-variância (cov) entre os parâmetros e o coeficiente de correlação de Person (CC_P) pode ser calculado pela Equação 60 (SWINSCOW, 1997).

$$CC_P = \frac{\sum_i (X_i - \bar{X})\,(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{[\sum_i (X_i - \bar{X})^2]\,[\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2]}} = \frac{cov(X,Y)}{\sqrt{var(X)\,var(Y)}} \qquad (60)$$

Ainda para o CO_2, a matriz dos coeficientes de correlação entre os parâmetros obtida ao longo do procedimento *Quasi*-Newton pode ser vista na Tabela 10. Os parâmetros mais fortemente correlacionados (i.e., aqueles para os quais o coeficiente de correlação mais se aproxima da unidade) são os parâmetros *AAT1* e *AAT2*. Por outro lado, os parâmetros menos correlacionados são *AAT3* e *B1* (ou, igualmente, *AAT1* e *B1*).

Tabela 10. Matriz dos coeficientes de correlação entre os parâmetros da função alfa e do co-volume para o CO_2.

	AAT1	AAT2	AAT3	B1
AAT1	1,000	0,844	-0,771	0,253
AAT2	0,844	1,000	-0,383	0,379
AAT3	-0,771	-0,383	1,000	0,253
B1	0,253	0,379	0,253	1,000

Esse resultado é consistente com o comportamento observado nas Figuras 7 e 8. A maior correlação entre os parâmetros pode estar relacionada à proximidade de um ponto de mínimo (menor dispersão entre as partículas), o que por sua vez indica que o PSO foi eficiente em sua busca. Se as partículas se apresentam muito dispersas no final da operação do PSO, o QN terá mais dificuldade de encontrar o ponto ótimo. Para evitar esse problema, talvez um número maior de iterações fosse necessário, o que demandaria maior tempo computacional.

Uma regra heurística pode ser usada para interpretação dos coeficientes de correlação (HINKLE; WIERSMA; JURS, 2003). A correlação entre os parâmetros da função alfa pode ser considerada moderada ou alta (exceto entre os parâmetros *AAT2* e *AAT3*), enquanto a correlação entre esses parâmetros e o parâmetro do co-volume é sempre baixa ou negligenciável. Portanto, a ocorrência de mínimos locais já pode ser esperada na própria estimação de parâmetros para a função alfa. Além disso, é importante deixar claro que o coeficiente de correlação é um indicativo de correlação linear entre os parâmetros (SCHWAAB; PINTO, 2007). Por exemplo, um aumento em um parâmetro leva a um aumento ou a uma redução proporcional no valor do outro parâmetro. Ele não indica correlação não-linear, o que muito provavelmente deve ocorrer entre os parâmetros da função alfa e do co-volume.

Em resumo, o que as figuras e os coeficientes de correlação indicam é que talvez os valores obtidos para o parâmetro *B1* na estimação simultânea não sejam tão significativos, de modo que a função alfa prepondere no ajuste das propriedades avaliadas.

3.9 – Conclusões Obtidas no Ajuste das Funções de Translação de Volume e de Co-Volume

Neste capítulo, foram estimados parâmetros para oito diferentes funções de translação de volume e três diferentes funções de co-volume, aplicadas na equação de estado cúbica de Peng-Robinson. As funções foram comparadas na predição de densidade molar de líquido saturado para 56 substâncias, de diversos tipos químicos.

Foi possível identificar um padrão, comum a todos os compostos, relacionado à distribuição dos desvios volumétricos ao longo da faixa de temperaturas estudada. Foi também possível identificar as tendências com relação aos formatos de funções de translação volumétrica, de modo a favorecer a realização de estudos mais amplos sobre o tema, bem como a proposição de novos modelos.

Entre os modelos avaliados, as funções de translação de Magoulas-Tassios e Abudour *et al*. apresentaram os melhores resultados para a região de líquido saturado. Entretanto, uma posterior análise de consistência mostrou o cruzamento de isotermas em pressões logo acima do ponto crítico no caso da função de Magoulas-Tassios. A função de Abudour *et al*. não apresentou inconsistências ao longo de toda a região analisada, por se tratar de uma função dependente da densidade. Porém, esse tipo de modelo acaba sendo desfavorecido devido à complexidade envolvida em sua implementação.

A análise de consistência de todas as funções de translação volumétrica mostrou que não é possível basear a escolha da função apenas na qualidade do ajuste na região de líquido saturado quando se deseja modelar a fase líquida em mais altas pressões. Entretanto, as largas faixas de temperatura e pressão nas quais a função de translação de volume de Pellegrini *et al*. apresentou consistência indicam que é possível aliar eficiência na correção do volume molar com consistência termodinâmica sem a aplicação de modelos mais complexos.

Com base na análise das três funções de co-volume e das oito funções de translação volumétrica foi concluído que, entre as opções testadas, a maneira mais simples e eficiente de se melhorar a predição volumétrica para substâncias puras pela EdE cúbica de Peng-Robinson é a utilização de funções de translação volumétrica dependentes da temperatura. A vantagem dessas funções está não apenas nos melhores resultados apresentados, mas também no fato de que tais funções não interferem no cálculo de pressão de vapor e, consequentemente, no equilíbrio líquido-vapor. Por causa disso, a estimação de parâmetros para essas funções pode ser feita em um estágio subsequente, após o ajuste da função alfa, evitando problemas relacionados à otimização multiparamétrica.

Os resultados obtidos nesta etapa foram publicados na revista *Fluid Phase Equilibria,* v. 435, p. 73-87, 2017.

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS VARIADOS

Uma vez ajustada a equação de estado para a descrição do equilíbrio de fases de substâncias puras, o modelo pode agora ser estendido ao cálculo de misturas com a esperança de que a minimização dos erros associados à descrição desses compostos acarrete uma redução nos desvios relativos à modelagem dos sistemas multicomponentes e que as alternativas testadas a partir de então possam ser avaliadas em pleno potencial. Neste capítulo, o modelo proposto é avaliado com relação à descrição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários. Esse tipo de sistema, simples, é interessante para que se possa avaliar a capacidade máxima da metodologia, quando os parâmetros de interação binária são reestimados para cada sistema.

4.1 – Modelos EdE/G^E

Tradicionalmente, devido às dificuldades que as equações de estado tem de lidar com a não-idealidade dos sistemas, presente sobretudo na fase líquida, sua aplicação em sistemas mais complexos pode ficar restrita à fase gasosa. Nesses casos, a fase líquida é modelada a partir do cálculo de coeficientes de atividade, obtidos com modelos de energia livre de Gibbs em excesso, como UNIQUAC, UNIFAC ou NRTL, por exemplo. A essa abordagem dá-se o nome de $\gamma - \phi$ (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Entretanto, também é possível incorporar modelos de energia livre de Gibbs em excesso dentro das equações de estado cúbicas de modo que a modelagem do equilíbrio líquido-vapor seja feita através do cômputo do coeficiente de fugacidade para ambas as fases, em uma abordagem dita $\phi - \phi$. A vantagem está em se levar em consideração a capacidade que os modelos de G^E tem de lidar com a não idealidade da fase líquida mas, ao mesmo tempo, proporcionar o mesmo tratamento à fase gasosa, de modo que, em teoria, o modelo possa ser aplicado em maiores faixas de temperatura e pressão, onde as diferenças de propriedades entre as fases se tornam cada vez mais tênues (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). Como consequência, esse tipo de modelo

poderia ser aplicado na descrição de regiões críticas e na geração de envelopes de fases completos.

A ideia de se combinar estas duas classes de modelos, gerando os chamados modelos EdE/G^E, foi apresentada por Vidal (1978) e foi consolidada no trabalho de Huron e Vidal (1979). Neste procedimento, o parâmetro energético da equação de estado cúbica é calculado para a mistura a partir do cálculo de G^E à pressão infinita, onde o volume molar é igual ao co-volume tanto para a mistura quanto para as espécies puras antes da mistura. Por essa razão, costuma-se chamar este método de regra de mistura de Huron-Vidal, ainda que se aplique apenas ao parâmetro energético. Esse procedimento foi seguido por vários outros autores, dentre os quais destaca-se também a regra de mistura de Wong-Sandler (1992).

A desvantagem deste procedimento está no fato de que os modelos de composição local usados para cálculo de G^E são normalmente aplicados a sistemas a baixa pressão, de modo que a grande quantidade de parâmetros tabelados para esses modelos se restringe a essa região. Como a regra de mistura baseia-se no limite à pressão infinita, o erro associado à aplicação direta desses parâmetros pode ser grande, de modo que eles precisem ser reavaliados. Uma abordagem distinta foi proposta por Mollerup (1986). Ao invés de basear o seu procedimento no limite de pressão infinita, o autor propôs que a mistura ocorresse no limite de pressão igual a zero. Este limite é mais razoável para a incorporação de modelos de composição local e, assim como a proposta de Huron e Vidal, também foi repetida por vários autores (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Uma outra regra de mistura que baseia-se no limite de pressão zero proposto por Mollerup (1986) é a metodologia proposta por Heidemann e Kokal (1990). Segundo Pessoa (1992), tal procedimento favorece a implementação computacional e torna bastante simples a derivação das propriedades da equação de estado cúbica combinada com um modelo de G^E.

4.2 – Proposta de Modelo

Nesta seção, serão detalhadas as equações que comporão o modelo termodinâmico proposto para a modelagem do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, doravante chamado PR-UNIQUAC. A proposta é acoplar a equação de estado cúbica de Peng-Robinson ao modelo UNIQUAC para correção da não-idealidade presente principalmente na fase líquida. Isso será feito através da regra de mistura de Heidemann-Kokal (1990), descrita a seguir.

4.2.1 – Regra de Mistura de Heidemann-Kokal

O algoritmo para cálculo do coeficiente de fugacidade implementado neste trabalho consiste nas seguintes etapas:

- Receber dados de temperatura, pressão e a composição da fase.
- Receber os valores calculados para γ_i pelo método UNIQUAC.
- Receber os valores calculados para os parâmetros energético e co-volume das espécies puras.
- Calcular:

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (61)$$

- Calcular:

$$\alpha_{lim} = 1.15\left[(2 + C_1 + C_2) + 2\sqrt{(C_1 + 1)(C_2 + 1)}\right] \quad (62)$$

onde $C_1 = 1 + \sqrt{2}$ e $C_2 = 1 - \sqrt{2}$ para a equação PR.

- Se $\alpha_i \geq \alpha_{lim}$, o estado de referência para a espécie i é pressão igual a zero. Desse modo, obtém-se para a equação PR:

$$\xi_i = \frac{b_i}{v_i} = \frac{\left(-D_{1,i} + \sqrt{{D_{1,i}}^2 - 4D_{2,i}}\right)}{2D_{2,i}} \quad (63)$$

onde $D_{1,i} = C_1 + C_2 - \alpha_i$ e $D_{2,i} = C_1 C_2 + \alpha_i$.

- Se $\alpha_i < \alpha_{lim}$, o estado de referência para a espécie i não pode ser pressão igual a zero, pois a equação cúbica não apresentaria raiz nessa condição. Isso pode ocorrer para substâncias supercríticas ou próximas ao ponto crítico. A solução é fazer uso de uma equação de extrapolação:

$$\xi_i = 1 + \beta {\alpha_i}^2 + \delta {\alpha_i}^3 \quad (64)$$

onde β e δ são obtidos igualando-se ξ_i e $d\xi_i/d\alpha_i$ em α_{lim}. Para a equação PR, os valores são β = – 0,030082157186 e δ = 0,003041741701.

- Calcular:

$$b = \sum x_i b_i \quad (65)$$

- Calcular:

$$F_1 = -\frac{\Delta G^E}{RT} + \sum x_i \left[\alpha_i g_1 \xi_i + \ln\left(\frac{1-\xi_i}{\xi_i}\right) + \ln\left(\frac{b_i}{b}\right)\right] \quad (66)$$

$$g_1 \xi_i = \frac{1}{C_2 - C_1} \ln\left(\frac{1 + C_2 \xi_i}{1 + C_1 \xi_i}\right) \quad (67)$$

onde ΔG^E é a variação de energia livre de Gibbs na mistura, dada por:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \sum x_i \ln(\gamma_i) \quad (68)$$

- Resolver a equação $F_2 - F_1 = 0$ para ξ, onde:

$$F_2 = \frac{(1 + C_1\xi)}{(1 + C_2\xi)}\, g \left[\frac{1}{(1-\xi)} - \sum x_i h_i\right] + \ln\left[\frac{(1-\xi)}{\xi}\right] \quad (69)$$

$$h_i = \frac{1}{(1-\xi_i)} - \frac{\alpha_i \xi_i}{(1 + C_1\xi_i)(1 + C_2\xi_i)} \quad (70)$$

$$g = \frac{1}{\xi(C_2 - C_1)} \ln\left(\frac{1 + C_2\xi}{1 + C_1\xi}\right) \quad (71)$$

Além disso, ξ deve pertencer ao intervalo $\xi_{min} < \xi < 1$, onde:

$$\begin{cases} \xi_{min} = \sqrt{2} - 1 & \text{se } \sum x_i h_i = 0 \\ \xi_{min} = 0{,}414 + 0{,}015 \sum x_i h_i & \text{se } \sum x_i h_i \neq 0 \end{cases}$$

Os autores aconselham que a resolução se dê pelo método iterativo:

$$\xi^k = \xi^{k-1} - \frac{\Delta}{D_3/\xi} \quad (72)$$

$$\Delta = F_2 - F_1 \quad (73)$$

$$D_3 = \xi\left(\frac{\partial F_2}{\partial \xi}\right) = -\left(\sum x_i h_i\right)\left[1 + (C_1 C_2 \xi^2 - 1) g\right] + g\,\frac{[-1 + 2\xi + (C_1 + C_2 + C_1 C_2)\xi^2]}{(1-\xi)^2} \quad (74)$$

E a equação só tem solução se $F_1 > F_{min}$, onde:

$$\begin{cases} F_{min} = 2{,}4744 & \text{se } \sum x_i h_i = 0 \\ F_{min} = 2{,}47 - 1{,}25 \sum x_i h_i & \text{se } \sum x_i h_i \neq 0 \end{cases}$$

- Calcular:

$$\alpha = \left[\frac{1}{(1-\xi)} - \sum x_i h_i\right] \frac{(1+C_1\xi)(1+C_2\xi)}{\xi} \quad (75)$$

- Calcular:

$$a = \alpha b R T \quad (76)$$

- Calcular:

$$D_{4,i} = -\ln(\gamma_i) + \xi_i \alpha_i g_i + \ln\left[\frac{(1-\xi_i)}{\xi_i}\right] + \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) - \frac{(b_i - b)}{b} \quad (77)$$

- Calcular:

$$D_{5,i} = \left\{D_{4,i} - \ln\left[\frac{(1-\xi)}{\xi}\right]\right\}\left(1 + \frac{h}{D_3}\right) + g(1+C_1\xi)(1+C_2\xi)\left(h_i - \frac{1}{(1-\xi)}\right)\left(\frac{h}{D_3}\right) \quad (78)$$

$$h_i = \frac{1}{(1-\xi)} - \frac{\alpha\xi}{(1+C_1\xi)(1+C_2\xi)} \quad (79)$$

- Calcular os coeficientes de fugacidade pela expressão:

$$\ln(\emptyset_i) = \ln\left(\frac{v}{v-b}\right) + \frac{b_i}{v-b} - \frac{\alpha b_i v}{(v+C_1 b)(v+C_2 b)} - \ln\left(\frac{Pv}{RT}\right) - D_{5,i} \quad (80)$$

Então, com os coeficientes de fugacidade calculados para cada componente em ambas as fases, o critério de isofugacidade pode ser resolvido para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor. A dedução detalhada do método de Heidemann-Kokal pode ser vista no Apêndice A3. Essa dedução não foi apresentada no artigo original. O que é interessante notar com a dedução das equações e que pode passar despercebido no artigo original de Heidemann e Kokal é que este procedimento, apesar de se basear no limite de pressão a zero, está preparado também para lidar, ainda que empiricamente, com situações de pressões e temperaturas elevadas. Esse é o motivo pelo qual se tem interesse em revisitar este modelo na presente tese.

4.2.2 – O Modelo UNIQUAC

Em uma mistura líquida, os coeficientes de atividade de cada substância i estão associados à energia livre de Gibbs em excesso (G^E) através da equação:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (81)$$

de modo que:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (82)$$

O modelo UNIQUAC foi apresentado em 1975 por Abrams e Praunsnitz (1975) e deriva da Teoria dos Dois Fluidos pela adoção do conceito de composição local do tipo Boltzmann, onde se considera que a composição a nível molecular difira da composição média no seio do fluido e que tal composição microscópica seja regida pelo tamanho, forma e energia das moléculas (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

No UNIQUAC, assume-se que as interações se dão através das áreas superficiais das moléculas e a energia livre de Gibbs em excesso e o coeficiente

de atividade são formados por duas contribuições: um termo combinatorial (ou entrópico) e um termo residual (ou entálpico), conforme mostrado na Equação 83.

$$G^E = G^{E^{(C)}} + G^{E^{(R)}} \quad (83)$$

O termo combinatorial leva em conta as diferenças em tamanho e forma entre os componentes do sistema e é dado pelas Equações 84-86.

$$\frac{G^{E^{(C)}}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\Phi_i}{\vartheta_i} \quad (84)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (85)$$

$$\vartheta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (86)$$

Nestas equações, os somatórios são aplicados a todas as espécies e q_i, r_i, ϑ_i e Φ_i são, respectivamente, os parâmetros de superfície (área superficial molecular), o parâmetro de volume (volume molecular), a fração de superfície e a fração de volume de cada espécie. Os parâmetros q_i e r_i também são conhecidos como área e volume de van der Waals, respectivamente. O número de coordenação Z normalmente adotado é igual a 10 e está associado às hipóteses de composição local que embasam o modelo.

Já o termo residual (ou energético) leva em conta as diferenças energéticas entre as moléculas e é dado pelas Equações 87-89.

$$\frac{G^{E^{(R)}}}{RT} = -\sum_i x_i q_i \, lnS_i \quad (87)$$

$$S_i = \sum_j \vartheta_j \tau_{ji} \quad (88)$$

$$\tau_{ij} = exp\left(-\frac{A_{ij}}{RT}\right) \quad (89)$$

Nestas equações, A_{ij} são os parâmetros de energia de interação binária e são, na maioria dos casos, os únicos parâmetros ajustados a dados experimentais (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). Neste trabalho, será admitida dependência linear dos parâmetros com a temperatura, de acordo com a Equação 90.

$$A_{ij} = {A_{ij}}^{0} + {A_{ij}}^{T}\,(T - T^{0}) \quad (90)$$

Essa estratégia foi adotada porque testes preliminares mostraram que a dependência com a temperatura leva a uma melhora considerável nos resultados tanto para a temperatura de bolha quanto para a composição da fase vapor na maior parte dos casos e o objetivo é comparar as diferentes regras de mistura em seu máximo potencial. Entretanto, ressalta-se que, em teoria, a regra de mistura deve funcionar bem com a adoção de parâmetros constantes, da literatura, pois essa é a premissa básica para formulação de modelos no limite de pressão a zero (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Para o coeficiente de atividade, as Equações 91-93 são obtidas.

$$\ln \gamma_i = \ln {\gamma_i}^{(C)} + \ln {\gamma_i}^{(R)} \quad (91)$$

$$\ln {\gamma_i}^{(C)} = \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + 1 - \left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\vartheta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\vartheta_i}\right) \quad (92)$$

$$\ln {\gamma_i}^{(R)} = q_i \left(1 - \ln S_i - \sum_j \frac{\tau_{ij}\vartheta_j}{S_j}\right) \quad (93)$$

As justificativas para a utilização do modelo UNIQUAC nesta tese em detrimento de outros modelos de composição local são o seu reconhecimento pela comunidade científica, que culmina na disponibilidade de bancos de dados e discussões na literatura, e sua fácil extensão para uma versão preditiva, UNIFAC,

que poderia ser adotada em uma etapa posterior como forma de se reduzir a quantidade de informação necessária para realização dos cálculos.

4.3 – Metodologia

O modelo PR-UNIQUAC proposto foi avaliado na descrição do equilíbrio de fases de 18 sistemas binários. O desempenho da regra de mistura de Heidemann-Kokal (HK) foi comparado ao da equação PR com regras de mistura tradicionais de van der Waals e ao de duas regras de mistura bem estabelecidas: LCVM e Wong-Sandler (WS). Além disso, foram comparados os desempenhos de duas funções alfa: a função alfa original de Soave com parâmetros generalizados (PR78) e a função alfa de Almeida-Aznar-Telles (PR-AAT), com os parâmetros obtidos no Capítulo 2. A ideia é verificar se a melhora obtida no ajuste da pressão de vapor de substâncias puras também é estendida para misturas.

A regra de mistura LCVM pode ser considerada um modelo mais avançado, que vem encontrando grande espectro de aplicação na literatura e que, por isso, pode ser considerada um referencial (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). A regra de mistura de Wong-Sandler, por sua vez, difere da regra de mistura de Heidemann-Kokal de duas formas muito significativas. Em primeiro lugar, a regra de mistura de Wong-Sandler se baseia no limite de pressão infinita, enquanto a regra de mistura de Heidemann-Kokal se baseia no limite de pressão igual a zero. Em segundo lugar, todo o empirismo associado à regra HK é abandonado em favor de um maior rigor teórico na regra WS, de modo a se garantir que no limite de pressão infinita o segundo coeficiente do virial apresente dependência quadrática com a composição, conforme previsto pela termodinâmica estatística (WONG e SANDLER, 1992). Por ter sido lançada dois anos após a publicação do artigo de Heidemann e Kokal, devido ao apelo teórico do modelo e devido sobretudo à sua maior simplicidade e aos bons resultados que apresentou em trabalhos publicados na época, a regra de mistura de Wong-Sandler pode ser uma das razões pelas quais a regra de mistura de Heidemann-Kokal não tenha recebido um tratamento mais aprofundado na literatura.

A regra de mistura LCVM é mostrada na Equação 94,

$$\frac{a}{bRT} = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M}\right).\frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_M}.\sum x_i \ \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) + \sum x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT}\right) \quad (94)$$

onde a é o parâmetro energético da equação de estado, b é o co-volume e A_V e A_M são valores próprios dos modelos de Vidal e Michelsen, respectivamente. (BOUKOUVALAS *et al.*, 1994). O co-volume de mistura é dado pela Equação 65.

O parâmetro λ é um ponderador entre os limites de pressão infinita e pressão igual a zero. Quando λ é igual a 0, a regra de mistura de Michelsen é recuperada (MICHELSEN, 1990a, b). Quando λ é igual a 1, obtém-se a regra de mistura de Vidal (HURON; VIDAL, 1979; VIDAL, 1978). O parâmetro λ consiste em um novo grau de liberdade no modelo, ou seja, mais um valor que poderia ser otimizado para um melhor ajuste dos dados. O valor sugerido pelos autores para melhor compatibilizar a EdE de Peng-Robinson com o modelo UNIFAC é de 0,36 e esse valor se aplica razoavelmente bem também a diferentes modelos de G^E.

A regra de mistura de Wong-Sandler usada neste trabalho é dada pelas Equações 95-97:

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} \quad (95)$$

$$\frac{A^E}{C} = \frac{a}{b} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \quad (96)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left[\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j\right]}{2}\left(1 - k_{ij}\right) \quad (97)$$

Nessas equações, A^E é a energia livre de Helmholtz em excesso, calculada pelo modelo UNIQUAC, e C é uma constante dependente da equação de estado. Para a equação PR, C é igual a - 0,62323. Para baixas pressões, como as dos sistemas aqui estudados, pode-se assumir que A^E é aproximadamente igual a G^E,

pois o volume molar em excesso é pequeno e a Equação A3.1 vale também para propriedades em excesso (WONG; SANDLER, 1992).

Note-se que, neste caso, o parâmetro energético, a, e o co-volume, b, estão relacionados, o que não ocorre com as regras de mistura HK e LCVM. Nesses casos, o co-volume de mistura foi calculado com uma regra de mistura linear simples, de acordo com a Equação 65.

4.3.1 – Dados Experimentais

Os dados experimentais foram obtidos na literatura e são descritos na Tabela 11. A maior parte dos dados foi extraída do trabalho de Danner e Gess (1990). Os autores apresentaram uma base de dados para equilíbrio líquido-vapor em baixa pressão, onde 104 sistemas binários foram selecionados e divididos em grupos de acordo com a polaridade e complexidade das interações intermoleculares envolvidas. A consistência termodinâmica de todos os sistemas foi testada pelos autores, de modo que este banco de dados pudesse ser tomado como um padrão para futuras aplicações. Outra vantagem é que, geralmente, os dados experimentais abrangem toda a faixa de composições do sistema. Neste trabalho, para cada grupo foi considerado um sistema a pressão constante e um sistema a temperatura constante.

Pode-se dizer que os sistemas apresentam níveis de complexidade variada. Por exemplo, como a diferença de polaridade entre os compostos não é elevada, espera-se que a equação de estado de Peng-Robinson, se bem ajustada, lide consideravelmente bem com os sistemas apolar – apolar, polar fraco – polar fraco, apolar – polar fraco e até mesmo polar fraco – polar forte, ao menos nos casos apresentados neste trabalho. No entanto, a equação cúbica começa a falhar quando há grande diferença de polaridade e quando fenômenos associativos, comuns em sistemas envolvendo água, álcoois e ácidos carboxílicos, estão envolvidos. São nestes casos em que espera-se que a inclusão de um modelo de composição local faça diferença.

Tabela 11. Sistemas binários.

Tipo	Componentes		Nº Pontos	Referência
Apolar - Apolar	Benzeno (1) - Tolueno (2)	*(P = cte)*	13	Rollet *et al.* (1956)
	Heptano (1) - Etil-Benzeno (2)	*(T = cte)*	17	Mentzer *et al.* (1982)
Polar Fraco - Polar Fraco	Acetaldeído (1) - Metil-Acetato (2)	*(P = cte)*	19	Muehlenbruch e Fugurski (1980)
	Dietil-Éter (1) - Acetona (2)	*(T = cte)*	13	Sameshima (1918)
Água - Polar Forte	Água (1) - Metanol (2)	*(P = cte)*	21	Kojima *et al.* (1968)
	Etanol (1) - Água (2)	*(T = cte)*	8	Niesen *et al.* (1986)
Apolar - Polar Fraco	Benzeno (1) - Acetona (2)	*(P = cte)*	15	Müller e Stage (1961)
	Decano (1) - Acetona (2)	*(T = cte)*	14	Kuchenbecker (1977)
Polar Fraco - Polar Forte	Dietil-Éter (1) - Triclorometano (2)	*(P = cte)*	10	Kohoutek (1960)
	Acetona (1) - Metanol (2)	*(T = cte)*	12	Marinichev e Susarev (1965)
Polar Forte - Polar Forte	Triclorometano (1) - Etanol (2)	*(P = cte)*	16	Darwish e Al-Anber (1997)
	Etanol (1) - 1-Propanol (2)	*(T = cte)*	6	Cristino *et al.* (2015)
Compostos Imiscíveis	Cicloexano (1) - 1-Propanol (2)	*(P = cte)*	21	Hiaki *et al.* (1986)
	Metanol (1) - Cicloexano (2)	*(T = cte)*	11	Madhavan e Murti (1966)
Ácido Carboxílico	Ác. Fórmico (1) - Ác. Acético (2)	*(P = cte)*	17	Alpert e Elving (1949)
	Tetraclorometano (1) - Ác. Acético (2)	*(T = cte)*	11	Plekhotkin e Markuzin (1964)
Apolar - Polar Forte	Octano (1) - Metanol (2)	*(P = cte)*	13	Budantseva *et al.* (1975)
	Ciclohexano (1) - Etanol (2)	*(T = cte)*	9	Scatchard e Satkiewicz (1964)

4.3.2 – Estimação de Parâmetros

Para ajuste da equação de estado PR aos dados experimentais, a regra de mistura de van der Waals foi adotada com dois parâmetros de interação binária (δ_{ij} e ψ_{ij}) no parâmetro energético e no co-volume, respectivamente. Para os modelos EdE/G^E, os principais parâmetros estimados foram os parâmetros de interação binária da equação UNIQUAC. Nos sistemas a pressão constante (vide Tabela 11), quatro parâmetros foram estimados, de acordo com a Equação 90, com T^0 = 298,15 K. Nos sistemas a temperatura constante, dois parâmetros foram estimados. O parâmetro λ também foi estimado no modelo LCVM e o parâmetro k_{ij} foi estimado no modelo WS, o que deixa os modelos com três ou cinco parâmetros, a depender do sistema. Essa informação é compilada na Tabela 12.

Tabela 12. Número de parâmetros estimados para cada modelo.

	$T = cte$	$P = cte$	Parâmetros
PR	2	2	δ_{12} , ψ_{12}
HK	2	4	A_{12}^0 , A_{12}^T , A_{21}^0 , A_{21}^T
LCVM	3	5	A_{12}^0 , A_{12}^T , A_{21}^0 , A_{21}^T , λ
WS	3	5	A_{12}^0 , A_{12}^T , A_{21}^0 , A_{21}^T , k_{12}

Para estimação, foi utilizado um algoritmo de otimização por enxame de partículas (EBERHART; KENNEDY, 1995). Os valores dos parâmetros que levaram a valores mínimos da função objetivo no método PSO foram usados como entradas para um algoritmo do tipo *Quasi*-Newton, de modo a favorecer a obtenção de mínimo global (SCHWAAB; PINTO, 2007). A adoção dessa abordagem se justifica pelo comportamento exibido pelos parâmetros de interação do UNIQUAC. Apesar de possuírem um significado físico bem definido, tais parâmetros podem apresentar ordens de grandeza variadas e alta correlação, o que pode favorecer a ocorrência de mínimos locais. A função objetivo utilizada, para ambos os métodos PSO e QN, é dada pela Equação 98 e representa o somatório dos desvios relativos obtidos para as propriedades avaliadas.

$$F = \sum_{i=1}^{\mathrm{N}_{EXP}} \frac{\left|\xi_{EXP,i} - \xi_{CAL,i}\right|}{\xi_{EXP,i}} + \frac{1}{2}\left[\frac{\left|y_{1,EXP,i} - y_{1,CAL,i}\right|}{y_{1,EXP,i}} + \frac{\left|y_{2,EXP,i} - y_{2,CAL,i}\right|}{y_{2,EXP,i}}\right] \quad (98)$$

Nessa equação, $\xi_{EXP,i}$ e $\xi_{CAL,i}$ são as temperaturas ou pressões experimentais e calculadas, respectivamente, a depender do tipo de sistema, $y_{1,EXP,i}$, $y_{2,EXP,i}$, $y_{1,CAL,i}$ e $y_{2,CAL,i}$ são as frações molares experimentais e calculadas dos componentes 1 e 2 na fase vapor no ponto i e N_{EXP} é o número de pontos experimentais. Neste trabalho foi dado o mesmo peso para o ajuste da temperatura (ou pressão) de bolha e para a composição da fase vapor.

O termo baseado em y_2 foi incluído porque não é satisfatório controlar o ajuste de y_1 se y_2 apresentar erros consideráveis (o que pode acontecer para grandes concentrações do componente 1 na fase vapor). Além disso, sem este termo, se os valores de y_1 forem muito pequenos, eles terão uma contribuição maior na estimação que os termos baseados na temperatura (ou pressão). Tomando a média aritmética entre os desvios relativos de y_1 e y_2, esse problema

é suavizado e deixa-se o ajuste da temperatura (ou pressão) de bolha e da composição da fase gasosa com o mesmo peso. Os parâmetros estimados dessa maneira podem ser vistos no Apêndice A4.

4.4 – Resultados e Discussão

Os resultados podem ser vistos nas Tabelas 13 e 14 e nas Figuras 9 a 26. Como pode ser observado, a inserção do modelo UNIQUAC faz com os resultados melhorem muito em relação ao que foi obtido com a equação de estado PR, o que pode ser observado na Parte A das figuras. Entre as regras de mistura, aquela que levou aos melhores resultados foi o modelo de Wong-Sandler. Em segundo lugar ficou a regra de mistura LCVM, embora um resultado equivalente ou até mesmo melhor em alguns casos tenha sido alcançado pela regra de mistura de Heidemann-Kokal. A rigor, pode-se dizer que as três regras de mistura apresentaram desempenho equivalente na correlação da temperatura ou pressão de bolha, mas a regra de mistura de Wong-Sandler levou vantagem na correlação da composição da fase gasosa, com ambas as funções alfa.

Tabela 13. Resultados para os sistemas binários obtidos com a função alfa original (PR78).

Sistema	Desvio em Y (%)				Desvio em T ou P (%)			
	PR	HK	LCVM	WS	PR	HK	LCVM	WS
Benzeno - Tolueno	0,47	0,32	0,37	0,25	0,29	0,05	0,07	0,04
Heptano - Etil-Benzeno	0,47	0,48	0,47	0,41	0,53	0,57	0,54	0,43
Acetaldeído - Metil-Acetato	0,14	0,22	0,06	0,21	0,07	0,15	0,11	0,08
Dietil-Éter - Acetona	2,58	1,64	1,63	1,19	0,93	0,37	0,37	0,44
Água - Metanol	1,92	0,96	0,89	0,58	0,20	0,23	0,10	0,24
Etanol - Água	1,90	0,67	0,64	0,66	3,47	0,73	0,72	0,28
Benzeno - Acetona	2,35	0,48	0,42	0,37	0,06	0,05	0,07	0,05
Decano - Acetona	8,44	6,17	7,08	2,94	4,57	5,80	5,36	5,29
Dietil-Éter - Triclorometano	3,18	0,39	0,70	0,42	0,16	0,15	0,17	0,15
Acetona - Metanol	3,03	2,40	2,44	1,03	1,13	0,94	0,93	0,97
Triclorometano - Etanol	4,62	2,24	2,14	1,65	0,21	0,05	0,11	0,05
Etanol - 1-Propanol	10,12	10,96	11,07	7,52	1,73	1,61	1,60	0,92
Cicloexano - 1-Propanol	2,46	0,74	0,72	0,58	0,48	0,18	0,19	0,25
Metanol - Cicloexano	16,43	2,74	2,15	2,77	14,86	3,37	3,77	4,20
Ác. Fórmico - Ác. Acético	4,84	1,66	1,36	2,15	0,62	0,18	0,20	0,30
Tetraclorometano - Ác. Acético	3,60	6,50	6,50	5,32	7,20	4,47	4,47	5,38
Octano - Metanol	55,39	1,76	1,89	2,36	5,47	3,39	3,42	3,46
Cicloexano - Etanol	4,81	1,89	1,68	1,38	8,07	1,90	1,81	1,44
Desvio Médio Total (%)	**7,04**	**2,35**	**2,35**	**1,77**	**2,78**	**1,34**	**1,33**	**1,33**

Tabela 14. Resultados para os sistemas binários obtidos com a função alfa de Almeida-Aznar-Telles (PR-AAT).

Sistema	Desvio em Y (%)				Desvio em T ou P (%)			
	PR	HK	LCVM	WS	PR	HK	LCVM	WS
Benzeno - Tolueno	0,21	0,27	0,27	0,35	0,19	0,04	0,04	0,03
Heptano - Etil-Benzeno	0,32	0,39	0,39	0,29	0,29	0,22	0,27	0,28
Acetaldeído - Metil-Acetato	0,16	0,20	0,20	0,12	0,11	0,14	0,17	0,17
Dietil-Éter - Acetona	2,16	1,55	1,58	1,29	0,95	0,32	0,32	0,32
Água - Metanol	1,20	0,95	0,57	0,54	0,10	0,05	0,06	0,06
Etanol - Água	1,83	0,60	0,56	0,65	3,00	0,47	0,49	0,32
Benzeno - Acetona	2,33	1,05	0,73	0,32	0,06	0,06	0,05	0,05
Decano - Acetona	6,40	5,21	5,57	2,45	4,08	4,75	4,64	4,37
Dietil-Éter - Triclorometano	2,90	0,53	0,44	0,30	0,14	0,11	0,10	0,09
Acetona - Metanol	2,21	1,34	1,32	1,17	0,98	0,51	0,56	0,62
Triclorometano - Etanol	4,61	3,00	2,14	1,74	0,34	0,06	0,15	0,10
Etanol - 1-Propanol	10,05	9,94	9,86	2,75	0,80	0,89	1,07	1,62
Cicloexano - 1-Propanol	2,43	0,80	0,74	0,83	0,36	0,21	0,24	0,14
Metanol - Cicloexano	15,25	1,12	1,03	1,72	12,20	1,19	0,87	1,21
Ác. Fórmico - Ác. Acético	4,40	1,89	1,48	1,50	0,40	0,06	0,11	0,10
Tetraclorometano - Ác. Acético	2,24	0,97	1,03	1,02	4,83	9,26	9,20	9,06
Octano - Metanol	55,41	2,91	0,85	2,22	5,48	3,37	3,33	3,35
Cicloexano - Etanol	3,61	2,35	2,16	1,11	8,87	1,45	1,28	0,98
Desvio Médio Total (%)	**6,54**	**1,95**	**1,72**	**1,13**	**2,40**	**1,29**	**1,28**	**1,27**

A modificação da função alfa também levou à melhora dos resultados, especialmente no ajuste da composição da fase vapor. A Parte B das figuras mostra que essa melhora não se dá apenas na predição da pressão de vapor, mas ao longo de toda a faixa de composições, e isso ocorre para a grande maioria dos sistemas.

Um resultado muito interessante é que na grande maioria dos casos o parâmetro λ da regra de mistura LCVM assumiu valores próximos de 1, o que significaria que, para esses sistemas, o limite de pressão tendendo a infinito foi preferível em relação ao limite de pressão a zero, mesmo as pressões sendo baixas. Apesar de inesperado, esse resultado condiz com os ótimos resultados obtidos pela regra de mistura de Wong-Sandler, que se baseia no limite de pressão infinita. Com relação à regra de mistura de Heidemann-Kokal, o atendimento da Inequação A.62 foi observado na quase totalidade dos pontos, o que indica que o limite de pressão a zero foi obedecido para todos os sistemas. Logo, a flexibilidade inerente ao modelo LCVM, que é uma consequência da inclusão de um parâmetro adicional e que permite a obtenção de melhores resultados, é alcançada na regra de mistura HK através de formulação rigorosa. Além disso, pode-se concluir que quando os parâmetros de interação binária são

reestimados, o limite de pressão a zero não leva qualquer vantagem sobre o limite de pressão a infinito.

As Figuras 9 e 10 mostram os resultados para os sistemas benzeno - tolueno e heptano - etil-benzeno, respectivamente. Por envolver apenas compostos apolares, que só fazem entre si interações do tipo dipolo induzido - dipolo induzido, tais sistemas são suficientemente bem modelados por equações de estado cúbicas e podem ser considerados o tipo mais simples de sistema. Todos os modelos apresentam bons resultados, mas já é possível notar uma pequena melhora com a adoção do modelo UNIQUAC.

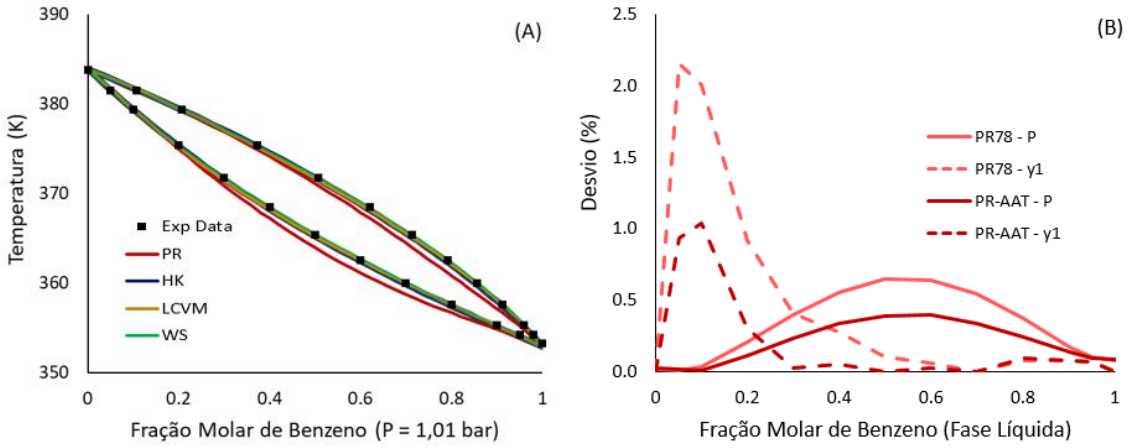

Figura 9. Sistema benzeno - tolueno. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

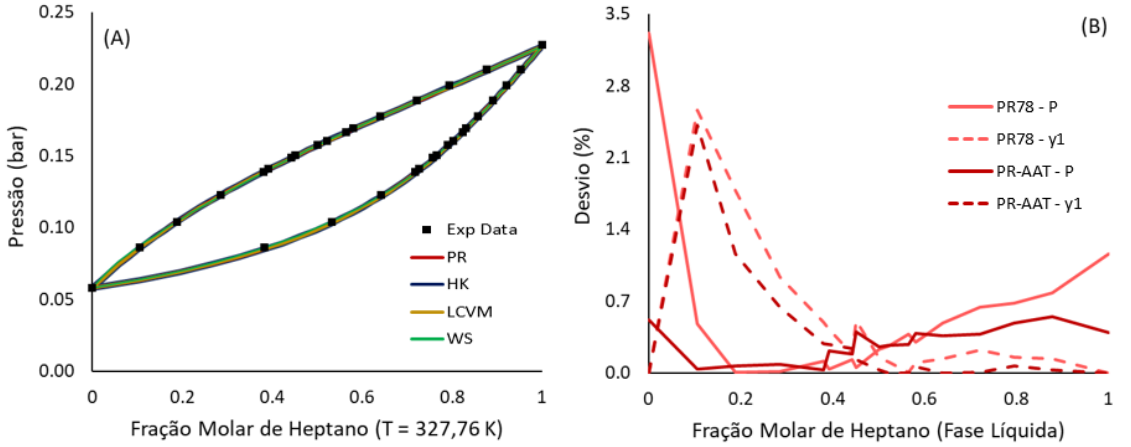

Figura 10. Sistema heptano - etil-benzeno. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

As Figuras 11 e 12 referem-se aos sistemas do tipo polar fraco - polar fraco, com os quais a equação de estado também é capaz de lidar bem. No caso do sistema acetaldeído - metil-acetato, não é perceptível a presença de não-idealidade e todos os modelos apresentam resultados equivalentes. Já no caso do sistema dietil-éter - acetona, que apresenta um leve desvio positivo da Lei de Raoult, já pode-se notar uma melhora nos resultados com a utilização das regras de mistura HK, LCVM e WS.

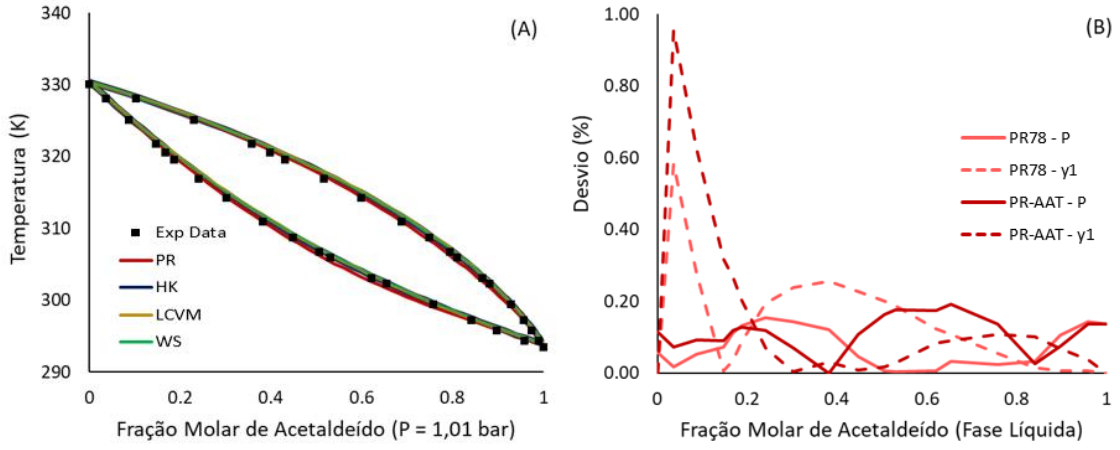

Figura 11. Sistema acetaldeído - metil-acetato. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

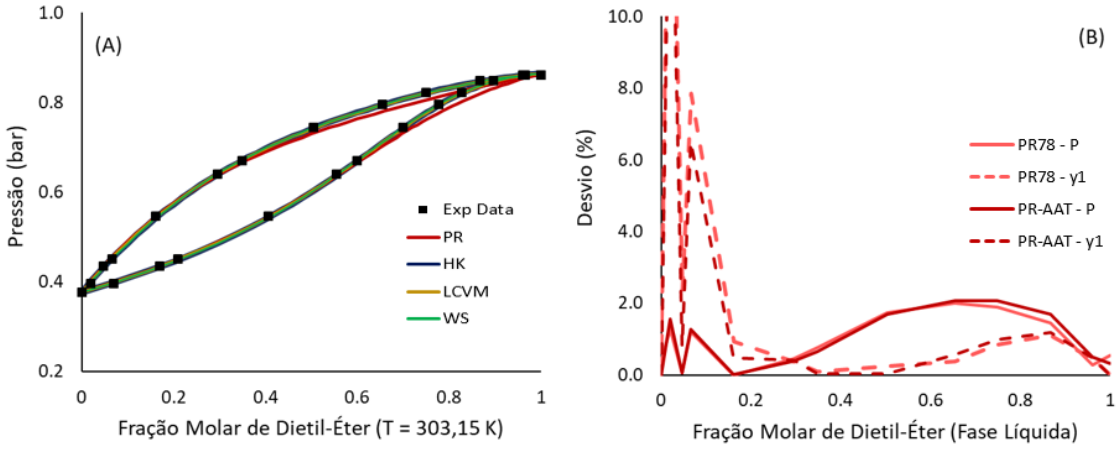

Figura 12. Sistema dietil-éter - acetona. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

Nas Figuras 13 e 14 são mostrados os sistemas do tipo água - polar forte. Apesar desses sistemas apresentarem desvios consideráveis da idealidade, como resultado de forças do tipo dipolo - dipolo e ligações de hidrogênio, a equação PR consegue lidar relativamente bem com sistemas aquosos a baixas pressões e temperaturas. Maiores desvios ocorrem a altas concentrações de álcool e apenas uma pequena melhora é observada com a inserção do modelo UNIQUAC nas regras de mistura. Ainda assim, o ajuste pode ser considerado muito bom.

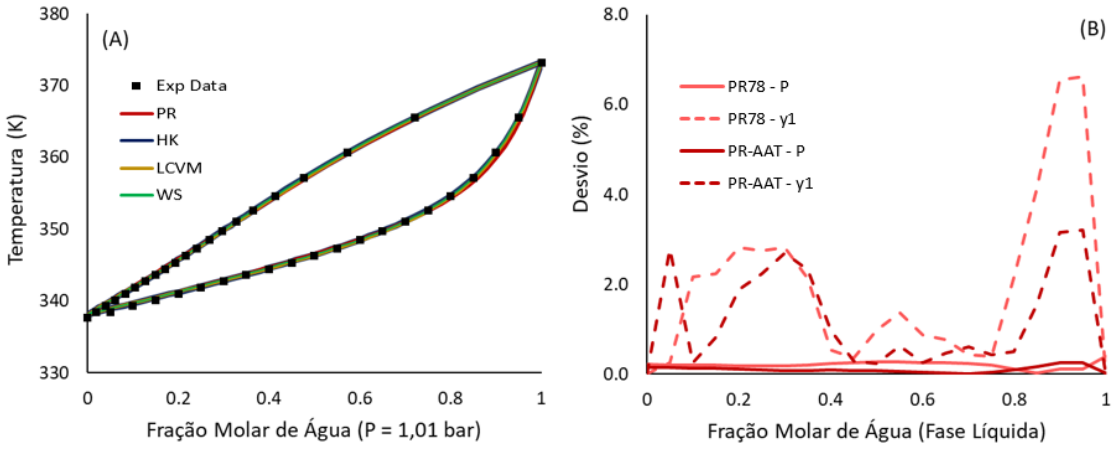

Figura 13. Sistema água - metanol. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

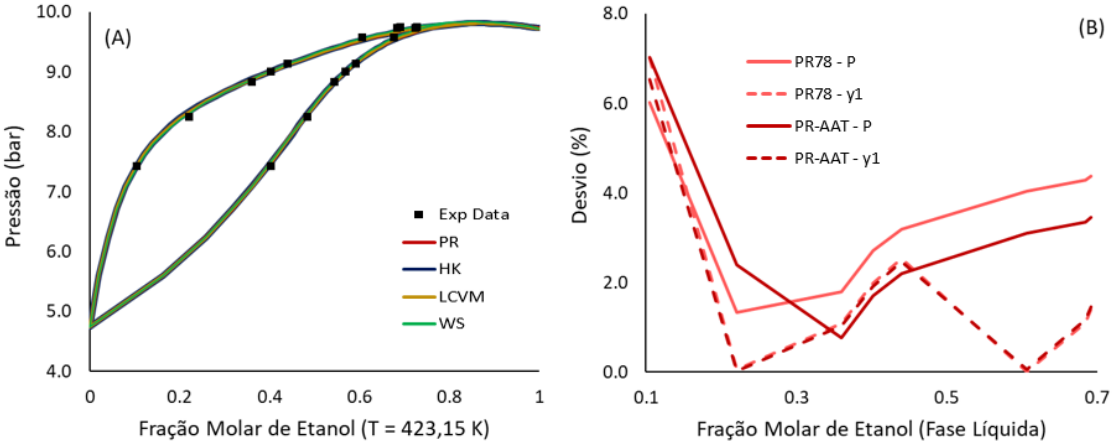

Figura 14. Sistema etanol - água. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

As Figuras 15 e 16 mostram os sistemas apolar - polar fraco. No sistema benzeno - acetona, tanto a equação cúbica quanto os modelos EdE/G^E apresentam bons resultados. Já para o sistema decano - acetona, apesar de a curva de ponto de orvalho ser bem descrita por todos os modelos, todos apresentaram um desvio considerável na curva de ponto de bolha. Esse é um exemplo de sistema onde o termo baseado em y_2 pode ser importante na função objetivo, porque há uma grande concentração de valores pequenos de y_1 na curva de ponto de orvalho. Mas o desvio não pode ser explicado pela presença dessa variável na função objetivo, como pode ser verificado na Parte B da figura. Então, isso parece ser característico desses modelos. Nesse caso, a regra de mistura de Wong-Sandler levou uma certa vantagem sobre as demais.

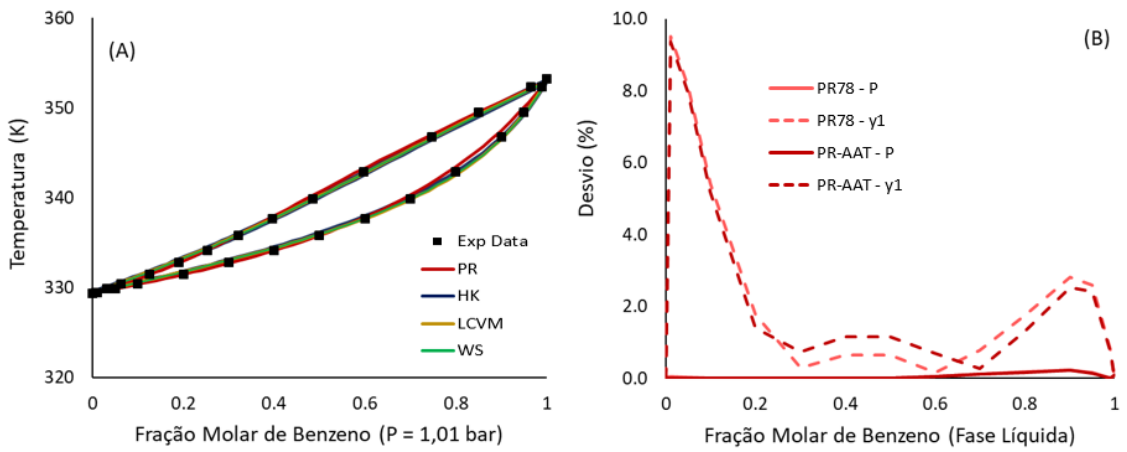

Figura 15. Sistema benzeno - acetona. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

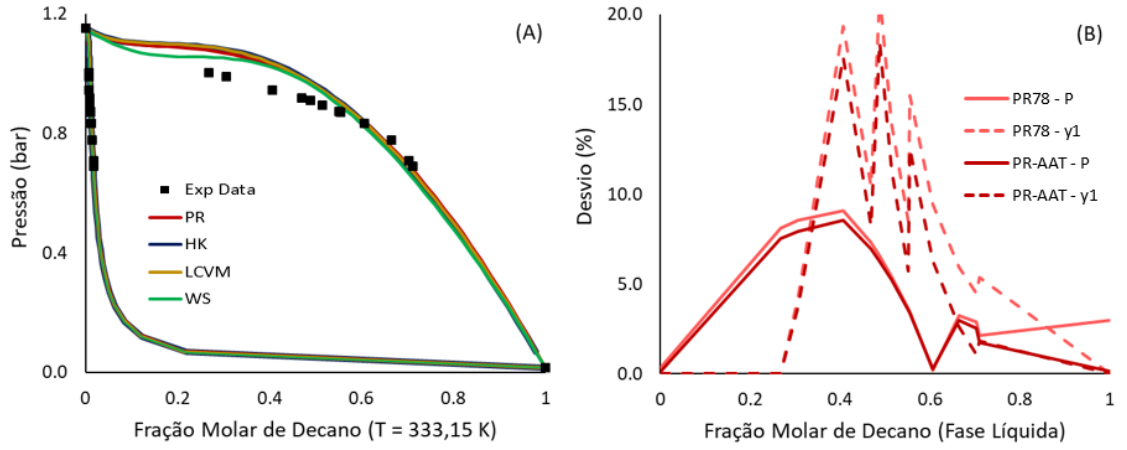

Figura 16. Sistema decano - acetona. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

Nas Figuras 17 e 18 são mostrados os sistemas dietil-éter - triclorometano e acetona - metanol, que são sistemas do tipo polar fraco - polar forte. Nesse caso a equação PR já começa a apresentar certa deficiência em relação aos modelos EdE/G^E. As regras HK, LCVM e WS apresentam, mais uma vez, desempenho visualmente semelhante.

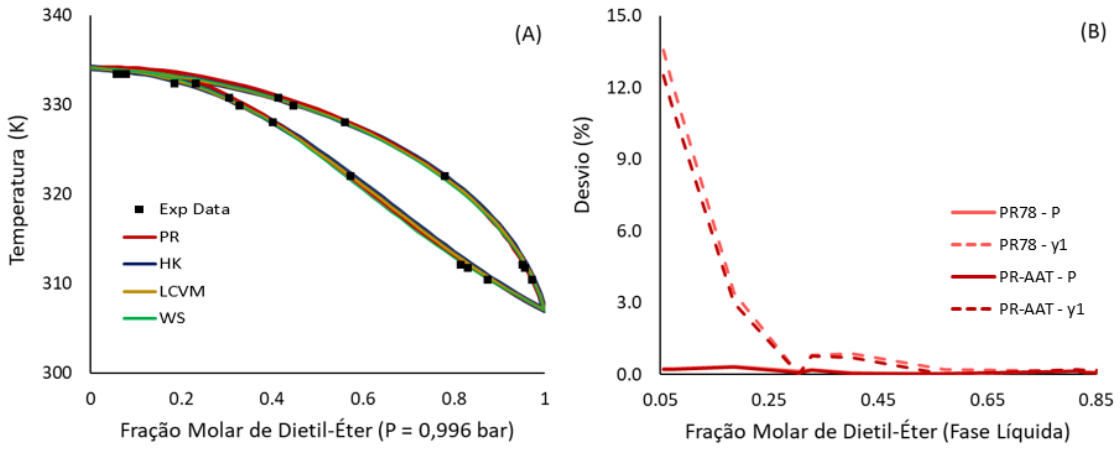

Figura 17. Sistema dietil-éter - triclorometano. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

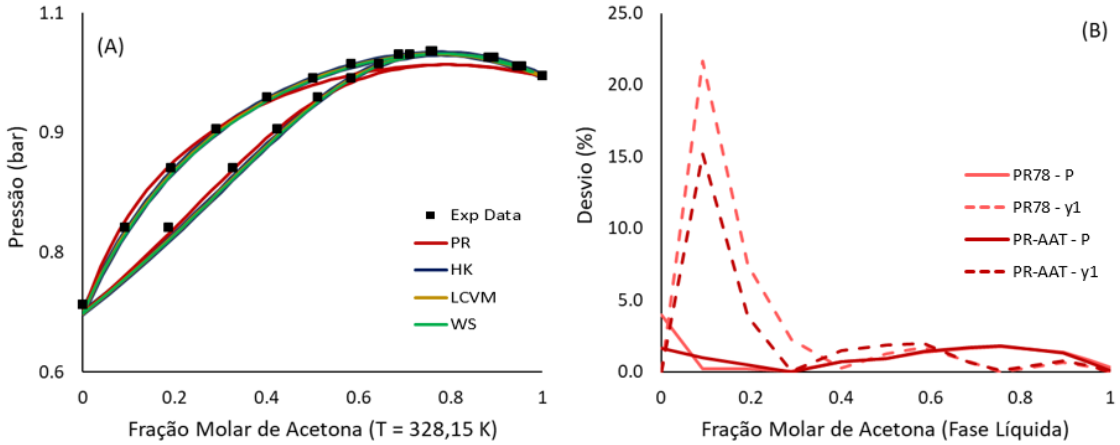

Figura 18. Sistema acetona - metanol. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

As Figuras 19 e 20 mostram os sistemas do tipo polar forte - polar forte. No primeiro deles, triclorometano - etanol, os modelos EdE/G^E conseguiram modelar bem o azeótropo, o que não ocorre com a equação PR. A regra de mistura de Wong-Sandler apresentou um comportamento ligeiramente diferente que as regras HK e LCVM e ajustou melhor os dados experimentais. O comportamento

anômalo apresentado pela equação PR pode ser explicado pelo cruzamento de um ponto de equilíbrio líquido-líquido-vapor (LLVE), onde as duas curvas de ponto de orvalho se interceptam, fazendo surgir duas fases líquidas distintas em equilíbrio com a fase vapor. Não é o objetivo deste trabalho apresentar esse tipo de análise, que necessitaria de um algoritmo mais robusto para o cálculo de equilíbrio de fases em geral. Na Figura 20 também pode ser vista uma diferença considerável entre os modelos EdE/G^E e a equação cúbica e entre o modelo WS e as demais regras de mistura. A regra de Wong-Sandler apresenta um desempenho muito superior na modelagem da curva de ponto de orvalho. Essa melhora se dá nas proximidades do 1-propanol puro e ocorre às custas de uma piora da correlação dos demais pontos.

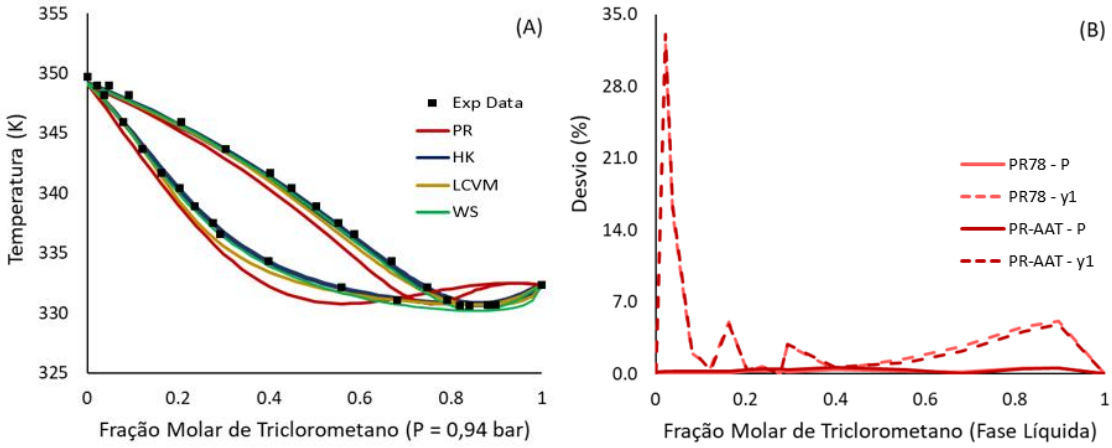

Figura 19. Sistema triclorometano - etanol. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

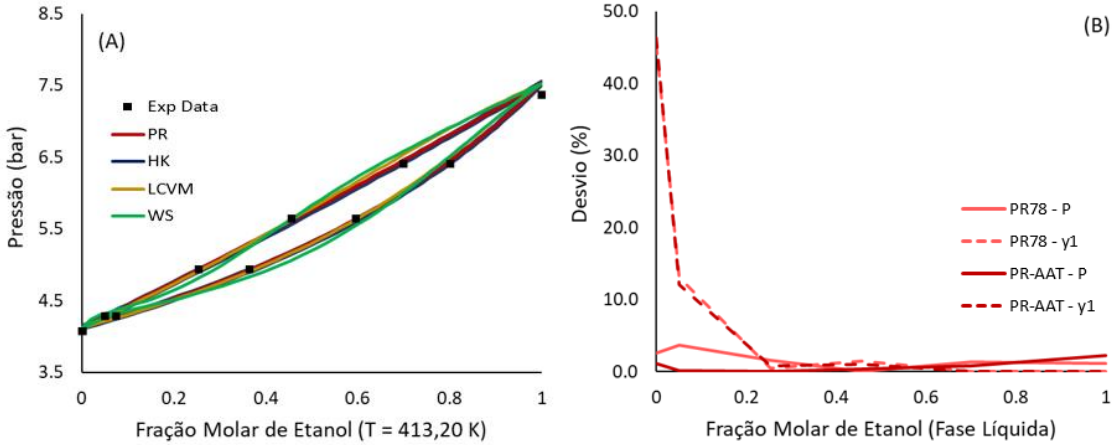

Figura 20. Sistema etanol - 1-propanol. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

Nas Figuras 21 e 22 são vistos os sistemas contendo compostos imiscíveis. A forma achatada das curvas de ponto de bolha indica a tendência de formação de múltiplas fases líquidas. Nesses casos é notável a diferença que a inserção de um método de composição local, como o UNIQUAC, pode fazer. No sistema metanol - cicloexano a performance de todos os modelos foi próxima, mas no sistema cicloexano - 1-propanol a equação PR falhou completamente no ajuste da curva de ponto de bolha, o que pode estar relacionado à presença de equilíbrio líquido-líquido (ELL), conforme discutido para a Figura 19.

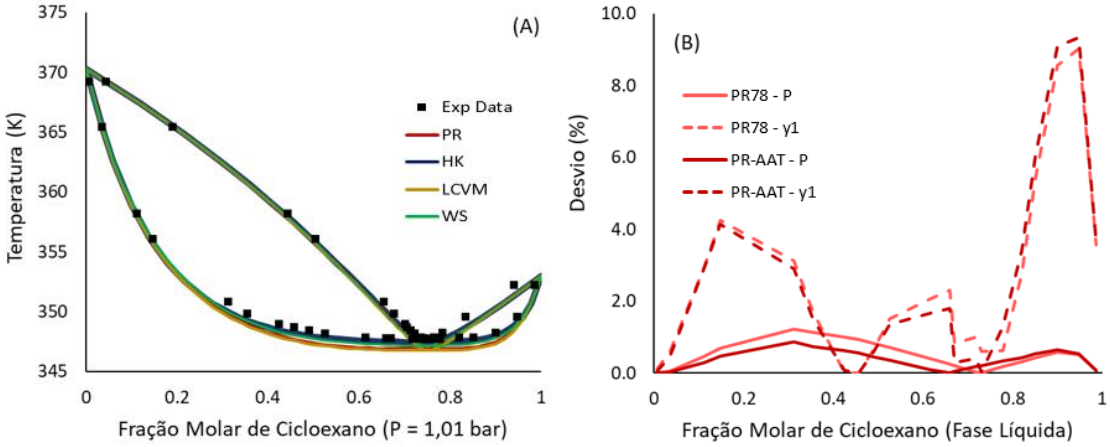

Figura 21. Sistema cicloexano - 1-propanol. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

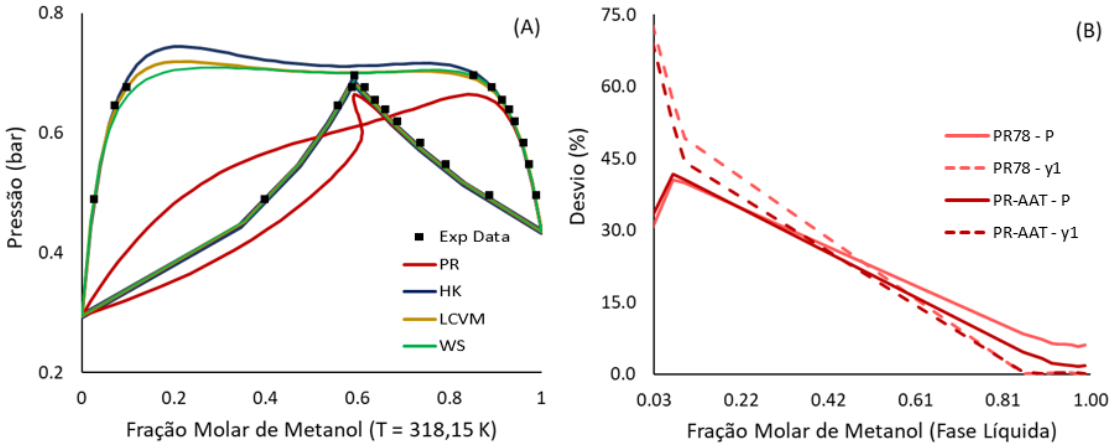

Figura 22. Sistema metanol - cicloexano. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

As Figuras 23 e 24 mostram os sistemas ác. fórmico - ác. acético e tetraclorometano - ác. acético. Esses sistemas são bastante complexos e mesmo os modelos EdE/G^E tem dificuldade de os modelar. Ainda assim, a diferença de desempenho é perceptível. A Figura 24 foi o único caso em que a equação PR se saiu melhor que os modelos EdE/G^E, principalmente na curva de ponto de bolha. Apesar de inesperado, dado o maior número de parâmetros nos modelos EdE/G^E, esse resultado não é nenhum absurdo, pois a regra de mistura de van der Waals usada na equação PR não pode ser recuperada simplesmente "desligando" a contribuição do modelo de composição local.

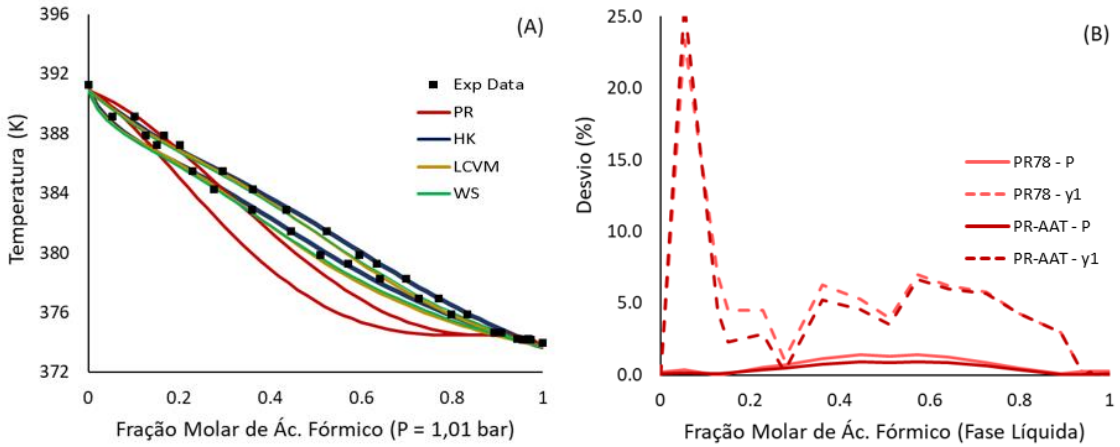

Figura 23. Sistema ác. fórmico - ác. acético. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

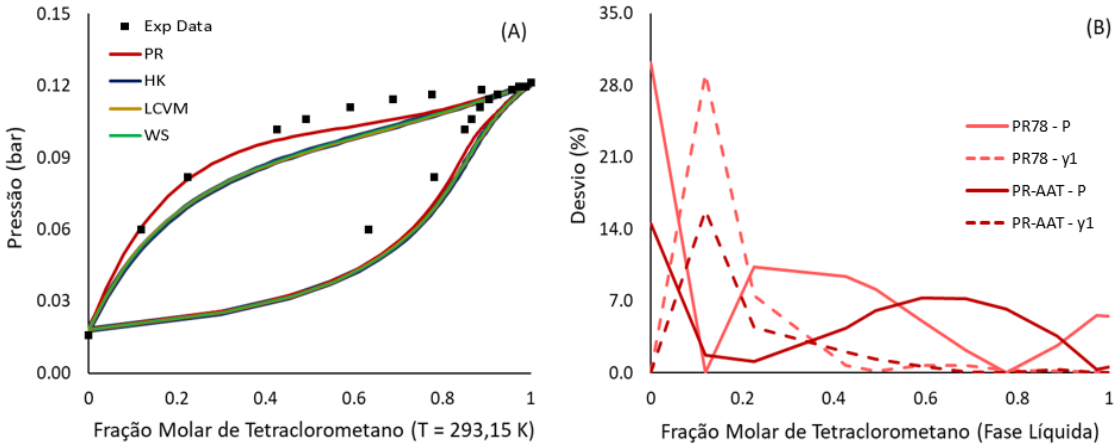

Figura 24. Sistema tetraclorometano - ác. acético. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

E por fim, as Figuras 25 e 26 mostram aqueles sistemas cujos componentes apresentam a maior diferença de polaridade entre si, mas que ainda são miscíveis. Há uma melhora muito significativa tanto na correlação da curva de ponto de bolha quanto na de ponto de orvalho. No primeiro sistema, octano - metanol, as performances das regras de mistura HK, LCVM e WS foram visualmente semelhantes. Já no sistema cicloexano - etanol, a regra de mistura de Wong-Sandler levou ao melhor ajuste dos pontos experimentais e a diferença é visível nas curvas de ponto de bolha e orvalho à direita do azeótropo. Mais uma vez um comportamento anômalo foi observado para a equação PR, devido à presença de ELL a mais baixas temperaturas (ou mais altas pressões).

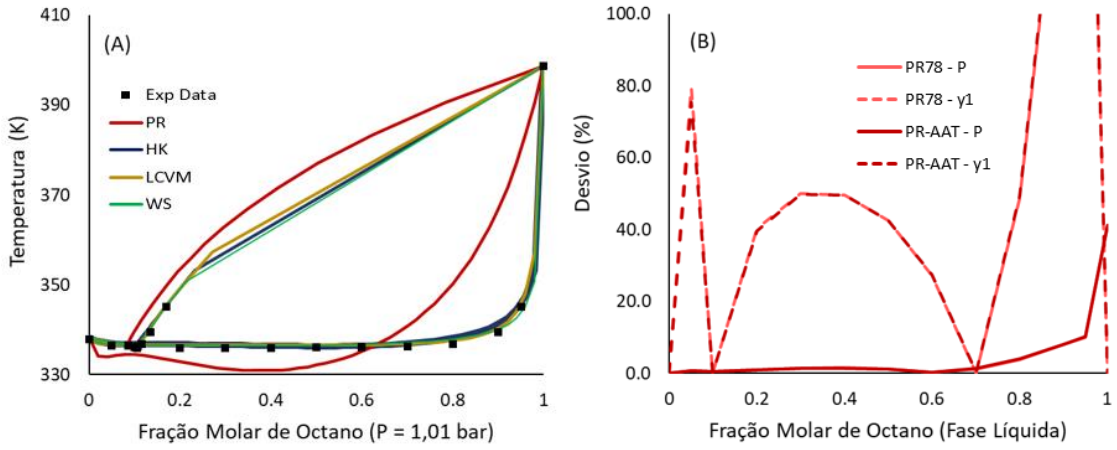

Figura 25. Sistema octano - metanol. (A) Diagrama Txy. (B) Desvios relativos na temperatura (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

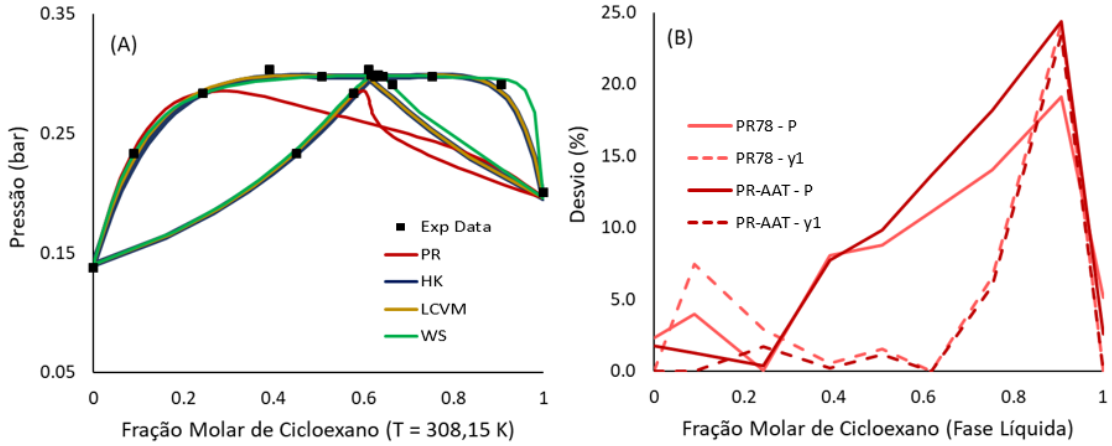

Figura 26. Sistema cicloexano - etanol. (A) Diagrama Pxy. (B) Desvios relativos na pressão (linha contínua) e composição da fase vapor (linha tracejada).

As figuras exemplificam de forma clara como a equação de estado PR pode falhar na modelagem de sistemas mais complexos. É notável o que ocorre, por exemplo, nas Figuras 19, 22 e 26, nas quais a equação PR não só não acerta a localização do azeótropo como parece apresentar dois azeótropos. De início, pensou-se que esse comportamento pudesse ser uma consequência do ajuste do método numérico usado para convergência, mas foram feitos alguns testes neste sentido e esse comportamento foi sempre observado. Nesses casos, a equação de estado cúbica parece necessitar de informações adicionais, o que é solucionado com a incorporação de um modelo de composição local.

A Tabela 15 mostra a diferença de tempo computacional entre os cálculos feitos com cada modelo. Os tempos correspondem aos valores médios obtidos na execução de todos os sistemas de uma só vez, com os parâmetros já estimados. Para cada modelo, todos os cálculos foram repetidos 10 vezes. O código exigia os mesmos arquivos de entrada e devolvia os mesmos arquivos de saída, de modo que a performance individual de cada regra de mistura possa ser corretamente avaliada. Todos os cálculos foram realizados de forma simultânea, três a três, em um computador com processador Intel® Core™ i7-6500U, com 2 núcleos de processamento, 4 *threads* e 8 GB de memória RAM.

Tabela 15. Tempo computacional gasto por cada regra de mistura.

Regra de Mistura	Tempo (s)
HK	0,598
LCVM	0,388
WS	0,403

Como pode ser visto, o desempenho das regras de mistura LCVM e WS é semelhante, com uma diferença de apenas 4 % entre elas, o que pode ser considerado desprezível. Já a regra de mistura de Heidemann-Kokal é de fato mais lenta, levando em média 54 % a mais de tempo para finalização dos cálculos. Com relação a este aspecto, o rigor da formulação apresentada em anexo para o atendimento do limite de pressão a zero, que tem como resultado um sistema implícito, acaba sendo prejudicial. Em problemas onde o tempo for um fator relevante, portanto, entre os modelos de maior rigor teórico é preferível a utilização da regra de mistura de Wong-Sandler, que é mais rápida. Ainda assim, considera-se que a perda relativa de performance com a regra de mistura de Heidemann-

Kokal não é comprometedora e não justifica a sua exclusão da maior parte dos casos práticos de simulação.

4.5 – Conclusões acerca da Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Binários

Neste capítulo foi avaliada a capacidade de modelos do tipo EdE/G^E na descrição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de diferentes tipos. Foram avaliadas três diferentes regras de mistura (HK, LCVM e WS) cujos parâmetros foram estimados para cada sistema. Como resultado, desvios médios de menos de 2 % foram obtidos para composição da fase vapor e desvios médios inferiores a 1 % foram obtidos para a temperatura ou pressão de bolha desses sistemas, evidenciando a qualidade dessa estratégia para a modelagem de sistemas a baixa pressão.

Entre as regras de mistura, o melhor resultado foi alcançado pela regra de mistura de Wong-Sandler: ela é mais rigorosa, mais rápida e apresentou a melhor performance geral. Entretanto, o presente trabalho traz como grande contribuição a reapresentação da regra de mistura de Heidemann-Kokal que, ao contrário das demais, não requer a estimação de parâmetros adicionais e apresenta performance satisfatória na maior parte dos casos.

A performance equivalente entre as regras de mistura HK e LCVM e o resultado superior da regra de Wong-Sandler mostram que um maior rigor teórico pode fazer toda a diferença na modelagem de misturas diversas, mas também que o limite de pressão tendendo a zero não se justifica se os parâmetros de interação binária forem reestimados. Seria interessante, em trabalhos futuros, a comparação dessas três regras de mistura em sistemas a altas pressões. Dessa forma se poderia testar a regra de mistura de Heidemann-Kokal em condições onde, sabidamente, a regra de Wong-Sandler poderia levar a um comportamento fisicamente inconsistente e validar a hipótese de aplicação da regra HK nessas condições.

O conteúdo deste capítulo gerou um artigo que foi publicado na revista *Fluid Phase Equilibria,* v. 466, p. 89-102, 2018.

CAPÍTULO 5 – EXTENSÃO DO MODELO TERMODINÂMICO PARA O TRATAMENTO DE SISTEMAS CONTENDO ELETRÓLITOS FORTES

Tendo-se avaliado a performance do modelo EdE/G^E na descrição do equilíbrio de fases de sistemas binários variados, o foco neste capítulo passa a ser a descrição do equilíbrio líquido-vapor de soluções eletrolíticas que, como dito anteriormente, são sistemas de grande interesse para a indústria. Esta é uma área em que há bastante espaço para evolução, mas, assim como foi defendido nos últimos capítulos, modelos de certo modo mais simples e tradicionais ainda apresentam grande potencial, desde que sejam aplicados de forma eficiente.

5.1 – Teoria de Debye-Hückel

A Teoria DH deriva da eletrostática e obedece a algumas hipóteses:

- os íons não se distribuem randomicamente. Íons com cargas opostas atraem-se mutuamente, portanto é mais provável que um ânion seja rodeado por cátions do que por outros ânions, e vice-versa;

- a solução é eletricamente neutra. Ou seja, como um todo o somatório das cargas positivas e negativas em solução deve ser nulo. Este é o chamado Princípio de Eletroneutralidade;

- todo íon é considerado uma esfera de raio r_i, com uma carga pontual em seu centro. É importante notar que r_i não é o raio iônico, mas corresponde à menor distância a que qualquer outro íon pode se aproximar do íon central. É esperado que tal distância reflita o tamanho do íon;

- apesar de a solução como um todo ser eletricamente neutra, ao redor de um íon central haverá um excesso de íons de cargas opostas. Essa nuvem esférica ao redor do íon central possuirá uma carga líquida igual à do íon central, mas de sinal oposto, e pode ser chamada de atmosfera iônica.

O modelo proposto por Debye-Hückel consiste no cálculo da energia desprendida no carregamento de todos os íons em solução. Para entender como isso funciona, supõe-se primeiramente uma solução em que os íons se encontrem devidamente posicionados, mas na qual não haja interações coulombianas. A diferença entre a energia livre de Gibbs molar de um soluto real e a energia livre de Gibbs molar de um soluto ideal é igual ao trabalho elétrico de se carregar todos os íons simultaneamente nessa configuração. É possível mostrar que o potencial químico do eletrólito é igual à soma das contribuições dos potenciais químicos de seus cátions e ânions.

A chamada Lei Limite de Debye-Hückel é válida apenas para soluções muito diluídas (até 0,001 molal), para as quais os raios de máxima aproximação de todos os eletrólitos são semelhantes. A partir desse resultado também é possível obter as formas para propriedades termodinâmicas como as energias livres de Helmholtz ou de Gibbs em excesso (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

A solução analítica da Equação de Poisson-Boltzmann com menos simplificações levaria a formas distintas da Teoria DH, que possuiriam maior faixa de aplicação. Um exemplo é a Lei Limite de Debye-Hückel Estendida, aplicável a concentrações de até 0,1 molal e bastante utilizada em conjunto com o modelo UNIQUAC (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). Ainda assim, tais modelos falham na predição do comportamento de sistemas menos diluídos, onde a contribuição das forças de curto alcance é maior, pois a Teoria DH leva em consideração apenas as interações de longo alcance entre os íons em solução. Ela não considera as interações de curto alcance entre íons e solvente e entre diferentes solventes. Portanto, um modelo mais completo deverá contar com termos representativos de tais interações.

5.2 – Constante Dielétrica e Permissividade

Uma coisa que é comum a todas as contribuições citadas anteriormente (os termos originários das teorias DH e MSA, bem como o termo de Born e SR2) é a importância da constante dielétrica (ou permissividade relativa) do meio, ϵ. A constante dielétrica de um meio é uma medida da resistência imposta por este meio à propagação do efeito das forças coulombianas. Desse modo, as forças coulombianas são reduzidas em um meio com elevada constante dielétrica. Para o vácuo, por definição, $\epsilon = 1$. Para a água a 25 °C, $\epsilon = 78{,}4$. Com a constante dielétrica pode-se calcular a permissividade absoluta ϵ_S de um solvente, dada pela Equação 99:

$$\epsilon_S = \epsilon\epsilon_0 \quad (99)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

Para soluções diluídas, pode-se assumir que a constante dielétrica é idêntica à do solvente puro. No entanto, pode ser observado que para soluções concentradas a constante dielétrica diminui com a concentração e, portanto, o feito da presença dos sais deveria ser levado em consideração. Isso é particularmente importante para misturas de solventes. Portanto são necessárias correlações para descrever o comportamento da constante dielétrica em função da concentração, correlações que serão fundamentais no cálculo da derivada da energia livre de Helmholtz pela concentração para determinação do coeficiente de atividade.

Para se calcular a constante dielétrica de misturas, deve-se entender como a polarização elétrica se relaciona com a constante dielétrica. Para isso alguns modelos estão disponíveis, como as expressões de Clausius–Mosotti e de Kirkwood (HARVEY, A.; LEMMON, 2005). Depois, pode ser mostrado que a constante dielétrica de misturas líquidas pode ser aproximada pela média volumétrica da constante dielétrica dos componentes puros, de acordo com a Equação 100 (HARVEY; PRAUSNITZ, 1987).

$$\epsilon = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{NC} V_i \epsilon_i \quad (100)$$

Alguns exemplos de correlação da constante dielétrica com a concentração de eletrólitos são as equações de Michelsen e Mollerup (2007), Pottel *et al*. (1973) e Simonin *et al*. (1996), essa última dependendo do ajuste de um parâmetro.

5.3 – Teoria de Lewis-Randall e Teoria de McMillan-Mayer

Modelos destinados ao tratamento de sistemas com eletrólitos geralmente combinam termos de curto alcance (UNIQUAC, NRTL, equações de estado, etc.) com termos de longo alcance (que podem ser baseados na Teoria DH ou MSA). A questão é que cada um desses termos se baseia em uma concepção distinta do sistema físico envolvido, que são as teorias de Lewis-Randall e de McMillan-Mayer.

Segundo a concepção de Lewis-Randall, o solvente é visto como um componente, que interage com as moléculas ou íons dispersos no meio em interações de curto alcance. A composição do meio pode ser considerada uniforme ou variar localmente. Nessa concepção, as variáveis independentes normalmente utilizadas são temperatura, pressão e o número de mols de todas as espécies.

Já na concepção de McMillan-Mayer, o solvente é visto não mais como moléculas isoladas, mas como um meio contínuo, caracterizado por sua constante dielétrica, através do qual as moléculas ou íons de soluto interagem entre si em longo alcance. Nessa concepção, as variáveis independentes costumam ser temperatura, pressão, o número de mols de soluto e o potencial químico do solvente. Desse modo, há certa inconsistência em se somar contribuições baseadas nestas diferentes concepções.

A questão é basicamente que, do formalismo mecânico estatístico no qual se embasa a Teoria de McMillan-Mayer, advém que o trabalho elétrico feito na solução para o carregamento dos íons corresponde essencialmente a uma variação na energia livre de Helmholtz em excesso, dA^E, do sistema. Porém, o potencial termodinâmico básico para o tratamento de sistemas na abordagem de

Lewis-Randall é usualmente a energia livre de Gibbs em excesso, G^E. Negligenciar a correção entre ambas as abordagens seria o equivalente a se calcular diretamente dG^E por meio de um processo de carregamento imaginário, no qual todos os íons são carregados simultaneamente (Cardoso, 1988). Essa foi a hipótese adotada para o desenvolvimento da Lei Limite de Debye-Hückel.

A princípio, portanto, as propriedades termodinâmicas originárias de uma concepção deveriam ser convertidas antes de serem adicionadas aos termos oriundos da outra. Segundo Kontogeorgis e Folas (2010), há muita discussão com relação a isso na literatura. Prausnitz *et al*. (1999) mencionam diversos trabalhos que mostram que, para a modelagem de soluções salinas em solvente único, não há efeito significativo da combinação das diferentes abordagens. Mas isso pode vir a ser um problema para sistemas envolvendo misturas de solventes.

Uma forma de se corrigir o modelo devido à diferença entre as duas abordagens pode ser vista no trabalho de Cardoso (1988). No entanto, a maior parte dos modelos propostos na literatura não inclui qualquer tipo de correção devida a esse problema e alguns autores argumentam que qualquer inconsistência pode ser absorvida no ajuste dos parâmetros dos modelos (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

5.4 – Evolução dos Modelos Termodinâmicos Aplicados a Eletrólitos

Segue-se uma breve revisão bibliográfica que revela como a modelagem de equilíbrio de fases de soluções eletrolíticas evoluiu nas últimas décadas e como os conceitos discutidos nas seções anteriores vem sendo incorporados na modelagem de equilíbrio de fases.

5.4.1 – Modelos de G^E Aplicados a Eletrólitos

No início, a forma mais comum de se proceder no tratamento de soluções eletrolíticas era através da utilização de modelos de coeficiente de atividade. Estes eram (e ainda são) frequentemente preferidos por causa da vasta gama de parâmetros disponíveis na literatura para sua aplicação. A maioria dos modelos

de coeficiente de atividade seria composta, então, por um termo baseado na Teoria de Debye-Hückel (DH) ou MSA (*Mean Spherical Aproximation*) para a consideração de interações iônicas de longo alcance e um modelo de composição local (como NRTL ou UNIQUAC) para a consideração de interações de curto alcance.

Uma grande revisão bibliográfica de modelos de coeficiente de atividade aplicados a sistemas eletrolíticos foi feita por Pessoa (1992). Foram listados cerca de 30 títulos, publicados até o final da década de 1980. Uma revisão de contribuições mais recentes de modelos de coeficiente de atividade é apresentada por Kontogeorgis e Folas (2010). Segundo os autores, três categorias de modelos, também discriminadas por Pessoa (1992), receberam maior atenção nos últimos anos. Estas são as categorias que consideram a extensão de expressões do tipo virial, NRTL ou UNIQUAC com um modelo do tipo DH.

O modelo de Pitzer (1973) foi extensivamente utilizado e provê excelentes resultados para o coeficiente médio iônico em soluções de elevadas molalidades e para o equilíbrio sólido-líquido em sistemas água-sais. Entretanto, um número muito grande de parâmetros é normalmente necessário e misturas de sais requerem ainda mais parâmetros.

O modelo e-NRTL, desenvolvido por Chen e Evans (1986), faz uso de um termo do tipo Pitzer-Debey-Hückel e de um termo de Born para as interações de longo alcance. Um termo NRTL é utilizado para descrever as interações de curto alcance. Tal modelo tem sido muito empregado na modelagem de sistemas envolvendo CO_2, H_2S, água e alcanolaminas, bem como em diversos sistemas industriais envolvendo ácidos fortes, como em plantas de ácido sulfúrico ou ácido nítrico (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

Mais recentemente, Papaiconomou *et al*. (2003) testaram a combinação do modelo MSA (para as interações de longo alcance) com o modelo NRTL (para as interações de curto alcance). Entretanto, como a contribuição do modelo NRTL é maior para elevadas concentrações (nas quais as interações entre os íons são de curto alcance), os parâmetros do NRTL foram considerados dependentes da concentração. Também foi adicionado um termo do tipo Born. O modelo obteve desvios inferiores a 0,5 % na predição do coeficiente osmótico de 19 soluções aquosas de eletrólitos fortes, com a estimação de 5 parâmetros. Este ajuste piora um pouco com a redução do número de parâmetros para 3, mas se mantém

abaixo de 1,0 % para quase todos os sistemas. Todos esses resultados foram obtidos a 25 ºC. Quando misturas de solvente metanol/água e etanol/água foram testadas, desvios de até 5,0 % foram obtidos na predição do coeficiente de atividade médio iônico. Soluções aquosas de LiCl e NaCl foram avaliadas em temperaturas de até 100 ºC com a introdução de dependência com a temperatura em alguns dos parâmetros. Nesses casos, desvios inferiores a 0,5 % foram obtidos para os coeficientes osmóticos. Entretanto, os autores não avaliaram o comportamento da pressão de vapor para estes sistemas e não compararam os resultados com trabalhos da literatura (PAPAICONOMOU *et al.*, 2002).

O modelo UNIQUAC Estendido, de Thomsen e Rasmussen (1999), faz uso de um termo do tipo Debye-Hückel para as interações de longo alcance e de um termo UNIQUAC para as interações de curto alcance. Ele tem sido extensivamente aplicado tanto para sistemas envolvendo um único solvente quanto para múltiplos solventes, metais pesados, vários tipos de equilíbrio de fases (VLE, LLE, SLE) entre outras aplicações. Há na literatura um extenso banco de dados com parâmetros para este modelo (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

A questão é que, assim como o modelo de Pitzer, os modelos e-NRTL e UNIQUAC Estendido requerem um grande número de parâmetros e para estimação desses parâmetros outro grande número de dados experimentais se faz necessário, o que pode ser um problema.

5.4.2 – Equações de Estado Aplicadas a Eletrólitos

A princípio, qualquer equação de estado tradicional (PR, SRK, etc.) pode também ser combinada com teorias sobre eletrólitos, como as teorias de Debye-Hückel ou MSA, para a criação de modelos capazes de lidar com tais substâncias. A combinação desses modelos pode se dar na regra de mistura, onde um coeficiente de atividade para os eletrólitos seria levado em consideração juntamente com termos próprios de um modelo de energia livre de Gibbs em excesso (UNIQUAC, NRTL, etc.) para uma melhor representação das interações de curto alcance. A vantagem desse procedimento é que o tratamento das fases líquida e gasosa seria o mesmo, fazendo, em teoria, com que o modelo possa ser aplicado em maiores faixas de temperatura e pressão.

Em geral, os modelos desse tipo presentes na literatura se diferenciam em vários aspectos, como na equação de estado que representa as interações não-eletrolíticas; na presença ou não de um termo associativo e se o termo associativo é aplicado apenas ao solvente ou entre solvente e íons; na teoria usada para a representação das interações iônicas de longo alcance; e se termos auxiliares, como um termo do tipo Born ou SR2, são incluídos. Uma breve revisão acerca das principais propostas de equações de estado para eletrólitos é feita por Kontogeorgis e Folas (2010).

Jin e Donohue (1988a,b, 1991) usaram a equação de estado PACT (*Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory*) para representar as interações de curto alcance e um termo MSA para os eletrólitos. O modelo foi aplicado a cálculos de coeficiente de atividade médio iônico, densidade e equilíbrio sólido-líquido para misturas de água e múltiplos sais. Também foi aplicado à modelagem de sistemas contendo água e eletrólitos fracos, como amônia, CO_2, SO_2 e H_2S.

Pessoa (1992) combinou a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com um modelo UNIQUAC Estendido através do procedimento de Heidemann e Kokal (1990) para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor de vários sistemas com eletrólitos, incluindo mistura de solventes. Nesse trabalho não foram estimados parâmetros. Todos os parâmetros de interação binária necessários para o modelo UNIQUAC foram tirados da literatura e foi mostrado que tal combinação entre equação de estado e modelo de energia livre de Gibbs em excesso (EdE/G^E) é capaz de apresentar resultados pelo menos tão bons quanto o próprio modelo UNIQUAC Estendido sozinho.

O modelo LCVM também já foi aplicado a eletrólitos. Para a modelagem de sistemas envolvendo CO_2 (ou H_2S), água e alcanolaminas, Vrachnos *et al*. (2004; 2006) combinaram a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com o modelo UNIQUAC Estendido por metodologia LCVM. O termo Debye-Hückel utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade dos solventes possuía a mesma forma utilizada por Pessoa (1992). A constante dielétrica da mistura de solventes foi calculada pela regra de mistura de Oster (FRANKS, 1973), assim como também foi feito por Cardoso e O'Connell (1987), Cardoso (1988), Macedo *et al*. (1990) e Pessoa (1992). Foi admitida dependência linear com a temperatura para os parâmetros de interação binária do UNIQUAC. O método foi capaz de representar

dados experimentais de equilíbrio de fases satisfatoriamente para uma extensa faixa de temperaturas (40-120 °C).

Fürst e Renon (1993), Zuo *et al*. (2000a,b) e Vu *et al*. (2002) usaram a equação de estado SRK combinada com termos MSA, SR2 e uma expressão para a constante dielétrica. O modelo foi aplicado ao cálculo de coeficiente osmótico de várias substâncias, além de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de misturas de solventes e formação de hidratos.

Myers *et al*. (2002), ao contrário dos outros autores, propõem um modelo sal-específico, combinando a equação PR com translação volumétrica e termos MSA e Born. Tal modelo foi utilizado em cálculos de coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e densidade para um grande número de misturas água-sal, a maior parte a 25 °C. Ao contrário do modelo de Fürst e Renon (1993), o modelo de Myers *et al*. ignora o efeito da concentração de sais sobre a constante dielétrica da água.

Lin *et al*. (2007) combinaram a equação SRK com o coeficiente de atividade de Debye-Hückel para cálculos de coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico, volume molar aparente e equilíbrio sólido-líquido de sistemas multicomponentes contendo água e diversos íons. Eles também testaram uma modificação do modelo de Myers *et al*., porém em uma configuração íon-específica e com modificações no termo MSA. Os modelos mostrados por Myers *et al*. e Lin *et al*. apresentam apenas três parâmetros por sal (ou íon), que são os parâmetros de energia e co-volume da equação PR e mais o diâmetro do sal (ou íon). A translação volumétrica não é aplicada aos sais (ou íons) e parâmetros de interação binária só são aplicados para interações entre íons. Este pequeno número de parâmetros é uma característica bastante positiva. No entanto, deve-se atentar para o fato de que dois deles são parâmetros dimensionais (o co-volume e o diâmetro) e devem estar bastante correlacionados, o que dificultaria o processo de estimação. Os diâmetros moleculares (ou iônicos) calculados costumam diferir bastante dos valores experimentais (LIN; THOMSEN; DE HEMPTINNE, 2007).

5.4.3 – Equações do Tipo SAFT

Nos últimos anos, observa-se uma tendência à aplicação de modelos do tipo SAFT também na modelagem de equilíbrio de fases de soluções eletrolíticas. Behzadi *et al*. (2005), por exemplo, utilizaram a equação SAFT-VR para modelar sistemas contendo sete diferentes solventes associativos (água e álcoois) e 23 eletrólitos fortes. As interações de longo alcance foram modeladas por um termo do tipo MSA. Para cada solvente puro foram estimados sete parâmetros, levando a desvios de 0,75 % a 2,57 % para a pressão de vapor e de 1,90 % a 3,76 % para o volume da fase líquida. Com estes parâmetros e mais alguns parâmetros íon-específicos ou sal-específicos, foi possível predizer a pressão de vapor e o volume molar de soluções salinas com desvios relativos médios globais de até 3,54 % e 3,29 %, respectivamente, apesar dos valores variarem muito entre os sistemas, podendo chegar a 10 % em alguns casos.

Lee e Kim (2009) testaram o acoplamento da equação PC-SAFT com o modelo MSA. A equação resultante possuía 4 parâmetros para cada espécie iônica. Os parâmetros foram estimados no ajuste da densidade e do coeficiente médio iônico de 26 soluções aquosas de sal único a 25 ºC e 1 bar e puderam ser aplicados com resultados satisfatórios no cálculo de coeficiente osmótico e atividade da água para estes sistemas e para sistemas contendo dois sais.

Rozmus *et al*. (2013) modelaram soluções de eletrólitos fortes e água, dióxido de carbono e metano com uma extensão da equação PPC-SAFT (termos de esfera rígida, MSA e Born) e obtiveram excelentes resultados para temperaturas de até 200 ºC, sem requerer a adoção de parâmetros dependentes da temperatura. Segundo os autores, um único parâmetro íon-específico teve de ser estimado. A estimação dos parâmetros se deu pelo ajuste da densidade e do coeficiente médio iônico. O modelo ePPC-SAFT se mostrou superior ao PC-SAFT na predição do coeficiente médio iônico, mas inferior na predição da densidade. Também foi avaliada a sua capacidade de predição da pressão de vapor de algumas soluções de eletrólitos fortes, obtendo desvios entre 1,89 % e 5,88 %.

Schlaikjer *et al*. (2017) mostraram que equações do tipo CPA apresentam resultados de solubilidade de sais mais acurados que o modelo UNIQUAC Estendido, por exemplo, a elevadas temperaturas, mas que este último é superior

na predição do coeficiente de atividade. No geral, o desempenho de ambos os modelos é semelhante.

5.4.4 – Conclusões Tiradas da Revisão Bibliográfica acerca da Modelagem de Sistemas Eletrolíticos

Como pode ser visto, a literatura dispõe de várias alternativas para a descrição de sistemas eletrolíticos e, como se trata de uma área de constante interesse e maior complexidade, novos modelos, ou combinações de modelos, estão sempre sendo propostos. Entretanto, duas lacunas podem ser identificadas nesse campo.

A primeira é com relação à verdadeira importância da consideração de teorias eletrostáticas na predição do equilíbrio de fases. Quando o interesse está exclusivamente no cômputo de coeficiente médio iônico ou coeficiente osmótico, entende-se que a incorporação de termos do tipo MSA ou Debye-Hückel seja fundamental. Mas quando o interesse está em se prever a influência da presença de sais no equilíbrio líquido-vapor de mistura de solventes, será que os termos de longo alcance fazem tanta diferença assim? São poucos os trabalhos que levam isso em consideração e pular essa etapa poderia vir a ocasionar um esforço desnecessário.

A segunda lacuna é a ausência de um banco de dados comum onde os modelos possam ser testados e comparados. Em geral, um determinado modelo é proposto e testado sobre um certo sistema de interesse. Se apresentar bons resultados, esses resultados são publicados. E daí começam a surgir as correntes de pesquisadores que, possuindo interesses em comum, recorrerão sempre aos mesmos modelos, muitas vezes com os mesmos parâmetros. Não há nada de errado nisso, é o caminho natural. Mas não seria interessante poder comparar os diferentes modelos e identificar as capacidades e limitações de cada um? Isso também poderia se refletir em economia de tempo e esforço no futuro.

Por conta disso, neste capítulo, assim como foi feito no capítulo anterior, objetivou-se não apenas a proposição de um modelo termodinâmico como também a recuperação de um extenso banco de dados de misturas eletrolíticas, que já foi utilizado na literatura em estudos semelhantes e que permite uma

análise comparativa dos resultados (DAHL; MACEDO, 1992; MACEDO; SKOVBORG; RASMUSSEN, 1990; PESSOA, 1992; SANDER; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1986; ZUO; FURST, 1998).

Além disso, dando continuidade à proposta de avaliação gradual de modificações na equação PR, o efeito da inclusão do termo eletrostático por meio da metodologia de Heidemann-Kokal é analisado e a comparação com outras regras de mistura é realizada *a posteriori*. O modelo e a metodologia são apresentados de forma detalhada, de modo a servirem de base para futuros estudos.

5.5 – Modelagem de Eletrólitos Fortes: Sistemas Água-Álcool-Sal

Define-se aqui como eletrólitos fortes aqueles compostos que, em solução aquosa, se dissociam completamente gerando espécies iônicas. Diversos processos industriais fazem uso de soluções contendo eletrólitos fortes, como por exemplo a extração comercial do alumínio, o refino do cobre, processos de galvanoplastia, produção de fertilizantes, etc. Tais compostos também são de grande interesse para a indústria de petróleo, pois fazem parte, por exemplo, da composição dos reservatórios. Por isso, já há bastante tempo a modelagem termodinâmica desse tipo de sistema vem sendo estudada e este continua sendo um tema bastante interessante por conta dos elevados desvios de idealidade que lhe são inerentes.

Especificamente no que diz respeito a equilíbrio líquido-vapor, sistemas eletrolíticos com misturas de solventes encontram grande aplicação industrial em processos de destilação extrativa, onde se exploram efeitos de *salting out* para a geração de produtos de maior qualidade com um menor custo (FURTER; COOK, 1967; FURTER, 1977).

5.5.1 – Proposta de Modelo

Nesta seção serão detalhadas as equações que comporão o modelo termodinâmico proposto para a modelagem do equilíbrio de fases de soluções eletrolíticas, doravante chamado PR-UNIQUAC-DH.

Assim como foi feito com os sistemas binários do capítulo anterior, a proposta do modelo PR-UNIQUAC-DH é acoplar a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, com função alfa de Almeida-Aznar-Telles, ao modelo UNIQUAC para correção da não-idealidade presente na fase líquida. Entretanto, neste caso, algumas alterações são importantes.

Em primeiro lugar, assume-se que os eletrólitos fortes em solução se encontrarão completamente dissociados. Isso significa que, na prática, não existe a espécie salina neutra em equilíbrio no sistema. As composições informadas pelos dados experimentais, portanto, seja na forma de fração molar ou molalidade, não passam de composições “virtuais” ou “observáveis” e o algoritmo proposto deve ser capaz de calcular a composição real das fases, com os íons em solução.

Em segundo lugar, devido à elevada força das interações iônicas, de longo alcance, assume-se, sem significativo prejuízo teórico, que as espécies iônicas permanecerão totalmente em fase líquida. Desse modo, o cômputo do coeficiente de fugacidade para estes componentes não se faz necessário. Como consequência, também não se fazem necessários parâmetros como propriedades críticas e fator acêntrico. Os únicos parâmetros necessários para as espécies iônicas são os parâmetros r e q do UNIQUAC, dos quais a literatura dispõe. Tanto o método de Heidemann-Kokal quanto o termo de Debye-Hückel têm a vantagem de não necessitarem de parâmetros ajustáveis adicionais para cada substância (PESSOA, 1992).

Tendo isso em consideração, foi proposta a seguinte estrutura para o algoritmo de ponto de bolha, mostrada na Figura 27. Os somatórios relativos à composição da fase vapor são feitos apenas para os solventes.

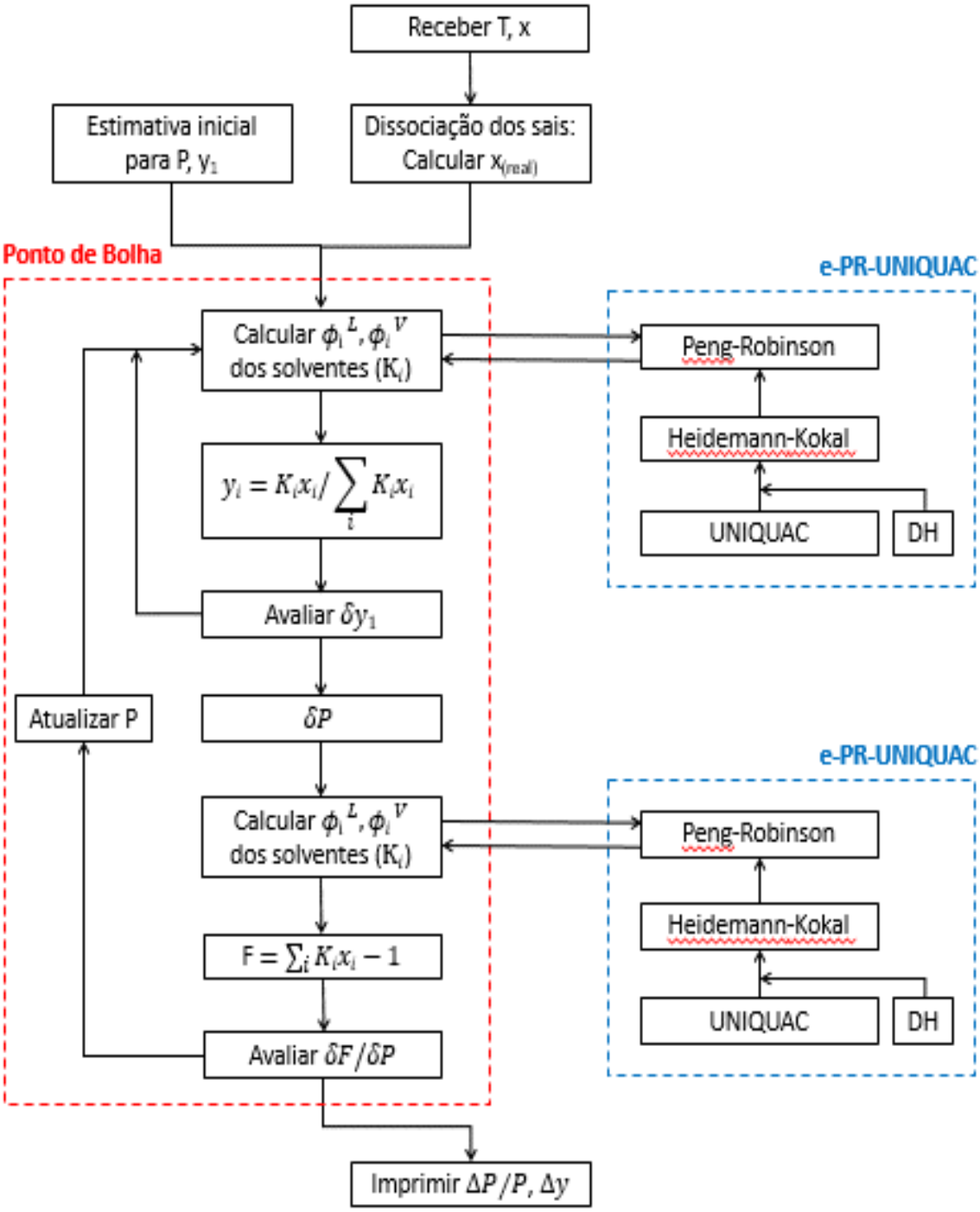

Figura 27. Algoritmo para cálculo de ponto de bolha.

O modelo EUNI (*Extended UNIQUAC*), utilizado por Pessoa (1992), considera o termo combinatorial original, mas no termo residual os parâmetros de interação passam a carregar uma dependência com a temperatura e com a concentração para todas as interações de curto alcance, seja molécula-molécula, molécula-íon e íon-íon.

Do ponto de vista do tratamento de misturas eletrolíticas, é muito comum a adoção de convenção assimétrica para o cálculo dos coeficientes de atividade. Ou seja, tanto para os solventes quanto para os solutos o coeficiente de atividade será mais próximo da unidade quanto mais diluída for a mistura. Isso pode ser conseguido definindo-se o coeficiente de atividade racional assimétrico, conforme a Equação 101:

$$\gamma_b^* = \frac{\gamma_b}{\gamma_b{}^{\infty}} \quad (101)$$

Nesta equação, $\gamma_b{}^{\infty}$ é o coeficiente de atividade simétrico à diluição infinita para o soluto b. Os termos UNIQUAC à diluição infinita são obtidos no limite em que a fração molar dos solventes (na verdade, a água) tende à unidade e podem ser vistos nas Equações 102 e 103 (LINDHOLDT, 2008).

$$\ln \gamma_i{}^{\infty(C)} = \ln\left(\frac{\mathrm{r}_i}{r_w}\right) + 1 - \left(\frac{\mathrm{r}_i}{r_w}\right) - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \frac{\mathrm{r}_i \mathrm{q}_\mathrm{w}}{\mathrm{r}_w \mathrm{q}_\mathrm{i}} + 1 - \frac{\mathrm{r}_i \mathrm{q}_\mathrm{w}}{\mathrm{r}_w \mathrm{q}_\mathrm{i}}\right) \quad (102)$$

$$\ln \gamma_i{}^{\infty(R)} = q_i(1 - \ln \tau_{wi} - \tau_{iw}) \quad (103)$$

Nestas equações, o subscrito w refere-se à água.

Pessoa (1992) utilizou a extensão do modelo UNIQUAC para eletrólitos proposta por Sander *et al*. (1986) e revisada por Cardoso e O'Connell (1987), onde o coeficiente de atividade é calculado com a inclusão de um termo eletrostático do tipo DH, conforme mostrado da Equação 104.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i{}^{(DH)} + \ln \gamma_i{}^{(C)} + \ln \gamma_i{}^{(R)} \quad (104)$$

Para os solutos, a equação teria a forma:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i{}^{(DH)} + \ln \gamma_i{}^{(C)} - \ln \gamma_i{}^{\infty(C)} + \ln \gamma_i{}^{(R)} - \ln \gamma_i{}^{\infty(R)} \quad (105)$$

A forma do termo Debye-Hückel usada no modelo EUNI (*Extended UNIQUAC*) foi apresentada por Cardoso (1988) e por Macedo *et al*. (1990). O

coeficiente de atividade é calculado de formas distintas para solventes (n) e solutos (b), conforme as Equações 106 e 107:

$$\ln \gamma_n^{DH} = \frac{2A}{B^3}\, MM_n\, \frac{\rho}{\rho_n} g_1 \quad (106)$$

$$\ln \gamma_b^{DH} = -{z_b}^2 A\, g_2 \quad (107)$$

onde:

$$g_1 = 1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{(1 + B\sqrt{I})} - 2\ln\left(1 + B\sqrt{I}\right) \quad (108)$$

$$g_2 = \frac{\sqrt{I}}{(1 + B\sqrt{I}\,)} \quad (109)$$

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i}^{NI} m_i {z_i}^2 \quad (110)$$

$$m_i = \frac{n_i}{\sum_n^{NS} n_n MM_n} \quad (111)$$

$$A = 1{,}327757 \times 10^5 \sqrt{\frac{\rho}{(\epsilon\, T)^3}} \quad (112)$$

$$B = 6{,}359696 \sqrt{\frac{\rho}{\epsilon\, T}} \quad (113)$$

Nessas equações, ρ é a densidade da mistura e ρ_n é a densidade do solvente n puro, ambas em kg/m^3. I é a força iônica. ϵ é a permissividade relativa (ou constante dielétrica) do solvente, que para uma mistura poderia ser calculada a partir das propriedades das substâncias puras. MM_n é a massa molar do solvente n e n_n é seu número de mols. O índice i refere-se a íons e NI e NS são o número de íons e de solventes, respectivamente.

A obtenção dessas expressões é bastante complexa, de modo que não convém apresentá-la neste trabalho. Ela pode ser vista integralmente no trabalho de Cardoso (1988) e consiste fundamentalmente em três partes: a solução da equação linearizada de Poisson-Boltzmann; a derivação de expressões para solutos e solventes, conforme metodologia apresentada por Fowler e Guggenheim (1949) e Robinson e Stokes (1965); e a conversão das expressões para formas mais práticas, de modo que possam ser integradas facilmente em cálculos de equilíbrio de fases (CARDOSO, 1988). Dessa forma fica feita a compatibilização entre as abordagens de Lewis-Randall e McMillan-Mayer e evita-se os problemas relacionados a essa questão.

Ainda com relação ao trabalho de Pessoa (1992), o autor demonstrou que seria possível obter bons resultados para o equilíbrio de fases de misturas eletrolíticas sem a necessidade de tornar os parâmetros de interação binária do UNIQUAC dependentes da temperatura e da composição e que a inclusão do termo DH faria pouca diferença no desempenho geral do modelo, resultado esse que foi confirmado posteriormente por Melo (1994).

5.5.2 – Metodologia

O procedimento adotado neste trabalho consiste em duas etapas. Primeiramente, desejou-se avaliar a relevância do termo DH na modelagem EdE/G^E. Para isso foram estimados parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC para os solventes e íons selecionados em dois momentos: sem a inclusão do termo DH e com o termo DH, conforme apresentado anteriormente. Então, os resultados das modelagens de cada sistema foram comparados entre si e com resultados obtidos com outros modelos reportados na literatura.

Em seguida, o desempenho da regra de mistura de Heidemann-Kokal foi comparado ao das regras de mistura LCVM e Wong-Sandler. Os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC foram estimados novamente, agora considerando as duas outras regras de mistura. No caso do modelo LCVM, avaliou-se a possibilidade de estimação do parâmetro λ juntamente com os parâmetros de interação, de modo a se prover maior flexibilidade à estimação. Entretanto, devido à metodologia adotada nesta seção (de se estimar os

parâmetros progressivamente, associando sistemas que contenham íons comuns), essa abordagem não levou a melhores resultados e, portanto, o valor original de 0,36 foi preservado. Para a regra de mistura WS, os parâmetros k_{ij} relativos às espécies moleculares foram estimados para os conjuntos 1 e 2 constantes na Tabela 17 e foram adotados em todos os demais sistemas. Os valores estimados foram de 0,31683 para o par metanol-água e de 0,15689 para o par etanol-água. Os resultados obtidos com estas regras de mistura foram então comparados aos obtidos com a regra de mistura de Heidemann-Kokal.

5.5.3 – Dados Experimentais

O potencial do modelo frente à descrição do comportamento de soluções contendo eletrólitos fortes foi testado a partir de um extenso banco de dados, gentilmente cedido pelo prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, contendo 57 sistemas eletrolíticos, dentre eles 16 consistindo em misturas água/sal e 41 envolvendo a mistura de dois solventes polares e um sal. Esses sistemas, com suas condições e referências, podem ser vistos na Tabela 16.

Os solventes analisados foram água, metanol e etanol. A literatura é abrangente no que diz respeito a destilação extrativa com sais para desidratação de etanol, dada a origem e a importância deste produto (RONGQI; ZHANTING, 1999). Entretanto, também é possível encontrar aplicação industrial de sais em sistemas contendo metanol e água, como por exemplo para recuperação do metanol ao longo da produção de álcool polivinílico (DOBROSERDOV; BAGROV, 1967). Os sistemas estudados neste trabalho abrangem temperaturas de até 120 °C e pressões baixas, em torno de 1 atm. As espécies iônicas presentes nos sistemas avaliados foram: Na^+, K^+, Li^+, Ca^+, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3COO^-, NO_3^-. A concentração de sais varia entre os sistemas, podendo chegar a até 14 molal em alguns casos.

Quando o modelo DH foi testado, os valores de constante dielétrica para os solventes puros foram obtidos de Maryott e Smith (1951). Quando mais de um solvente se fez presente, a constante dielétrica da mistura foi calculada de acordo com a regra de mistura de Oster, fazendo uso da expressão de Kirkwood como deduzido por Cardoso (1988).

Tabela 16. Dados experimentais de sistemas contendo eletrólitos fortes.

Nº	Sistema	Pts	Temperatura (ºC) / Pressão (bar)	Referência	Nº	Sistema	Pts	Temperatura (ºC) / Pressão (bar)	Referência
1	H2O - NaCl	9	80 - 100 / 0,4 - 0,9	Washburn (1928)	31	EtOH - H2O - KAc	13	80 - 95 / 1,0	Ciparis (1966)
2	-	7	100 / 0,8 - 1,0	Weast (1972)	32	-	20	81 - 85 / 1,0	Burns e Furter (1976)
3	H2O - CACl2	6	100 / 0,6 - 1,0	-	33	-	4	86 - 88 / 1,0	Meranda e Furter (1972)
4	-	18	40 - 120 / 0,0 - 1,0	Washburn (1928)	34	-	17	79 - 101 / 1,0	Schmitt (1975)
5	H2O - KCl	7	100 / 0,8 - 1,0	Weast (1972)	35	-	12	83 - 108 / 1,0	-
6	H2O - LiCl	9	100 / 0,5 - 1,0	-	36	-	6	84 - 89 / 1,0	-
7	-	19	20 - 100 / 0,0 - 1,0	Washburn (1928)	37	-	11	84 - 110 / 1,0	-
8	H2O - NaNO3	9	100 / 0,7 - 1,0	Weast (1972)	38	-	16	78 - 100 / 1,0	-
9	-	11	0 - 100 / 0,0 - 0,9	Washburn (1928)	39	-	15	78 - 89 / 1,0	-
10	H2O - Ca(NO3)2	6	100 / 0,7 - 1,0	Weast (1972)	40	-	12	79 - 102 / 1,0	-
11	-	5	0 - 100 / 0,0 - 0,9	Washburn (1928)	41	-	12	81 - 105 / 1,0	-
12	H2O - KNO3	9	100 / 0,8 - 1,0	Weast (1972)	42	EtOH - H2O - NaBr	15	80 - 119 / 1,0	Meranda e Furter (1972)
13	-	21	70 - 100 / 0,3 - 1,0	Washburn (1928)	43	EtOH - H2O - KBr	14	79 - 112 / 1,0	-
14	H2O - NaAc	8	100 / 0,7 - 1,0	-	44	-	25	82 - 83 / 1,0	Burns e Furter (1976)
15	H2O - NaBr	24	40 - 100 / 0,1 - 1,0	-	45	EtOH - H2O - NaI	17	79 - 90 / 0,9	Gonzalez (1986)
16	-	8	100 / 0,7 - 1,0	Weast (1972)	46	EtOH - H2O - KI	19	77 - 81 / 0,9	-
17	EtOH - H2O - NaCl	20	100 / 0,7 - 1,0	Ciparis (1966)	47	EtOH - H2O - NaF	13	77 - 93 / 0,9	-
18	-	32	100 / 0,7 - 1,0	-	48	MetOH - H2O - NaCl	14	77 - 94 / 0,9	Ciparis (1966)
19	-	15	30 / 0,0 - 0,1	-	49	MetOH - H2O - CaCl2	12	69 - 103 / 1,0	Nishi (1975)
20	EtOH - H2O - CACl2	12	81 - 103 / 1,0	Nishi (1975)	50	-	15	75 - 98 / 1,0	Jacques e Furter (1974)
21	-	62	79 - 94 / 1,0	Ciparis (1966)	51	-	15	25 / 0,1	Ciparis (1966)
22	-	13	86 - 92 / 1,0	Hashitani *et al*. (1968)	52	MetOH - H2O - KNO3	7	60 / 0,2 - 0,8	Schubert (1974)
23	EtOH - H2O - KCl	21	77 - 97 / 0,8 - 1,0	Ciparis (1966)	53	MetOH - H2O - NaAc	21	67 - 87 / 1,0	Dobroserdov e Bagrov (1967)
24	-	13	78 - 109 / 1,0	-	54	MetOH - H2O - NaBr	18	25 / 0,1 - 0,2	Ciparis (1966)
25	EtOH - H2O - LiCl	37	25 / 0,0 - 0,1	-	55	-	12	40 / 0,2 - 0,3	-
26	EtOH - H2O - Ca(NO3)2	14	80 - 94 / 1,0	-	56	-	23	66 - 97 / 1,0	Boone *et al*. (1976)
27	EtOH - H2O - KNO3	8	78 - 84 / 1,0	Rieder e Thompson (1950)	57	-	14	72 - 119 / 1,0	Meranda e Furter (1972)
28	EtOH - H2O - NaAc	37	79 - 98 / 1,0	Bedrossian e Chen (1974)					
29	-	14	79 - 95 / 1,0	Ciparis (1966)					
30	-	18	82 - 84 / 1,0	Burns e Furter (1976)					

5.5.4 – Estimação de Parâmetros

Uma dificuldade inerente à estimação de parâmetros de interação binária para o modelo UNIQUAC é que a região de busca dos parâmetros é muito grande. Apesar de esses parâmetros possuírem um significado físico bem definido, como discutido anteriormente, os valores assumidos pelos parâmetros podem diferir muito de um composto para outro, principalmente quando eletrólitos estão envolvidos. Além disso, a sensibilidade do modelo aos parâmetros pode ser muito pequena.

Por isso, assim como em outros momentos dessa tese, a metodologia adotada para a estimação consistiu na utilização de um algoritmo PSO seguido de um algoritmo do tipo *Quasi*-Newton. O resultado obtido no algoritmo PSO foi usado como ponto de partida para a busca determinística do método *Quasi*-Newton. O número de partículas e de iterações foi ajustado para cada sistema, à

medida que os cálculos foram sendo executados. Em alguns casos, 10.000 partículas foram necessárias para se obter bons resultados.

A função objetivo utilizada em ambos os métodos é apresentada na Equação 114:

$$F = \sum_{i=1}^{N_{Pts}} \frac{\left|P_{EXP,i} - P_{CAL,i}\right|}{P_{EXP,i}} + \frac{\left|y_{1,EXP,i} - y_{1,CAL,i}\right|}{y_{1,EXP,i}} \quad (114)$$

Nessa equação, N_{Pts} é o número de pontos experimentais, $P_{EXP,i}$ e $P_{CAL,i}$ são as pressões experimentais e calculadas, respectivamente, no ponto *i*, e $y_{1,EXP,i}$ e $y_{1,CAL,i}$ são as frações molares do solvente (1) na fase vapor experimentais e calculadas, respectivamente, no ponto *i*.

Para estimação foi considerado que íons com cargas de mesmo sinal não interagem entre si. Essa hipótese é tanto melhor quanto mais diluídos forem os sistemas e contribui para a redução do número de parâmetros. Além disso, os parâmetros foram considerados dependentes da temperatura, de acordo com a Equação 90, com T^0 = 298,15 K.

Os 57 sistemas foram organizados em 33 conjuntos, de acordo com seus íons comuns. Os conjuntos 3 a 9 foram formados por cátions em comum. Os conjuntos 10 a 19 foram formados por ânions em comum. E os conjuntos 20 a 33 foram formados por sais em comum. A medida que os parâmetros iam sendo estimados, eles iam sendo incorporados nos arquivos de entrada para serem usados nos cálculos posteriores. Por exemplo, os valores obtidos para os parâmetros estimados nos conjuntos 1 e 2, relacionados às interações entre água e álcoois, foram incluídos nas estimações para os conjuntos 3 a 33. Os valores obtidos para os parâmetros estimados nos conjuntos 3 a 9, para interações entre solventes e cátions, foram incluídos nas estimações dos conjuntos 10 a 33. E assim por diante. Dessa forma, cada parâmetro foi estimado com toda a informação disponível até então, o que faz desse procedimento mais robusto. Um esquema representativo deste procedimento é mostrado na Figura 28.

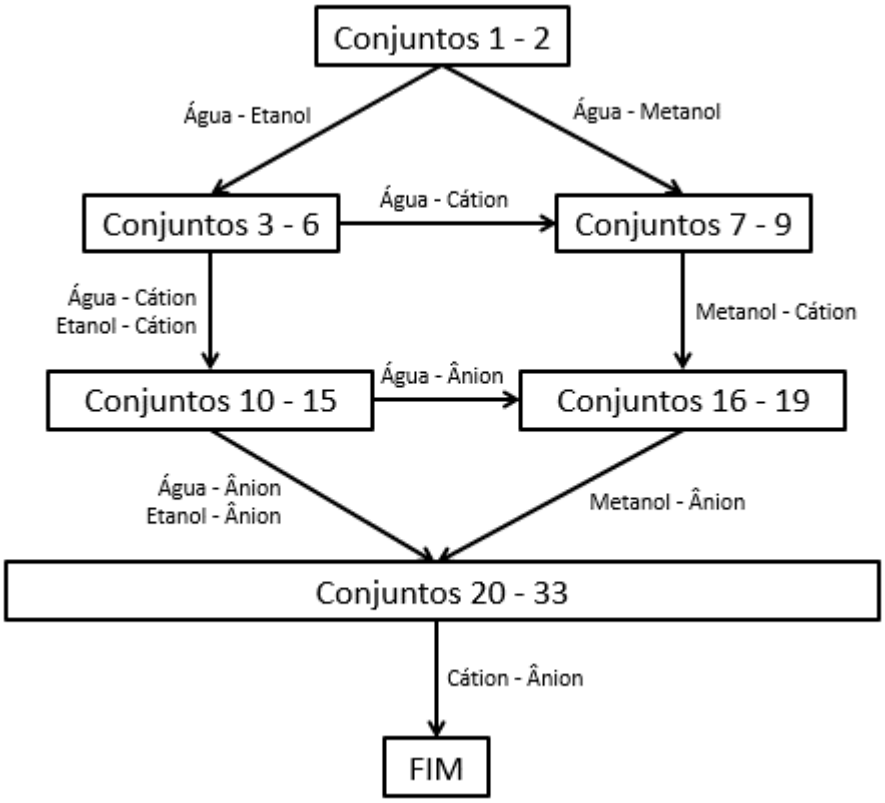

Figura 28. Representação esquemática do fluxo de informação na estimação de parâmetros.

Com essas considerações, o número total de parâmetros estimados foi de 166. Para isso, foram usados 922 pontos experimentais, conforme metodologia apresentada na Tabela 17. Os parâmetros estimados dessa maneira podem ser vistos no Apêndice A5. Um leitor mais atento poderia se perguntar se esses tantos parâmetros não estariam correlacionados. Alguns resultados que serão mostrados mais adiante indicam que sim, mas é importante destacar que um alto valor de correlação entre os parâmetros também é uma consequência intrínseca à formulação matemática do modelo UNIQUAC.

Para se ter uma ideia da diferença de velocidade computacional entre as regras de mistura, foram realizadas triplicatas na estimação dos parâmetros dos conjuntos 5, 19 e 26, durante a qual se computou a diferença de tempo entre o início e o término da execução do método de enxame de partículas. O Conjunto 5 é o maior de todos e envolve etanol. O conjunto 19 é o menor de todos e envolve metanol. E o conjunto 26, que envolve ambos os álcoois e contém íons diferentes, possui um tamanho intermediário. Os resultados são mostrados na Tabela 18. Todos os cálculos foram realizados de forma simultânea, três a três, em um

computador com processador Intel® Core™ i7-6500U, com 2 núcleos de processamento, 4 *threads* e 8 GB de memória RAM.

Tabela 17. Estratégia de Estimação para os Sistemas contendo Eletrólitos Fortes.

Conj.	Sistemas Envolvidos	Componentes	Nº Pts	Nº BIPs
	Mistura de Solventes			
1	(NIESEN *et al.*, 1986; PAUL, 1976)	Etanol / H_2O	21	4
2	(KOJIMA *et al.*, 1968)	Metanol / H_2O	19	4
	Parâmetros Envolvendo Solventes e Cátions			
3	1, 2, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 28, 29, 30, 42, 45, 47	Etanol / H_2O / Na^+	257	8
4	3, 4, 10, 11, 20, 21, 22, 26	Etanol / H_2O / Ca^{2+}	136	8
5	5, 12, 13, 23, 24, 27, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 46	Etanol / H_2O / K^+	273	8
6	6, 7, 25	Etanol / H_2O / Li^+	65	6
7	48, 53, 54, 55, 56, 57	Metanol / H_2O / Na^+	102	4
8	49, 50, 51	Metanol / H_2O / Ca^{2+}	42	4
9	52	Metanol / H_2O / K^+	7	2
	Parâmetros Envolvendo Solventes e Ânions			
10	14, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41	Etanol / H_2O / Ac^-	214	8
11	47	Etanol / H_2O / F^-	13	8
12	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25	Etanol / H_2O / Cl^-	299	8
13	15, 16, 42, 43, 44	Etanol / H_2O / Br^-	86	8
14	45, 46	Etanol / H_2O / I^-	36	8
15	8, 9, 10, 11, 12, 13, 26, 31	Etanol / H_2O / NO_3^-	83	8
16	53	Metanol / H_2O / Ac^-	21	4
17	48, 49, 50, 51	Metanol / H_2O / Cl^-	56	4
18	54, 55, 56, 57	Metanol / H_2O / Br^-	67	4
19	52	Metanol / H_2O / NO_3^-	7	2
	Parâmetros Envolvendo Cátions e Ânions			
20	14, 28, 29, 30, 53	Na^+ / Ac^-	98	4
21	47	Na^+ / F^-	13	4
22	1, 2, 17, 18, 19, 48	Na^+ / Cl^-	97	4
23	15, 16, 42, 54, 55, 56, 57	Na^+ / Br^-	114	4
24	45	Na^+ / I^-	17	4
25	8, 9	Na^+ / NO_3^-	20	4
26	3, 4, 20, 21, 22, 49, 50, 51	Ca^{2+} / Cl^-	153	4
27	10, 11, 26	Ca^{2+} / NO_3^-	25	4
28	31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41	K^+ / Ac^-	137	4
29	5, 23, 24	K^+ / Cl^-	40	4
30	43, 44	K^+ / Br^-	39	4
31	46	K^+ / I-	19	4
32	12, 13, 27, 52	K^+ / NO_3^-	45	4
33	6, 7, 25	Li^+ / Cl^-	65	4

Tabela 18. Comparação de tempo computacional de execução do PSO.

Conjunto	Regra de Mistura	Tempo (s)		
		1	2	3
5	HK	12911	13135	13470
	LCVM	12352	12526	12877
	WS	12435	12732	13007
19	HK	542	540	542
	LCVM	536	534	538
	WS	585	585	588
26	HK	6582	6590	6965
	LCVM	6204	6181	6540
	WS	7687	7715	8099

Como pode ser observado, a regra de mistura LCVM foi a mais veloz em todas as amostragens. Para o Conjunto 5, a regra de mistura de Wong-Sandler levou a 2 % de perda de desempenho e a regra de Heidemann-Kokal a 5 % de desempenho, o que pode ser considerado desprezível. Para o Conjunto 19, HK levou a uma perda de apenas 1 %, enquanto a regra WS levou a uma perda de até 10 %. Para o Conjunto 26, houve até 7 % de perda com a regra HK e 25 % de perda com a regra WS. O desempenho geral da regra HK pode ser considerado superior ao da regra WS, resultado diferente do observado para sistemas binários simples no Capítulo 4.

5.5.5 – Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na primeira etapa, após estimação dos parâmetros de interação binária, podem ser vistos na Tabela 19. Nela, a modelagem realizada neste trabalho é comparada com os resultados obtidos para os mesmos sistemas por Macedo *et al*. (1990) com o modelo UNIQUAC modificado, por Dahl e Macedo (1992) com o MHV2 e por Pessoa (1992) com o modelo PRUNI. As diferenças deste último para o modelo PR-UNIQUAC-DH, proposto neste trabalho, são: a função alfa de Soave (1984) ao invés da de Almeida-Aznar-Telles, a ausência da dependência com a temperatura nos parâmetros e o uso de parâmetros da literatura, sem estimação.

Tabela 19. Resultados da estimação de parâmetros para eletrólitos fortes (x 10^2).

Nº	Sistema	UNIQUAC Macedo *et al.*		MHV2 Dahl-Macedo		PRUNI Pessoa		Este Trabalho PR-UNIQUAC		Este Trabalho PR-UNIQUAC-DH	
		ΔP/P	Δy	ΔP/P	Δy	ΔP/P	Δy	ΔP/P	Δy	ΔP/P	Δy
1	H2O - NaCl					2,40	-	1,23	-	0,61	-
2	-					1,30	-	0,87	-	0,57	-
3	H2O - $CACl_2$					3,30	-	3,59	-	3,65	-
4	-					8,40	-	4,08	-	4,05	-
5	H2O - KCl					1,70	-	2,84	-	0,41	-
6	H2O - LiCl							2,70	-	2,63	-
7	-							2,23	-	2,89	-
8	H2O - $NaNO_3$					2,00	-	0,34	-	1,03	-
9	-					3,40	-	0,96	-	1,94	-
10	H2O - $Ca(NO_3)_2$					0,90	-	0,81	-	0,80	-
11	-					0,60	-	0,36	-	0,31	-
12	H2O - KNO_3					0,50	-	0,59	-	0,68	-
13	-					0,90	-	1,05	-	1,29	-
14	H2O - NaAc							0,75	-	0,44	-
15	H2O - NaBr							0,71	-	0,28	-
16	-							0,82	-	0,36	-
17	EtOH - H_2O - NaCl	5,40	1,60	2,80	2,10	6,10	2,00	2,68	1,47	2,38	1,29
18	-	3,10	0,80	3,00	0,60	9,20	5,60	3,99	1,69	2,93	0,97
19	-	5,30	1,60	4,10	1,80	10,00	6,30	5,26	2,28	4,39	1,84
20	EtOH - H_2O - $CACl_2$	5,40	1,00	2,80	1,10	1,70	1,00	2,93	1,20	4,13	1,35
21	-	2,80	0,80	2,50	1,10	3,00	1,00	3,24	0,79	3,14	0,92
22	-	8,80	2,00	4,60	1,40	17,90	2,10	6,97	1,73	10,56	1,22
23	EtOH - H_2O - KCl	1,20	1,90	3,10	1,00	5,80	3,30	4,21	1,84	3,55	1,21
24	-	3,20	1,00	2,50	0,60	8,40	3,80	3,83	1,31	1,88	0,75
25	EtOH - H_2O - LiCl							7,33	1,75	6,19	1,67
26	EtOH - H_2O - $Ca(NO_3)_2$					2,40	1,50	0,80	1,43	1,20	1,57
27	EtOH - H_2O - KNO_3	1,00	1,20			8,80	3,80	4,29	1,35	2,89	1,70
28	EtOH - H_2O - NaAc					4,20	2,30	3,86	2,12	3,65	2,14
29	-					2,40	2,00	2,55	1,78	3,60	1,82
30	-					13,60	1,00	2,04	0,67	1,56	2,39
31	EtOH - H_2O - KAc					4,20	2,50	2,30	2,19	2,92	2,86
32	-					3,60	1,30	1,80	1,56	1,81	1,83
33	-					18,90	0,30	4,17	0,60	5,44	1,15
34	-					3,50	0,80	5,03	0,94	4,84	0,73
35	-					9,60	0,70	7,88	0,65	7,92	0,55
36	-					11,20	0,60	5,74	1,09	6,77	0,65
37	-					12,20	0,80	7,93	0,59	8,36	0,90
38	-					2,40	0,80	3,87	0,58	3,79	0,63
39	-					3,60	0,80	5,34	0,76	5,23	0,71
40	-					2,80	0,90	4,65	1,03	4,54	0,83
41	-	6,30	1,30			4,70	1,40	6,21	1,29	6,18	1,10
42	EtOH - H_2O - NaBr	9,10	2,40	7,00	1,30			7,41	1,89	5,95	2,44
43	EtOH - H_2O - KBr							5,72	1,61	4,80	0,78
44	-							2,73	0,80	2,46	0,64
45	EtOH - H_2O - NaI	0,60	0,40			4,40	1,60	2,95	0,33	2,18	0,23
46	EtOH - H_2O - KI					5,80	3,00	2,37	0,45	2,02	0,31
47	EtOH - H_2O - NaF	1,40	1,00					2,08	0,50	2,23	0,43
48	MetOH - H_2O - NaCl	4,80	0,80	1,60	1,10	1,50	1,20	1,68	0,91	1,59	1,43
49	MetOH - H_2O - $CaCl_2$	3,00	1,30	1,60	0,80	5,60	1,10	1,79	1,49	1,07	0,96
50	-	2,90	1,20	2,50	1,70	13,60	3,20	3,71	1,62	3,53	1,17
51	-	1,40	0,70	2,60	0,60	70,10	1,00	1,94	0,49	3,22	1,22
52	MetOH - H_2O - KNO_3					1,80	0,60	0,26	0,32	3,01	1,17
53	MetOH - H_2O - NaAc	2,20	1,10			2,40	1,00	1,35	1,82	0,97	1,90
54	MetOH - H_2O - NaBr	2,30	0,40	6,20	1,40			6,96	1,46	7,06	1,45
55	-	3,40	0,60	4,50	0,30			4,47	1,09	4,89	1,11
56	-	2,90	2,90	2,90	1,90			2,97	1,75	2,84	2,16
57	-	12,80	3,50	11,70	3,60			13,96	3,98	10,41	3,55
-	**Médias**	**4,06**	**1,34**	**3,88**	**1,32**	**7,00**	**1,85**	**3,42**	**1,30**	**3,33**	**1,31**

Na Tabela 19, os desvios na pressão de vapor podem ser interpretados de forma relativa de acordo com a equação:

$$\frac{\Delta P}{P} = 100 \times \frac{\left|P_{Exp} - P_{Cal}\right|}{P_{Exp}} \quad (115)$$

Já os desvios com relação à composição da fase gasosa podem ser interpretados como:

$$\Delta y = 100 \times \left|y_{Exp} - y_{Cal}\right| \quad (116)$$

Antes de se proceder com a estimação dos parâmetros envolvendo espécies iônicas, foram escolhidos sistemas para a estimação dos parâmetros de interação binária entre água e etanol e entre água e metanol. Nesses sistemas, a maior parte dos pontos foi termodinamicamente validada por Danner *et al*. (1990). Como resultado, foram obtidos desvios menores que 1,0 % na pressão de vapor e inferiores a 0,01 na composição, abrangendo toda a faixa de composições, o que pode ser considerado bastante satisfatório.

A primeira observação que pode ser feita na Tabela 19 é que os desvios médios encontrados com o modelo PR-UNIQUAC-DH são inferiores aos reportados para os demais modelos. Entretanto, se forem comparados apenas os sistemas avaliados por cada trabalho a discussão se torna mais complexa.

A modelagem proposta por Macedo *et al*. (1990) é do tipo γ-ϕ, ou seja, o modelo UNIQUAC é usado para a fase líquida, com acréscimo de um termo DH semelhante ao usado neste trabalho, enquanto uma equação de estado é usada para a fase vapor. Os parâmetros de interação binária do UNIQUAC também foram estimados, mas não foi considerada influência da temperatura. Em relação aos resultados reportados pelos autores, os resultados obtidos neste trabalho ora são superiores ora inferiores. Isso pode significar que, nas faixas de temperatura e pressão compreendidas pelos dados experimentais, a dependência da temperatura pode não ser tão significativa. Se isso é verdade, muito provavelmente há forte correlação entre os valores dos parâmetros ${A_{ij}}^0$ e ${A_{ij}}^T$.

O modelo MHV2 usado por Dahl e Macedo (1992) já consiste em uma abordagem ϕ-ϕ. Porém, os autores fazem uso do modelo UNIFAC ao invés do UNIQUAC, com estimação de parâmetros independentes da temperatura. A maior diferença, no entanto, se dá no tratamento dos sais. O modelo é sal-específico, ou seja, não foi considerada dissociação e formação de espécies iônicas, sendo os sais tratados como qualquer solvente. Também não foi utilizado um termo de longo alcance, como Debye-Hückel. O que chama a atenção é que os resultados reportados pelos autores são, na maioria das vezes, superiores aos obtidos neste trabalho. Em ambos os casos, porém, deve-se levar em consideração que os outros autores não consideraram os sistemas contendo apenas água e sal e que, neste trabalho, muito mais sistemas ternários foram usados na estimação dos parâmetros. Quando parâmetros são estimados para um número menor de sistemas e para sistemas com pouca diversidade, é esperado que melhores resultados sejam obtidos. Desse modo entende-se que esta discussão permanece em aberto.

No trabalho de Pessoa (1992), diferentemente do que foi feito nos demais, o autor optou por fazer uso de parâmetros da literatura ao invés de realizar estimação. Isso justifica o desempenho inferior do modelo. A sua inclusão na tabela é interessante para se verificar a melhora relacionada à reestimação dos parâmetros.

Como pode ser visto na última coluna da tabela, de maneira geral, a inserção do termo DH não levou a uma melhora significativa nos resultados. Esse resultado corrobora com o observado por Melo (1994). Enquanto em alguns sistemas houve melhora na predição da pressão de vapor ou da composição da fase gasosa com a inclusão deste termo, em outros sistemas isso não ocorreu. É interessante notar, no entanto, que em alguns dos sistemas para os quais o modelo PR-UNIQUAC não foi capaz de apresentar resultados tão bons quanto o modelo MHV2 de Dahl e Macedo, a presença do termo DH fez a diferença e a situação se inverteu.

A Figura 29 mostra a variação da pressão de vapor da água com relação à fração molar de NaCl. Os dados experimentais provêm do Sistema 1. Nesse caso, o termo DH levou a uma melhora significativa nos resultados. Essa melhora foi mais significativa para maiores concentrações de sais, onde o modelo não foi capaz de acompanhar os dados experimentais com precisão.

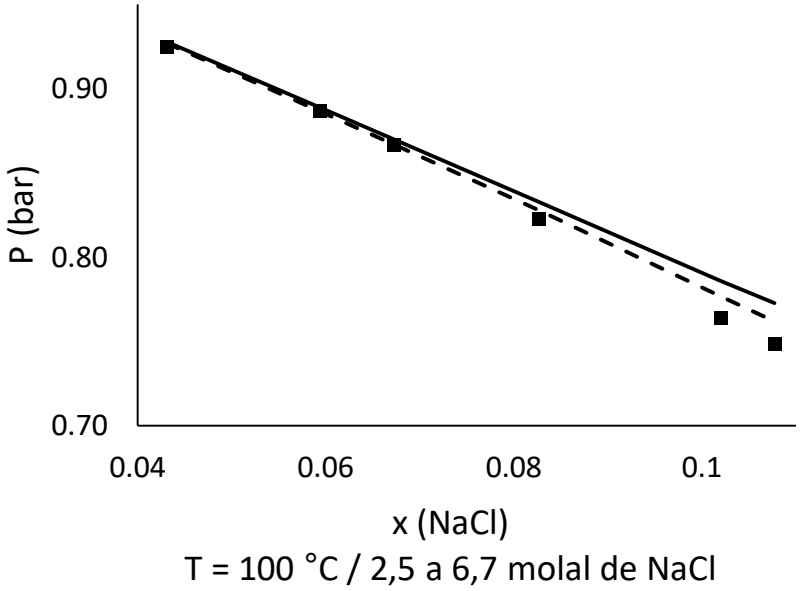

Figura 29. Variação da pressão de vapor da água com a fração molar de NaCl. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada).

Na Figura 30 é mostrada a variação da pressão de vapor da água com a temperatura e a fração molar de KNO_3. Em todas as temperaturas a modelagem obteve excelentes resultados e, nesse caso, o termo DH não fez diferença significativa. Ainda assim, é possível notar uma ligeira piora com o termo DH em frações molares mais elevadas. Os dados são relativos ao Sistema 13.

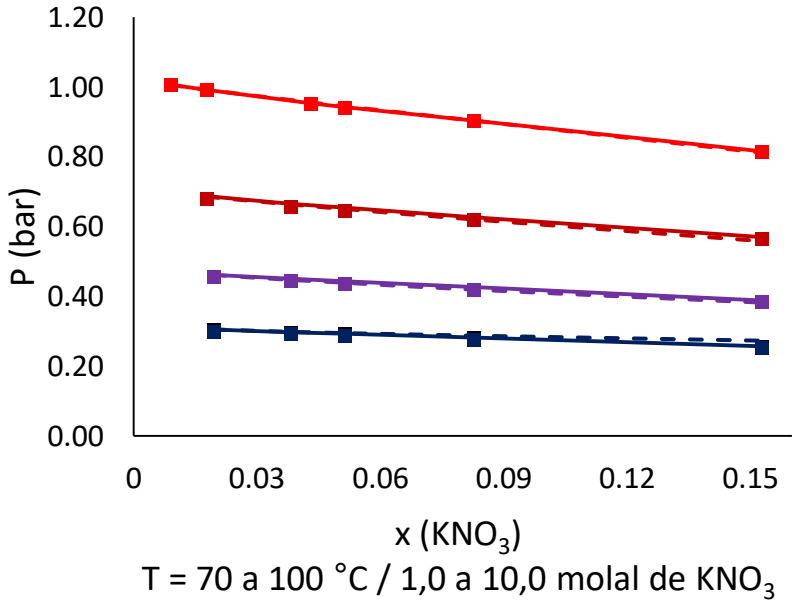

Figura 30. Variação da pressão de bolha a fração molar de KNO_3. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada). Azul (70 ºC). Roxo (80 ºC). Vinho (90 ºC). Vermelho (100 ºC).

A Figura 31 mostra os resultados para o Sistema 25. Nesse caso, o termo DH levou a uma pequena melhora na predição da composição da fase vapor, que não se pode notar na figura. O interessante, no entanto, é ver como o modelo se ajusta bem aos dados experimentais para composições de até 1,0 molal de LiCl. Na composição de 4,0 molal há uma piora acentuada na predição do equilíbrio de fases para frações molares entre 0,1 e 0,5 de etanol.

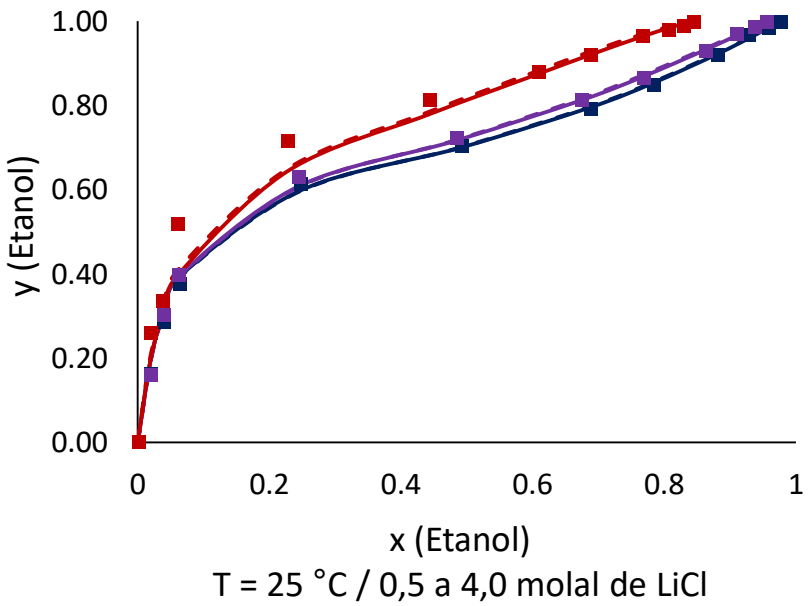

Figura 31. Fração molar de etanol nas fases líquida e vapor em função na concentração de LiCl. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada). Azul (0,5 molal). Roxo (1,0 molal). Vinho (4,0 molal).

Na Figura 32 são mostradas as curvas de ponto de bolha e orvalho para o Sistema 37, que consiste em etanol-água-CH_3COOK a pressão constante. O termo DH levou a uma piora significativa na predição do ponto de orvalho para frações molares de etanol próximas de 1,0. Entretanto, de um modo geral, é possível notar que o modelo consegue reproduzir bem a forma das curvas.

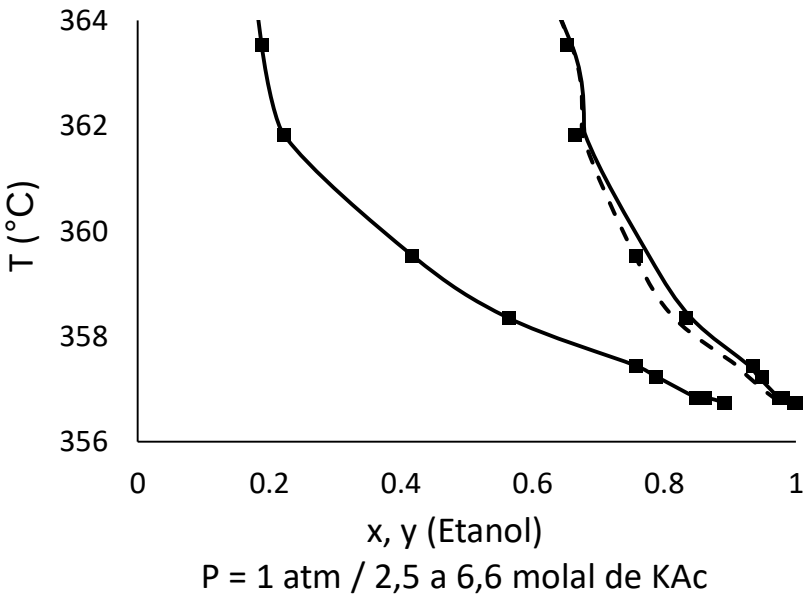

Figura 32. Temperatura de bolha e de orvalho para o sistema etanol-água-CH_3COOK a pressão constante. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada).

Na Figura 33 vê-se as curvas de ponto de bolha e orvalho para o sistema etanol-água-NaCl a temperatura constante, relativas ao Sistema 17. Mais uma vez o modelo foi capaz de se ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais. Houve uma pequena melhora com a inclusão do termo DH, mas ela quase não se pode notar na figura.

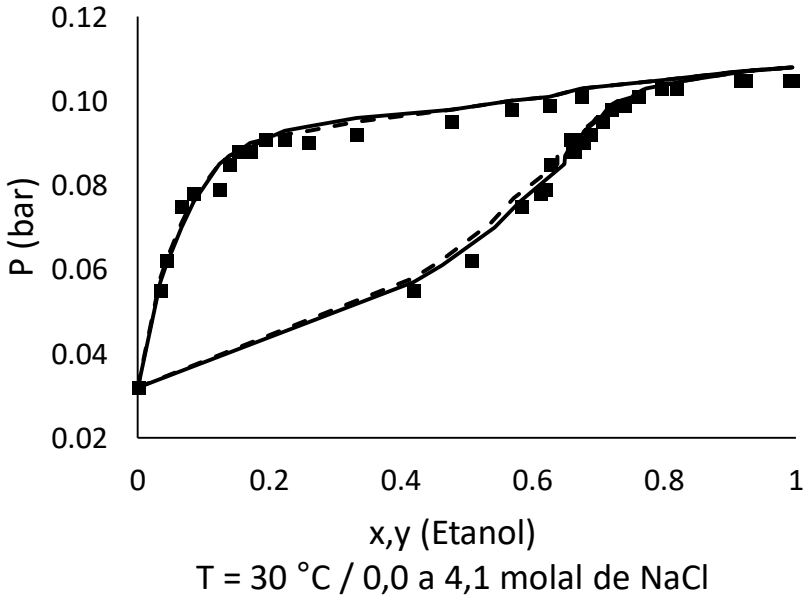

Figura 33. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema etanol-água-NaCl a temperatura constante. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada).

A Figura 34, relativa ao Sistema 48, mostra o excelente ajuste da composição da fase vapor do sistema metanol-água-NaCl. Nesse caso, mais uma vez, há uma pequena piora com a inclusão do termo DH para frações molares de etanol entre 0,1 e 0,5. Entretanto, esse desvio é pequeno e não compromete os resultados.

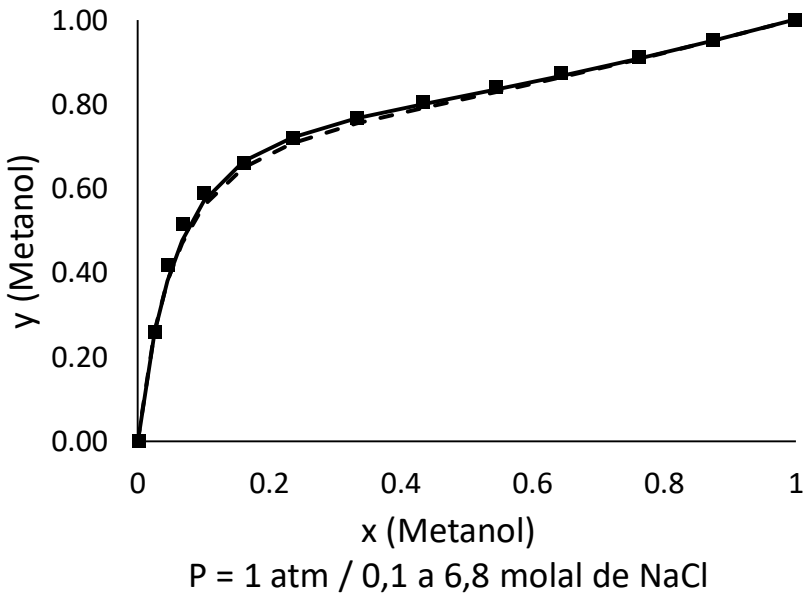

Figura 34. Fração molar de metanol nas fases líquida e vapor no sistema etanol-água-NaCl. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada).

A Figura 35 mostra o Sistema 57, que apresentou o pior ajuste de pressão e de composição da fase vapor entre todos os sistemas avaliados. Percebe-se que há uma deficiência no ajuste ao longo de toda a faixa de composição, mas estes desvios parecem ser mais pronunciados em maiores frações molares de metanol. Neste sistema, os pontos experimentais com maior fração molar de metanol estão associados às menores molalidades de sal, de modo que não se pode associar a deficiência na modelagem às maiores concentrações de sal encontradas neste sistema. O termo DH, neste caso, levou à melhora dos resultados, mas ainda assim não foi capaz de tornar a modelagem satisfatória.

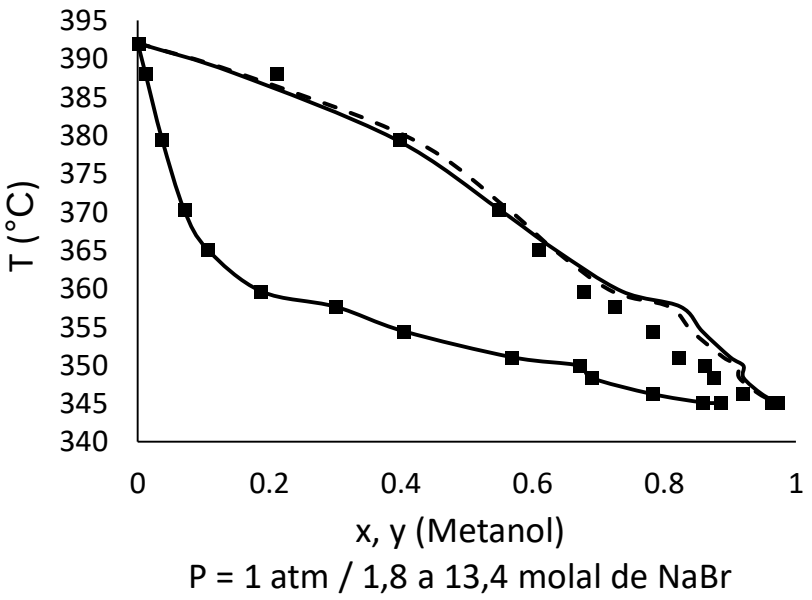

Figura 35. Temperatura de bolha e de orvalho para o sistema metanol-água-NaBr a pressão constante. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada).

Finalmente, na Figura 36 vê-se as curvas de ponto de bolha e orvalho para o sistema metanol-água-KNO_3, Sistema 52. A modelagem pode ser considerada bastante satisfatória para o modelo PR-UNIQUAC, a melhor entre todos os sistemas avaliados, mas a inclusão do termo DH resultou em perda de precisão.

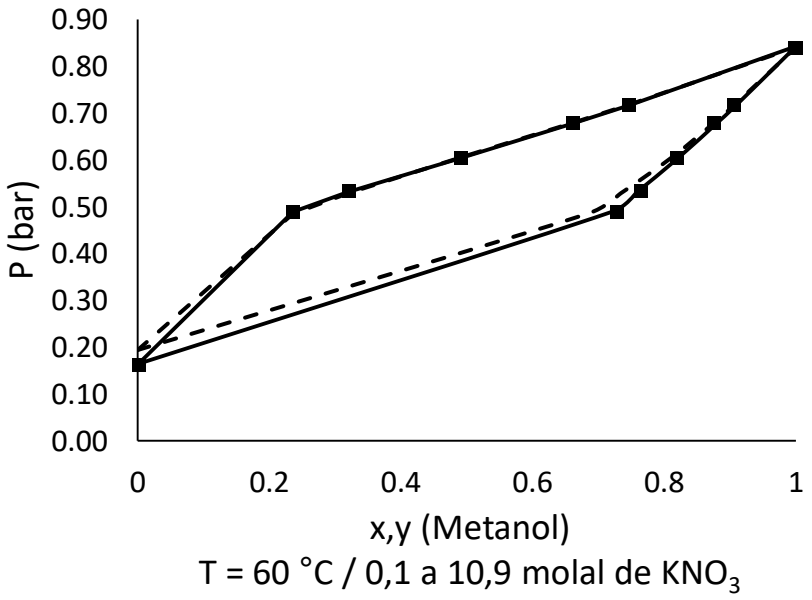

Figura 36. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema metanol-água-KNO_3 a temperatura constante. PR-UNIQUAC (linha contínua). PR-UNIQUAC-DH (linha tracejada).

Até o momento, não foi possível identificar uma razão para a inclusão do termo DH resultar em melhores ou piores resultados. Não obstante, fica demonstrado que é possível atingir resultados satisfatórios na modelagem do equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos sem a necessidade de se considerar um modelo robusto para as interações de longo alcance. Tais modelos, como a equação de Pitzer (1973), podem ser importantes, entretanto, para o cálculo de outras propriedades, como coeficiente médio iônico e coeficiente osmótico, ou para equilíbrio de fases em sistemas com concentrações mais elevadas de sal.

O resultado da comparação entre as regras de mistura de Heidemann-Kokal, LCVM e Wong-Sandler pode ser visto na Tabela 20. Observa-se que a regra de mistura HK obteve um resultado geral levemente superior ao das demais regras, comprovando o seu elevado potencial. Além disso, a tabela permite a verificação da capacidade dos modelos EdE/G^E tradicionais na modelagem de sistemas eletrolíticos. Podem-se esperar desvios relativos de cerca de 10 % ou superiores na pressão de bolha e desvios de cerca de 0,02 na fração molar da fase vapor.

Os mesmos gráficos utilizados na etapa anterior podem agora ser adotados para a comparação entre as regras de mistura. Esses resultados são mostrados na Figuras 37 a 44. Na maior parte dos casos, as três regras de mistura apresentaram desempenho equivalente. Entretanto, nas Figuras 38, 43 e 44 pode-se observar uma ligeira vantagem da regra de mistura de Wong-Sandler.

Essas figuras correspondem, respectivamente, aos Sistemas 13, 57 e 52 que são, curiosamente, aqueles que, entre os selecionados, apresentam as maiores concentrações de sal. Isso pode ser um indicativo de que a regra WS tenda a levar a melhores resultados nessas condições e isso pode estar relacionado ao maior rigor teórico da regra de mistura. Nos três casos, porém, a regra HK ainda apresentou resultado superior ao da regra LCVM.

Tabela 20. Comparação entre as regras de mistura HK, LCVM e WS (x 10^2).

Nº	Sistema	HK		LCVM		WS	
		ΔP/P	Δy	ΔP/P	Δy	ΔP/P	Δy
1	H2O - NaCl	0,61	-	0,63	-	0,78	-
2	-	0,57	-	0,55	-	0,53	-
3	H2O - CACl2	3,65	-	4,67	-	3,24	-
4	-	4,05	-	4,32	-	5,93	-
5	H2O - KCl	0,41	-	0,65	-	5,65	-
6	H2O - LiCl	2,63	-	2,69	-	2,99	-
7	-	2,89	-	2,51	-	2,68	-
8	H2O - NaNO3	1,03	-	1,46	-	1,37	-
9	-	1,94	-	1,64	-	1,82	-
10	H2O - Ca(NO3)2	0,80	-	1,75	-	1,08	-
11	-	0,31	-	1,82	-	0,65	-
12	H2O - KNO3	0,68	-	1,05	-	1,98	-
13	-	1,29	-	1,68	-	1,74	-
14	H2O - NaAc	0,44	-	0,45	-	3,04	-
15	H2O - NaBr	0,28	-	0,28	-	0,41	-
16	-	0,36	-	0,38	-	0,51	-
17	EtOH - H2O - NaCl	2,38	1,29	2,37	1,31	2,83	1,14
18	-	2,93	0,97	2,94	1,07	3,60	1,34
19	-	4,39	1,84	4,18	1,91	5,15	2,05
20	EtOH - H2O - CACl2	4,13	1,35	2,72	1,24	4,38	1,60
21	-	3,14	0,92	3,23	0,83	4,45	1,00
22	-	10,56	1,22	8,72	0,92	19,18	6,15
23	EtOH - H2O - KCl	3,55	1,21	4,15	1,32	4,00	1,54
24	-	1,88	0,75	2,13	0,81	3,77	1,04
25	EtOH - H2O - LiCl	6,19	1,67	6,81	1,86	11,83	0,96
26	EtOH - H2O - Ca(NO3)2	1,20	1,57	1,23	1,35	1,42	1,34
27	EtOH - H2O - KNO3	2,89	1,70	3,97	2,02	2,29	1,86
28	EtOH - H2O - NaAc	3,65	2,14	3,52	2,30	3,56	2,24
29	-	3,60	1,82	3,70	1,84	2,78	1,63
30	-	1,56	2,39	1,32	2,47	1,87	2,07
31	EtOH - H2O - KAc	2,92	2,86	2,65	2,77	3,18	2,36
32	-	1,81	1,83	1,91	1,84	2,33	1,75
33	-	5,44	1,15	3,19	0,77	4,82	0,36
34	-	4,84	0,73	4,86	0,76	4,59	0,81
35	-	7,92	0,55	8,38	0,58	8,70	0,38
36	-	6,77	0,65	4,89	0,59	2,05	0,45
37	-	8,36	0,90	9,16	0,91	9,74	0,45
38	-	3,79	0,63	3,56	0,72	3,60	0,70
39	-	5,23	0,71	5,03	0,81	5,04	0,80
40	-	4,54	0,83	4,74	0,85	4,40	0,94
41	-	6,18	1,10	6,34	1,09	6,16	1,11
42	EtOH - H2O - NaBr	5,95	2,44	6,26	2,90	6,70	2,90
43	EtOH - H2O - KBr	4,80	0,78	4,96	0,80	5,45	1,46
44	-	2,46	0,64	2,35	0,65	2,22	0,64
45	EtOH - H2O - NaI	2,18	0,23	2,79	0,46	0,93	0,38
46	EtOH - H2O - KI	2,02	0,31	2,08	0,61	1,72	0,50
47	EtOH - H2O - NaF	2,23	0,43	2,64	0,68	2,54	0,70
48	MetOH - H2O - NaCl	1,59	1,43	2,23	1,13	1,89	1,40
49	MetOH - H2O - CaCl2	1,07	0,96	1,27	1,10	1,77	1,27
50	-	3,53	1,17	4,05	0,85	6,22	1,91
51	-	3,22	1,22	4,38	0,32	5,10	2,23
52	MetOH - H2O - KNO3	3,01	1,17	4,10	1,15	0,82	0,27
53	MetOH - H2O - NaAc	0,97	1,90	1,40	1,77	1,34	1,63
54	MetOH - H2O - NaBr	7,06	1,45	16,28	5,16	3,18	0,34
55	-	4,89	1,11	7,56	2,80	3,53	0,70
56	-	2,84	2,16	2,69	1,97	2,53	1,80
57	-	10,41	3,55	14,83	5,39	8,57	2,81
-	**Médias**	**3,33**	**1,31**	**3,72**	**1,48**	**3,77**	**1,39**

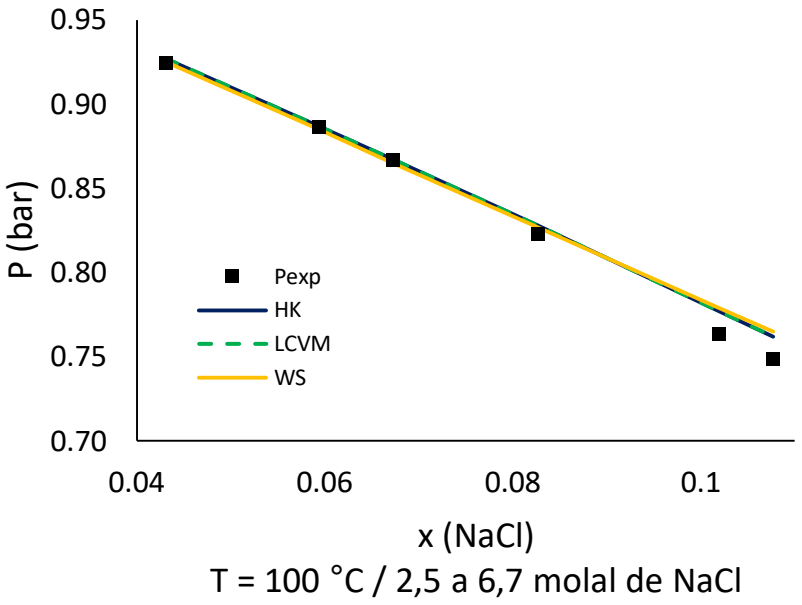

Figura 37. Variação da pressão de vapor da água com a fração molar de NaCl.

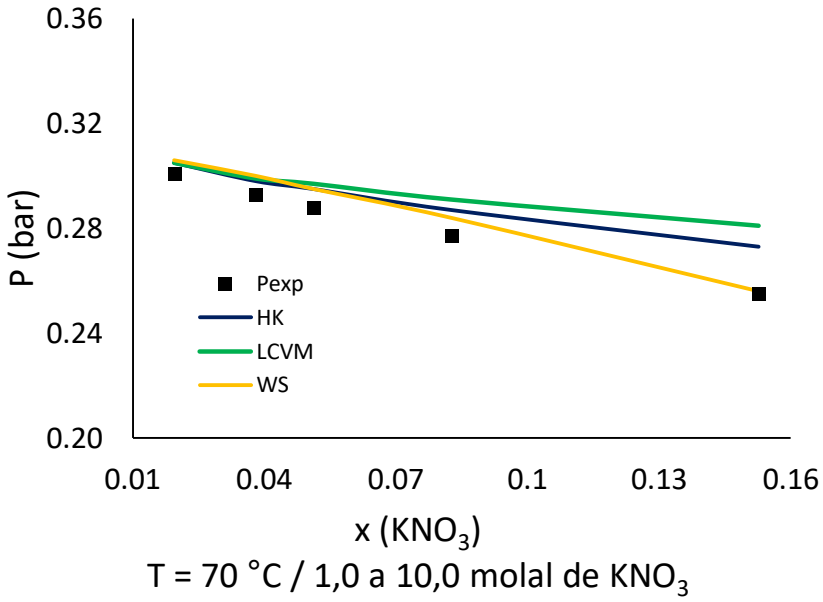

Figura 38. Variação da pressão de bolha a fração molar de KNO_3.

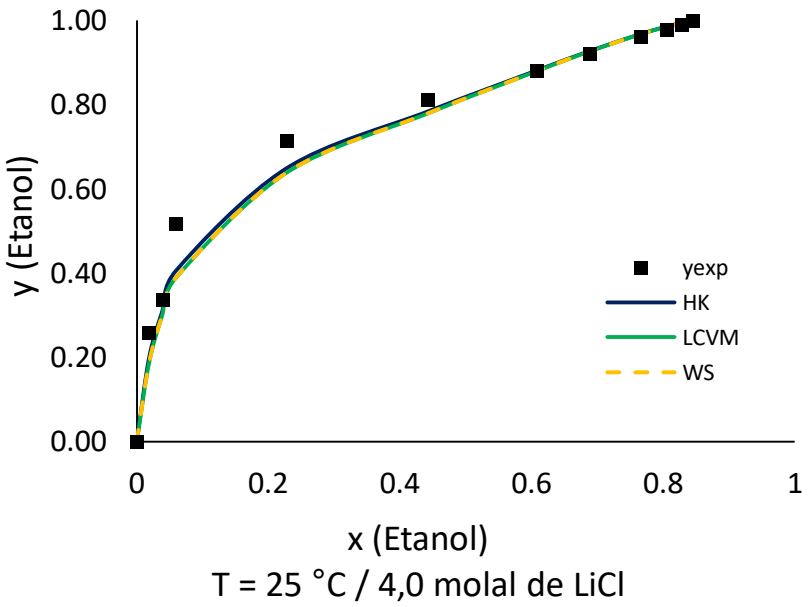

Figura 39. Fração molar de etanol nas fases líquida e vapor.

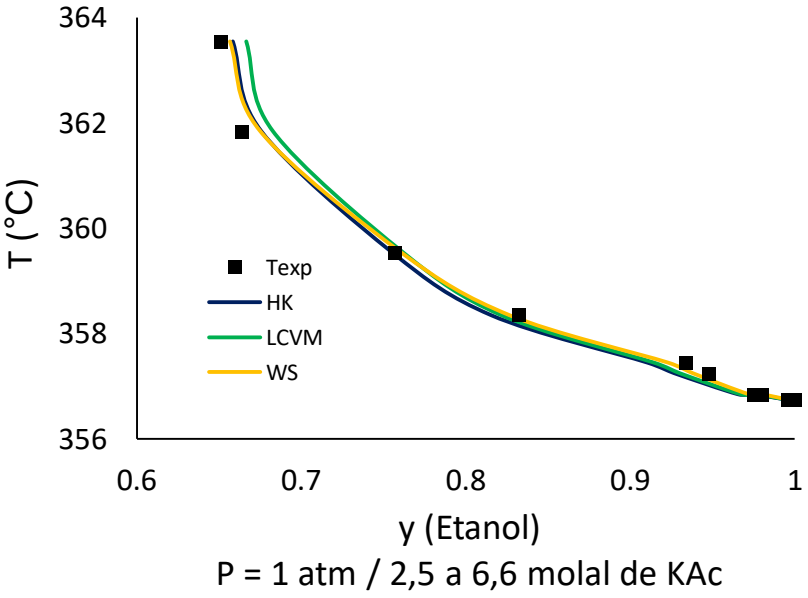

Figura 40. Temperatura de orvalho para o sistema etanol-água-CH_3COOK a pressão constante.

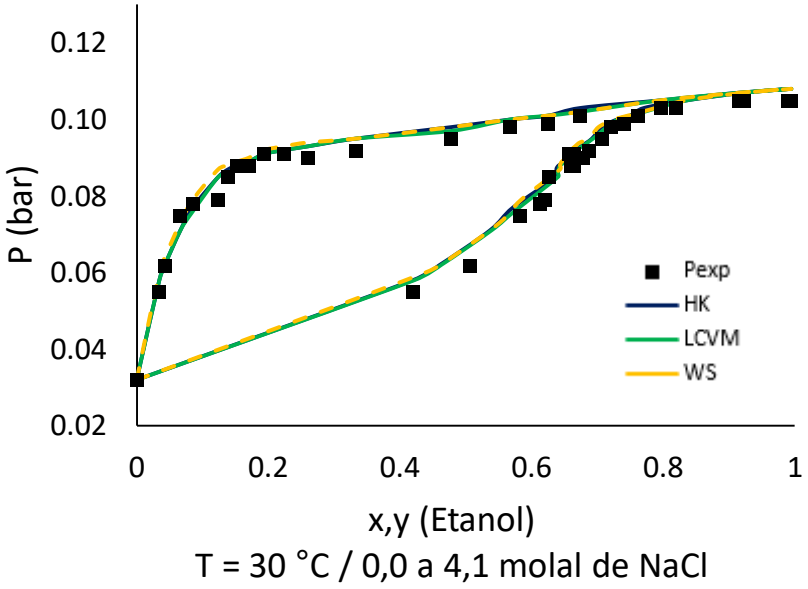

Figura 41. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema etanol-água-NaCl a temperatura constante.

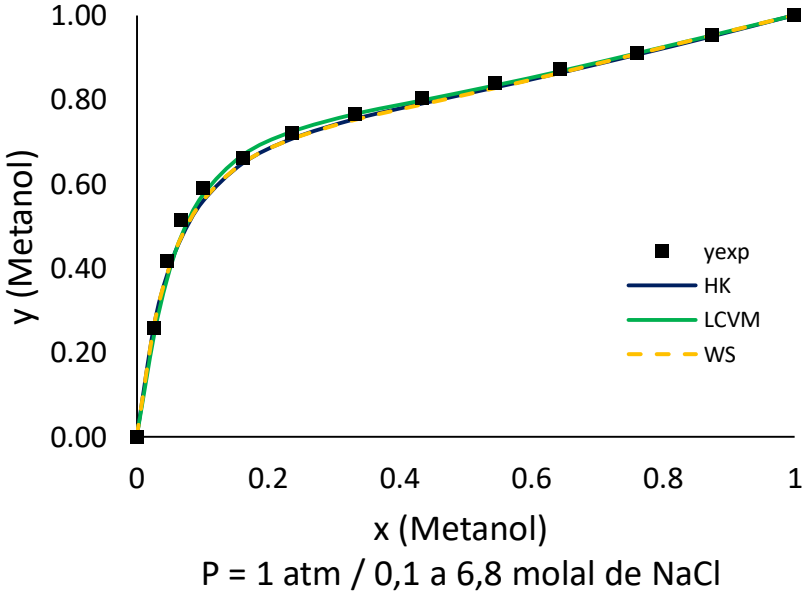

Figura 42. Fração molar de metanol nas fases líquida e vapor no sistema etanol-água-NaCl.

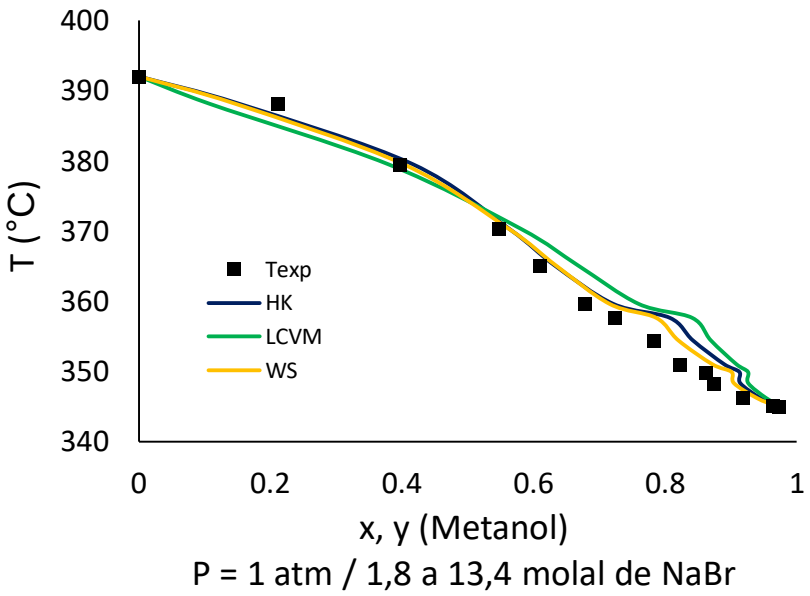

Figura 43. Temperatura de orvalho para o sistema metanol-água-NaBr a pressão constante.

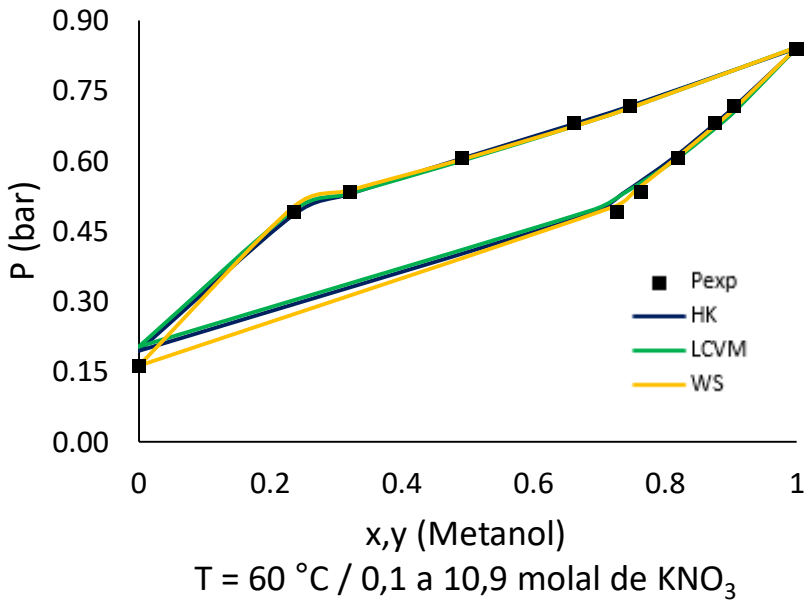

Figura 44. Pressão de bolha e de orvalho para o sistema metanol-água-KNO_3 a temperatura constante.

5.5.6 – Conclusões Obtidas na Modelagem de Eletrólitos Fortes

Nesta seção foi testada a aplicabilidade do modelo PR-UNIQUAC a sistemas contendo eletrólitos fortes. Como resultado, foi constatado que o modelo é capaz de prever satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor desses sistemas, para concentrações de até 14 molal de sais, desde que os parâmetros de interação binária sejam corretamente estimados. Em sistemas envolvendo mistura de solventes polares, o modelo tende a apresentar desvios com relação aos dados experimentais para frações molares elevadas do solvente não-água. Também existe uma tendência de aumento dos desvios para concentrações mais elevadas de sal. Em casos extremos, deve-se pensar na inclusão de um modelo mais robusto para o tratamento das interações iônicas de longo alcance. A forma do termo Debye-Hückel testada neste trabalho nem sempre levou a melhores resultados.

Quando comparada com as regras de mistura LCVM e de Wong-Sandler, a regra de mistura de Heidemann-Kokal apresentou um desempenho bastante satisfatório, o que corrobora com a ideia central do trabalho: mostrar que a metodologia de Heidemann-Kokal pode e deve ser levada em consideração no desenvolvimento de modelos do tipo EdE/G^E para aplicações diversas. A regra de mistura não necessita de parâmetros adicionais e as poucas equações que devem ser resolvidas iterativamente não comprometeram a velocidade de cálculo nesse caso, diferentemente do que ocorreu no capítulo anterior. Entretanto, antes de se apontar a regra HK como a melhor entre as opções testadas, é importante frisar que em alguns sistemas com maiores concentrações de sais a regra de mistura de Wong-Sandler ainda apresentou um desempenho superior.

O presente trabalho apresenta como contribuições adicionais a reapresentação de um extenso banco de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas eletrolíticos e a apresentação detalhada de uma metodologia para estimação de parâmetros.

5.6 – Modelagem de Eletrólitos Fracos: Sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2

Nos últimos anos vem sendo observada uma tendência de aumento na severidade química e física dos ambientes encontrados na indústria de petróleo e gás natural. Esse movimento é natural, dado que as fontes mais acessíveis desses recursos caminham em direção ao esgotamento, ainda que isso venha a levar bastante tempo. Por causa disso, há um crescente interesse sobre o estudo de sistemas contendo ácido sulfídrico (H_2S), gás carbônico (CO_2) e sais. Em ambientes mais severos, as temperaturas podem exceder 150 °C e as pressões podem chegar a 1.000 atm, de modo que também é importante se conhecer o comportamento desses sistemas em grandes faixas de temperatura e pressão (SPRINGER; WANG; ANDERKO, 2015).

Tratando-se desses sistemas, que envolvem substâncias potencialmente corrosivas, também é muito importante que se conheça bem acerca da especiação química envolvida. É o coeficiente de atividade das espécies corrosivas que determinará a sua reatividade na interface entre meio e metal e suas concentrações no meio determinarão o transporte de massa. Por essa razão, a determinação do equilíbrio químico deve ser considerada em cálculos de equilíbrio de fases. A partição dos gases ácidos entre as fases determinará a disponibilidade de espécies corrosivas na fase aquosa (NEŠIĆ, 2007).

Atualmente, uma grande quantidade de trabalhos experimentais e de modelagem ligados a equilíbrio de fases envolvendo H_2S, CO_2 e hidrocarbonetos e/ou água está disponível na literatura. Uma excelente revisão de trabalhos feitos antes dos anos 2000 foi provida por Carroll (2002a, b). Trabalhos mais recentes, envolvendo amplas faixas de temperatura e pressão, também podem ser encontrados (APARICIO-MARTÍNEZ; HALL, 2007; BATTISTELLI; MARCOLINI, 2009; CHAPOY, 2004; CHVIDCHENKO, 2008; DUBACQ; BICKLE; EVANS, 2013; JI; ZHU, 2012, 2013; JIMÉNEZ-GALLEGOS; GALICIA-LUNA; ELIZALDE-SOLIS, 2006; PEREZ; HEIDEMANN, 2006; TANG; GROSS, 2010; THÉVENEAU; COQUELET; RICHON, 2006; ZIRRAHI *et al.*, 2010).

Em geral, devido ao grande interesse da indústria sobre esses sistemas, costuma-se propor modelagens baseadas em equações de estado cúbicas. Suas limitações são contornadas através de correções na função alfa, translação

volumétrica ou regras de mistura, que podem envolver modelos de G^E (THÉVENEAU; COQUELET; RICHON, 2006). Porém, também é possível encontrar trabalhos que proponham modelagens através de modelos de energia livre de Gibbs em excesso (DUBESSY; TARANTOLA; STERPENICH, 2005) ou de equações mais modernas, como SAFT (APARICIO-MARTÍNEZ; HALL, 2007; JI; ZHU, 2012, 2013; TANG; GROSS, 2010) ou CPA (CHVIDCHENKO, 2008).

Carroll (2002a, b) faz uma boa revisão de estudos experimentais e de modelagem relacionada ao equilíbrio de fases relevante para o estudo de sistemas de injeção de gás ácido. Essa se estabeleceu como uma técnica ambientalmente favorável de se dispor os componentes indesejáveis do gás natural, após adoçamento (*sweetening*). O gás ácido, formado principalmente por H_2S e CO_2, oriundo das colunas de regeneração das alcanolaminas, por exemplo, pode ser injetado em formações geológicas profundas, evitando maiores danos ao meio ambiente. O *design* dessa operação requer certo conhecimento acerca do equilíbrio de fases em misturas de água e gás natural. Por essa razão, os autores publicaram uma série de trabalhos relacionados ao comportamento de gases ácidos em mistura com hidrocarbonetos ou água.

O mais interessante do ponto de vista deste trabalho é a compilação de dados experimentais e os métodos termodinâmicos indicados para a modelagem desses sistemas. Segundo o autor, equações de estado tradicionais, como PR ou SRK, não são suficientes. Modificações na função alfa e na regra de mistura são indicadas. Também pode-se apelar para uma abordagem de dois-fluidos quando o sistema envolver uma fase aquosa e uma fase rica em hidrocarbonetos, com a constante de Henry representando os solutos na fase aquosa e uma equação de estado cúbica regendo a fase não-aquosa.

Outro aspecto que costuma ser ignorado é que tanto H_2S quanto CO_2 (mas principalmente o primeiro) apresentam potencial para a formação de hidratos. A representação de hidratos pode ser muito importante dependendo das faixas de aplicação a que se destinam os modelos, uma vez que é possível encontrar hidratos de H_2S a temperaturas de até aproximadamente 30 °C (LINDHOLDT, 2008). A modelagem de hidratos normalmente exigirá uma abordagem especial.

Dubessy *et al*. (2005) apresentaram um modelo termodinâmico assimétrico para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor de sistemas H_2O-CO_2-NaCl e H_2O-H_2S-NaCl para temperaturas inferiores ao ponto crítico da água (250 °C para o gás

sulfídrico e 270 °C para o gás carbônico). A fase vapor foi descrita pela equação de estado de Peng-Robinson modificada por Stryjek-Vera. A fase líquida foi descrita pelas leis de Raoult e de Henry, combinadas com o modelo de Redlich-Kister. Os desvios das pressões de saturação calculadas com relação aos dados experimentais foram inferiores a 5 % para 80 % dos valores preditos para o CO_2 e 92 % dos valores preditos para o H_2S, o que era comparável com a incerteza experimental. Os resultados também foram muito bons para a predição da composição da fase gasosa em temperaturas superiores a 100 °C. O efeito dos sais em solução foi modelado com uma combinação entre o modelo de Pitzer e a Lei de Setchenow, que faz da constante de Henry uma função da concentração de sais. As hipóteses do modelo o tornam aplicável a pressões de até 300 bar. O trabalho traz ainda uma interessante compilação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2, além de sistemas ternários envolvendo NaCl (DUBESSY; TARANTOLA; STERPENICH, 2005).

Apesar da já mencionada importância do tratamento da especiação química envolvida, são poucos os trabalhos que levam em conta a formação de eletrólitos de gases ácidos em solução aquosa. Neste trabalho, objetiva-se modelar os sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2 considerando-se o seu caráter eletrolítico. Para isso, será feita a seguir uma breve revisão bibliográfica contendo apenas trabalhos que tenham descrito tal sistema do ponto de vista da formação de eletrólitos em solução.

5.6.1 – Revisão Bibliográfica para os Sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2

A modelagem de um sistema contendo um único eletrólito fraco em solução envolve dois tipos de equilíbrio: equilíbrio de fases e de ionização. O eletrólito existe na fase líquida nas formas molecular e iônica e o equilíbrio depende de temperatura e pressão. Na maior parte das vezes não se supõe ocorrência de ionização na fase gás. Um esquema simples de se representar esse sistema pode ser visto na Figura 45, que é bem conhecida e costuma ser reproduzida em trabalhos desse tipo.

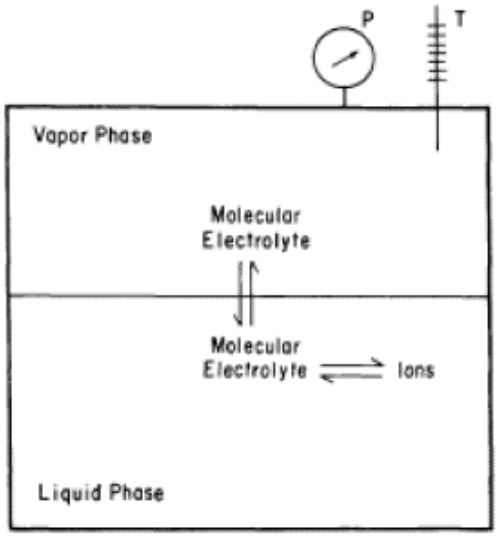

Figura 45. Equilíbrio líquido-vapor e de ionização para um sistema contendo um único soluto. Extraído de Edwards *et al.* (1978).

Nos sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2 existem várias relações de equilíbrio. Devido às reações químicas que ocorrem na fase líquida e a um forte desvio da idealidade, a reprodução de propriedades termodinâmicas de sistemas aquosos contendo gases ácidos é uma tarefa árdua (BEUTIER; RENON, 1978; RUMPF *et al.*, 1999). Se o sistema contém um único eletrólito em solução e esse eletrólito é fraco, a única reação que ocorre é a sua ionização. O efeito dessa dissociação é apreciável para soluções muito diluídas, mas tende a se tornar menos importante para concentrações moderadas, uma vez que apenas uma fração pequena do soluto se apresentará na forma iônica (LINDHOLDT, 2008).

Para o sistema H_2O-H_2S, a maior parte do soluto será encontrada na forma molecular. Entretanto, a adição de uma base fraca, como amônia por exemplo, pode alterar significativamente esse equilíbrio. Como são as espécies moleculares que estão em equilíbrio com a fase vapor, a pressão parcial do eletrólito na fase vapor também pode ser bastante reduzida (BEUTIER; RENON, 1978; EDWARDS *et al.*, 1978; EDWARDS; NEWMAN; PRAUSNITZ, 1975).

Edwards *et al*. (1978; 1975) estabeleceram uma correlação termodinâmico-molecular para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor de soluções aquosas contendo um ou mais eletrólitos voláteis, como amônio, dióxido de carbono, gás sulfídrico, dióxido de enxofre e cianeto de hidrogênio. A correlação abrangia temperaturas entre 0 °C e 170 °C e força iônica de até 6 molal, o que corresponde, para os eletrólitos fracos considerados, a concentrações entre 10 e 20 molal. Esses limites

coincidem com os limites das teorias usadas na formulação do modelo. Os autores consideraram que os eletrólitos se dissociariam em formas iônicas apenas na fase aquosa.

Para a fase vapor, os coeficientes de fugacidade de todos os componentes foram calculados pelo método de Nakamura *et al*. (1976). Na fase aquosa, os coeficientes de atividade dos eletrólitos foram expressos pelo modelo de Pitzer, que considera interações molécula-molécula, molécula-íon e íon-íon. Interações entre íons de mesma carga não foram consideradas, devido à sua pouco provável aproximação, seguindo o raciocínio de Brönsted (1922, 1923). Todos os parâmetros da equação de equilíbrio de fases, bem como as constantes de dissociação dos eletrólitos na fase aquosa para cada componente, foram calculados como funções exclusivamente da temperatura. Dada a simplicidade do modelo, os resultados não expressaram com exatidão os dados experimentais.

Millero (1986) fez uma revisão crítica da termodinâmica e da cinética do H_2S em águas naturais. Várias reações de dissociação e formação possíveis foram relatadas. Foram derivadas equações para a solubilidade e ionização do H_2S em soluções aquosas, como função da salinidade, temperatura e pressão. A equação de Pitzer foi usada para a estimação dos parâmetros de interação entre os íons HS^- e cátions, como Na^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}. Os autores mostraram que há grande concordância com relação ao valor da constante de dissociação do H_2S em solução aquosa, mas o mesmo não ocorre com a constante de dissociação do HS^-.

Lindholdt (2008) estudou os sistemas H_2S, H_2S-H_2O, H_2S-H_2O-hidratos e H_2S-H_2O-NH_3, fazendo uso de um modelo UNIQUAC Estendido para o cálculo do coeficiente de atividade dos componentes em fase líquida e da equação de estado cúbica SRK para o cálculo do coeficiente de fugacidade dos componentes na fase gasosa. A fase hidrato foi modelada com o modelo de Munck (1988). Todos os três modelos foram bem-sucedidos na correlação de dados experimentais para o sistema H_2S-H_2O-hidratos. Parâmetros para a espécies H_2S e HS^- foram estimados com sucesso para o modelo UNIQUAC Estendido.

O autor faz ainda uma ampla revisão da literatura para os sistemas estudados e para o sistema H_2S-H_2O-CO_2, incluindo um grande número de dados experimentais e os mais importantes modelos para o cálculo de ELV. Segundo o autor, até então não havia sido encontrada na literatura a aplicação do modelo

UNIQUAC Estendido para a representação dos sistemas H_2S-NH_3-H_2O e H_2S-CO_2-H_2O. Para este último, segundo o autor, não foi possível estimar parâmetros para o modelo UNIQUAC Estendido por causa da falta de dados experimentais.

Springer *et al*. (2015) estudaram sistemas envolvendo H_2S, CO_2, H_2O e determinados sais em amplas faixas de temperatura e pressão. A modelagem do sistema se deu através da utilização da equação de estado de Helgeson-Kirkham-Flowers para o cálculo de propriedades de estado padrão de espécies individuais e do cálculo da energia livre de Gibbs em excesso através da soma de um termo Pitzer-Debye-Hückel para as interações eletrostáticas de longo alcance, um termo do tipo virial como função da força eletrostática para as interações entre íons e entre íons e moléculas e um termo UNIQUAC para as interações de curto alcance entre moléculas neutras.

Parâmetros foram estimados para cada equação através da utilização de vários dados experimentais de sistemas binários e ternários e foram validados para temperaturas entre 0 °C e 300 °C, pressões de até 3.500 atm e concentrações de sais até aproximadamente o ponto de saturação. A especiação química das substâncias foi reproduzida com precisão pelo modelo, como evidenciado por cálculos de pH.

Outros modelos podem ser encontrados para a descrição do ELV de sistemas semelhantes ao proposto nesse trabalho (BEUTIER; RENON, 1978; DAUMN *et al.*, 1986; RUMPF *et al.*, 1999; THOMSEN; RASMUSSEN, 1999). Uma conclusão parcial que pode ser tirada é que a equação de Pitzer (1973) costuma ser adotada por grande parte destes modelos, que geralmente são bastante complexos e requerem grande quantidade de informação (LINDHOLDT, 2008).

A partir da revisão realizada na literatura, serão descritos a seguir os principais aspectos relacionados aos sistemas H_2O-H_2S e H_2O-CO_2. O comportamento da solubilidade do dióxido de carbono é muito similar ao do sulfeto de hidrogênio em muitos sistemas. Ambos os gases formam um ácido fraco diprótico quando dissolvidos em água. Desse modo, muitas das observações feitas para o H_2S podem ser diretamente traduzidas para o CO_2. Apesar de culminarem em resultados quantitativamente distintos, os fenômenos qualitativos são frequentemente os mesmos (CARROLL, 1998).

5.6.2 – Equacionamento e Considerações sobre os Sistemas

O equilíbrio líquido-vapor dos sistemas pode ser descrito pelas seguintes equações:

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(l) \qquad (117)$$

$$H_2S(g) \rightleftharpoons H_2S(aq) \qquad (118)$$

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad (119)$$

A especiação do sistema pode ser descrita pelas seguintes equações:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (120)$$

$$H_2S(aq) \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad (121)$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad (122)$$

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ + HCO_3{}^- \qquad (123)$$

$$HCO_3{}^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3{}^{2-} \qquad (124)$$

Dependendo da aplicação, também pode ser importante a descrição do equilíbrio sólido-líquido, traduzido nas equações:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s) \qquad (125)$$

$$H_2S(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons Hidrato\ de\ H_2S \qquad (126)$$

$$CO_2(aq) + H_2O(s) \rightleftharpoons Hidrato\ de\ CO_2 \qquad (127)$$

Como pode ser visto na Figura 46 para o sistema H_2O-H_2S, a formação de hidratos pode ocorrer em temperaturas relativamente elevadas. Isso poderia vir a influenciar consideravelmente as relações de equilíbrio do sistema. Na época em que a figura foi gerada, algumas curvas de equilíbrio eram apenas especulações (CARROLL; MATHER, 1991). A formação de hidratos não será considerada na

proposição inicial do modelo termodinâmico neste trabalho. No entanto, pode ser incluída como proposta para trabalhos futuros.

A presença de sais, cuja representação pode ser importante no estudo de sistemas representativos de formações geológicas ou água do mar, pode ainda prover um número grande de equações de combinação entre os eletrólitos. Como efeito de simplificação, não serão considerados sais na modelagem inicial desse sistema.

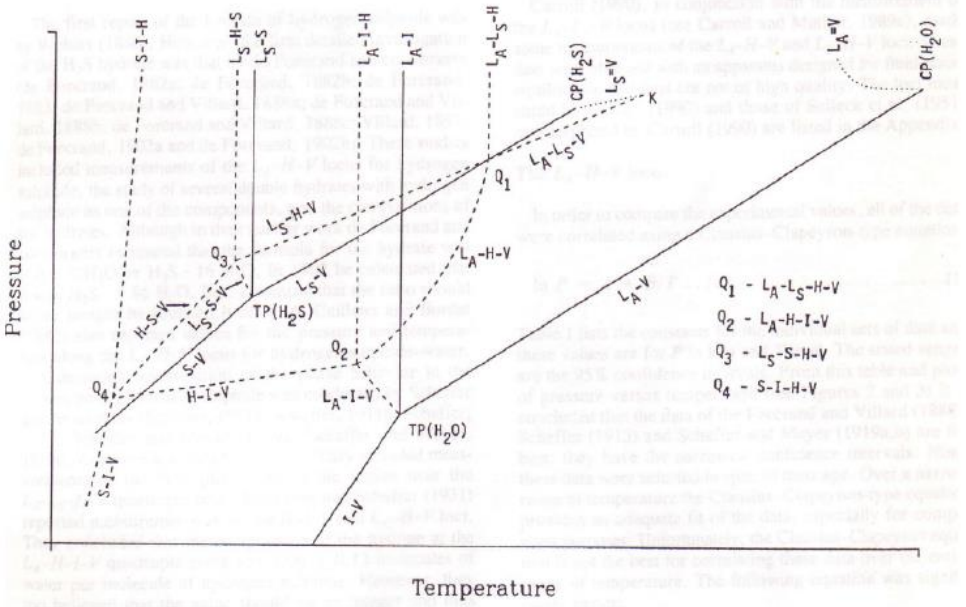

Figura 46. Diagrama pressão-temperatura para o sistema H_2O-H_2S. Extraído de Carroll e Mather (1991). As curvas de equilíbrio dos componentes puros são representadas por linhas sólidas. As curvas de equilíbrio trifásico são representadas por curvas pontilhadas.

Em alguns sistemas, a presença de enxofre elementar, de sulfobactérias e de oxigênio, poderia levar ao aparecimento de reações de formação de polisulfeto, reações envolvendo o íon sulfato e reações de oxidação (MILLERO, 1986). No entanto tais sistemas não são de interesse no presente trabalho.

Exceto para pressões elevadas, a constante de equilíbrio de dissociação de uma substância em solução pode ser escrita, em termos de molalidade, como (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007):

$$K_i = \frac{{m_+}^{\upsilon_+}\, {m_-}^{\upsilon_-}}{m_i} \times \frac{{\gamma_+}^{\upsilon_+}\, {\gamma_-}^{\upsilon_-}}{\gamma_i} \qquad (128)$$

onde m_i é a molalidade da molécula i em solução, m_+ e m_- são as molalidades dos íons formados e υ_+ e υ_- são o número de mols de cada íon formado a partir de um mol da molécula i.

Neste trabalho, os valores das constantes de equilíbrio para as reações de dissociação mostradas nas Equações 120-124 foram calculadas, respectivamente, através das expressões propostas por Edwards *et al*. (1978):

$$\ln(K_1) = -\frac{13445{,}9}{T} - 22{,}4773\ln(T) + 140{,}932 \quad (129)$$

$$\ln(K_2) = -\frac{12995{,}4}{T} - 33{,}5471\ln(T) + 218{,}599 \quad (130)$$

$$\ln(K_3) = 0{,}018\,K_1 \quad (131)$$

$$\ln(K_4) = -\frac{12092{,}1}{T} - 36{,}7816\ln(T) + 235{,}482 \quad (132)$$

$$\ln(K_5) = -\frac{12431{,}7}{T} - 35{,}4819\ln(T) + 220{,}067 \quad (133)$$

As equações 129, 132 e 133 são válidas entre 0 °C e 225 °C e as equações 130 e 131 são válidas entre 0 °C e 150 °C (EDWARDS *et al.*, 1978). Elas foram escritas com base na molalidade das espécies, portanto uma etapa de conversão deve ser feita para se obter as frações molares.

Supondo o conhecimento de temperatura, pressão e composição aparente da fase em questão, o algoritmo proposto para o cálculo de fugacidade na modelagem de eletrólitos consiste nos seguintes passos:

- Supor os valores de todos os coeficientes de atividade iguais a um.

- Calcular as constantes de dissociação pelas Equações 129-133.

- Resolver a Equação 128, juntamente com cálculos de balanço de massa e respeitando o princípio de eletroneutralidade, para a determinação das frações molares reais das espécies em solução.

- Calcular o valor do coeficiente de atividade de cada espécie (íons e moléculas) pelo método UNIQUAC Estendido.

- Com os novos valores dos coeficientes de atividade, calcular novos valores para as frações molares reais das espécies até que o critério de convergência seja atendido.

- Calcular a fugacidade das espécies moleculares pelo método de Heidemann-Kokal.

5.6.3 – Modelagem do Sistema H_2O-H_2S

Modelagem com a Equação de Estado de Peng-Robinson. Em um primeiro momento, foi avaliada a eficiência da equação de estado PR na predição de ponto de bolha para o sistema H_2O-H_2S. Para isso, foram usados os dados experimentais de Selleck *et al*. (1952), mostrados na Tabela 21. Foram comparados os desempenhos da equação PR como proposta por Peng e Robinson (1978) (PR78) e da equação PR com função alfa de Almeida-Aznar-Telles (PR-AAT). Nesta etapa não foi considerada a formação de íons em solução. Os resultados para cada temperatura são apresentados na Tabela 22.

Como pode ser visto, a equação cúbica é eficiente na predição da composição da fase gasosa, com um desvio absoluto médio de apenas 0,21 % para baixas temperaturas. No entanto, a qualidade da predição da pressão de bolha é baixa, tendo sido obtido um desvio de 36,83 % nessas condições. A Figura 47 mostra o comportamento do sistema a 37,78 °C. Os desvios com relação aos dados experimentais aumentam com o aumento da temperatura. É importante destacar que, para temperaturas superiores a 100 °C, o sulfeto de hidrogênio puro se encontraria em estado supercrítico. Esse pode ser um dos motivos para os grandes desvios encontrados a mais altas temperaturas.

Tabela 21. Dados experimentais utilizados no estudo do sistema H_2O-H_2S.

P (bar)	x_{H2S}	y_{H2S}	P (bar)	x_{H2S}	y_{H2S}
(1) T = 37,78 °C			(4) T = 137,78 °C		
6,8948	0,0082	0,9894	13,7895	0,0057	0,7375
10,3421	0,0123	0,9925	27,5790	0,0127	0,8589
13,7895	0,0165	0,9940	41,3685	0,0191	0,8984
17,2369	0,0207	0,9949	55,1581	0,0250	0,9155
20,6843	0,0250	0,9954	68,9476	0,0308	0,9248
26,8964	0,0333	0,9960	86,1845	0,0382	0,9307
(2) T = 71,11 °C			103,4214	0,0463	0,9330
6,8948	0,0050	0,9493	120,6582	0,0550	0,9327
10,3421	0,0076	0,9643	137,8951	0,0647	0,9303
13,7895	0,0102	0,9726	155,1320	0,0750	0,9263
17,2369	0 0128	0,9771	(5) T = 171,11 °C		
20,6843	0,0154	0,9801	13,7895	0,0029	0,3981
27,5790	0,0206	0,9837	27,5790	0,0094	0,6828
34,4738	0,0258	0,9856	41,3685	0,0155	0,7772
41,3685	0,0310	0,9865	55,1581	0,0214	0,8224
48,2633	0,0364	0,9868	68,9476	0,0273	0,8466
52,3588	0,0395	0,9869	86,1845	0,0351	0,8646
(3) T = 104,44 °C			103,4214	0,0435	0,8742
13,7895	0,0077	0,9046	120,6582	0,0520	0,8788
27,5790	0,0156	0,9477	137,8951	0,0610	0,8797
41,3685	0,0230	0,9597	155,1320	0,0705	0,8779
55,1581	0,0301	0,9647			
68,9476	0,0371	0,9664			

Tabela 22. Resultados da modelagem do sistema H_2O-H_2S com a EdE PR.

T = 37,78 °C	y-DRM	P-DRM
PR78	0,21 %	36,83 %
PR-AAT	0,12 %	21,65 %
T = 71,11 °C	y-DRM	P-DRM
PR78	0,08 %	14,36 %
PR-AAT	0,32 %	19,63 %
T = 104,44 °C	y-DRM	P-DRM
PR78	1,49 %	35,00 %
PR-AAT	2,00 %	37,35 %
T = 137,78 °C	y-DRM	P-DRM
PR78	4,40 %	45,31 %
PR-AAT	4,91 %	46,42 %
T = 171,11 °C	y-DRM	P-DRM
PR78	13,03 %	43,31 %
PR-AAT	13,39 %	43,74 %

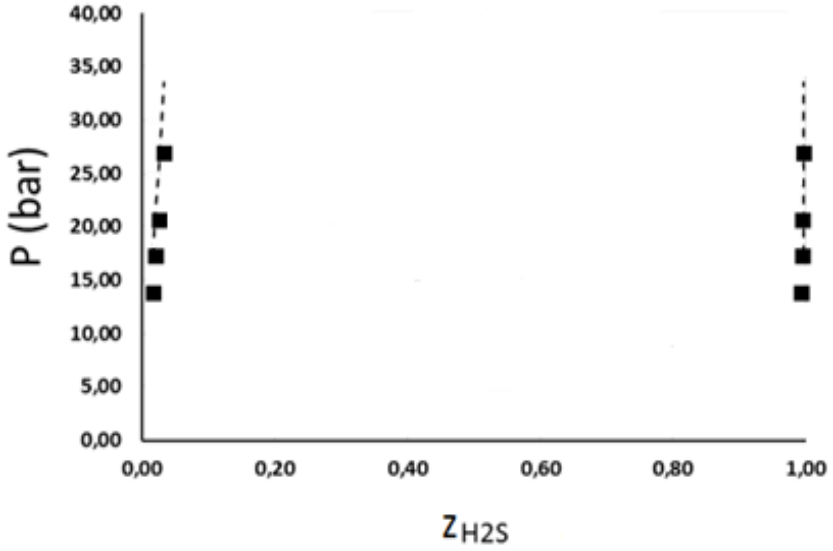

Figura 47. Comportamento do sistema a 37,78 °C.

Comparando as funções alfa, pode-se observar que para o sistema 1 a função AAT apresentou melhores resultados, tanto para a predição da pressão de vapor quanto para a predição da composição da fase gás. Os parâmetros usados para essa função foram estimados em uma faixa de temperaturas que contém a temperatura desse sistema e, por conta disso, tal resultado era esperado. No entanto, para temperaturas mais elevadas o mesmo não ocorre. Esse resultado indica que talvez os parâmetros dessa função devam ser reestimados para a região supercrítica ou que a não-idealidade inerente ao sistema aumente e o modelo passe a necessitar de informações adicionais, como por exemplo a incorporação de um modelo de energia livre de Gibbs em excesso.

Modelagem com a Equação PR-UNIQUAC-DH. Em um segundo momento, desejou-se avaliar como seria a modelagem do Sistema 1 (a 37,78 °C) se os modelos UNIQUAC e Debye-Hückel fossem usados para correção da não-idealidade da fase líquida. Isso foi feito com a regra de mistura de Heidemann-Kokal, pois ela não necessita da estimação de parâmetros adicionais e porque, por ser baseada no limite de pressão a zero, ela deve lidar melhor com parâmetros estimados a baixa pressão. Para isso, foram utilizados os parâmetros de interação binária do UNIQUAC propostos por Lindholdt (2008). A função alfa AAT também foi adotada nestes cálculos.

Para avaliar separadamente o efeito da inclusão do termo Debye-Hückel nos cálculos de equilíbrio, foram realizados dois cálculos: o primeiro contendo o termo DH e o segundo sem o termo DH. Os resultados podem ser vistos na Tabela 23. Os valores obtidos sem o termo DH são mostrados entre parênteses quando diferem dos valores obtidos com a sua inclusão.

Como resultado, foi obtido um desvio absoluto médio de 10,03 % para a pressão de bolha e um desvio de 0,02 % para a composição da bolha. Esse resultado mostra uma melhora significativa no poder de predição do modelo e comprova que a metodologia de Heidemann-Kokal é uma estratégia viável para o tratamento desse sistema, pelo menos a baixas pressões e temperaturas, mesmo que fazendo uso de parâmetros de interação estimados em uma abordagem γ-ϕ.

Tabela 23. Resultado da inclusão dos termos UNIQUAC e DH por metodologia de Heidemann-Kokal.

T = 37,38 °C				
y-DRM = 0,02 %	P-DRM = 10,03 %			
X_exp	P_exp (bar)	P_cal (bar)	Y_exp	Y_cal
0,0082	6,895	7,004	0,98940	0,98929
0,0123	10,342	10,696	0,99250	0,99240
0,0165	13,790	14,668	0,99400	0,99393
0,0207	17,237	18,875 (18,876)	0,99490	0,99478
0,0250	20,684	23,495	0,99540	0,99526
0,0333	26,896	33,805 (33,806)	0,99600	0,99544

No entanto, não foi possível gerar resultados satisfatórios para o sistema a temperaturas mais elevadas. A equação de estado diverge dos dados experimentais para as pressões mais altas, eventualmente impedindo a convergência numérica. Como os parâmetros de interação binária do UNIQUAC foram estimados para dados a baixas pressões, essa pode ser a fonte de erro, ainda que se tenha atentado para esse fato na escolha da regra de mistura. Uma outra possibilidade é que essa metodologia não funcione bem, para o referido sistema, a elevadas pressões. No entanto isso vai de encontro à hipótese de versatilidade atribuída à regra de mistura HK e deve, por conseguinte, ser investigado futuramente.

Estimação de Parâmetros. Tanto a regra de mistura de Heidemann-Kokal quanto o termo Debye-Hückel têm a vantagem de não necessitarem de parâmetros ajustáveis adicionais. Os parâmetros necessários para o modelo se devem exclusivamente à equação de estado cúbica de Peng-Robinson e ao modelo UNIQUAC.

Como admite-se que as espécies iônicas existam somente na fase líquida, o cálculo da fugacidade dos íons em solução não se faz necessário. Desta maneira, os parâmetros relativos à equação de estado cúbica, que são os parâmetros de função alfa e de translação volumétrica, não são necessários para as espécies iônicas. Tais parâmetros já foram previamente determinados para as espécies moleculares neste trabalho. Desse modo, os únicos parâmetros que se precisa ajustar são os parâmetros de interação binária do termo UNIQUAC.

Nesta seção, propõe-se uma modificação nos parâmetros de interação do UNIQUAC, de modo a facilitar as análises subsequentes, conforme a Equação 134:

$$A_{ij} = U_{ij} - U_{jj} \quad (134)$$

Essa é na verdade a tradução do verdadeiro significado dos parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC, que representam a diferença entre a energia de interação de uma molécula com uma molécula diferente e a energia de interação da mesma molécula com uma molécula igual. Essa simbologia também aparece comumente em trabalhos na literatura.

Segundo Lindholdt (2008), a concentração de íons S^{2-} em solução é muito pequena, de modo que o cálculo do coeficiente de atividade para esta espécie se torna irrelevante e seus parâmetros de interação podem ser ignorados. De fato, as simulações mostraram que a 37,78 °C a fração molar dessa espécie na fase aquosa é da ordem de 10^{-17}. Dessa forma, objetivando a redução do número de parâmetros a se analisar, os parâmetros de interação binária para o íon sulfeto foram desprezados. Para fins numéricos, foi-lhes atribuído o valor de zero.

Dessa forma, para cada temperatura sobra um total de 15 parâmetros, representando a energia de interação entre as espécies H_2O (l), H_2S (aq), H^+ (aq), OH^- (aq) e HS^- (aq). Lindholdt (2008) considera que tais parâmetros obedeçam a uma relação linear com a temperatura, mesma estratégia normalmente utilizada

por outros autores (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010). Desse modo, cada um desses parâmetros poderia ser desdobrado em dois, um relativo ao coeficiente angular e o outro relativo ao coeficiente linear, vide Equação 135.

$$U_{ij} = {U_{ij}}^{0} + {U_{ij}}^{T}\,(T - T^{0}) \quad (135)$$

Dado o número reduzido de pontos experimentais, a estratégia adotada, visando a diminuição do número de parâmetros a se estimar em cada etapa, consistiu na estimação dos parâmetros de forma independente para cada temperatura. Devido à dificuldade numérica relativa à convergência dos cálculos de ponto de bolha para os sistemas 4 (137,78 °C) e 5 (171,11 °C), apenas os sistemas 1, 2 e 3 foram usados para a estimação dos parâmetros. Foram estimados apenas os parâmetros relativos às espécies moleculares, nomeadamente os pares H_2O-H_2O, H_2O-H_2S e H_2S-H_2S. Estes são três dos 15 parâmetros acima mencionados. Essa escolha foi feita porque análises prévias de sensibilidade indicaram que apenas estes parâmetros possuíam efeitos significativos sobre a força iônica e o pH do sistema.

A metodologia adotada para a estimação consistiu na utilização de um algoritmo PSO, com 10 partículas e 5 iterações, seguido de um algoritmo do tipo *Quasi*-Newton, como nos outros capítulos. O resultado obtido no algoritmo PSO foi usado como ponto de partida para a busca determinística do método *Quasi*-Newton e o número de partículas e iterações foi determinado com base em testes preliminares.

A função objetivo utilizada em ambos os métodos é apresentada na Equação 136.

$$F = \sum_{i=1}^{100} \frac{\left|P_{EXP,i} - P_{CAL,i}\right|}{P_{EXP,i}\,(0{,}02)} + \frac{\left|y_{EXP,i} - y_{CAL,i}\right|}{y_{EXP,i}\,(0{,}002)} \quad (136)$$

Nessa equação, $P_{EXP,i}$ e $P_{CAL,i}$ são as pressões experimentais e calculadas, respectivamente, no ponto *i*, $y_{EXP,i}$ e $y_{CAL,i}$ são as frações molares de H_2S na fase vapor experimentais e calculadas, respectivamente, no ponto *i* e os valores entre parênteses correspondem à incerteza relacionada aos dados experimentais, que

foi utilizada como fator de ponderação nessa equação. Os dados experimentais foram tirados de Selleck *et al*. (1952).

Os resultados podem ser vistos na Tabela 24. Como pode ser observado, é possível obter uma melhora significativa na predição do ponto de bolha para o sistema H_2O-H_2S reestimando os parâmetros binários relativos às espécies moleculares para cada temperatura.

Tabela 24. Resultados da primeira estimação de parâmetros do sistema H_2O-H_2S.

T = 37,78 °C	y-DRM = 0,05 %	P-DRM = 4,85 %
T = 71,11 °C	y-DRM = 0,32 %	P-DRM = 7,74 %
T = 104,44 °C	y-DRM = 0,80 %	P-DRM = 29,35 %

Dados os resultados dos itens anteriores, decidiu-se proceder com uma nova estimação dos parâmetros relativos às espécies moleculares para o sistema H_2O-H_2S. Dessa vez, no entanto, os parâmetros binários (pares H_2O-H_2O, H_2O-H_2S e H_2S-H_2S) foram estimados concomitantemente para várias temperaturas. Além disso, foi considerada a dependência dos parâmetros com a temperatura, de modo que os mesmos se desdobraram em seis novos parâmetros, conforme a Equação 135, com T^0 = 298,15 K.

Para se ter uma estimação eficiente dos parâmetros, foi utilizado um novo banco de dados, maior, contendo 75 pontos, cuja descrição se encontra na Tabela 25. Dados experimentais de sistemas a maiores pressões não puderam ser satisfatoriamente correlacionados pelo modelo proposto.

Tabela 25. Referências utilizadas na segunda estimação de parâmetros do sistema H_2O-H_2S.

Referência	P (bar)	T (K)	Pontos
Selleck *et al*. (1952)	6,89 - 27,58	310,93 - 410,93	17
Burgess e Germann (1969)	17,24 - 23,44	303,15 - 423,15	34
Suleimenov e Krupp (1994)	2,22 - 18,04	294,55 - 429,35	24

A mesma metodologia de estimação, consistindo no método PSO seguido do método *Quasi*-Newton, foi adotada nesta etapa. Porém, um número maior de partículas (20) foi utilizado, visando aumentar o caráter exploratório do algoritmo estocástico. Juntamente com o maior número de pontos experimentais, tal medida se faz necessária por conta do maior número de parâmetros a serem estimados.

Outra alteração foi a eliminação dos pesos dados aos termos da função objetivo relativos à incerteza experimental. A incerteza relacionada a alguns dados utilizados não era conhecida.

Os resultados da estimação de parâmetros podem ser vistos na Tabela 26. Nela são mostrados quatro possíveis conjuntos de parâmetros, com os quais foram obtidos valores muito próximos para a função objetivo. A grande variabilidade dos valores dos parâmetros mostra o grau de dispersão do enxame de partículas, que é bastante elevado. Desvios absolutos médios entre 1,42 e 1,49 % foram obtidos para a composição da fase gasosa e desvios entre 5,31 e 5,78 % foram obtidos para a predição da pressão de bolha. Esses resultados podem ser considerados bons para estudos iniciais. Outro aspecto a ressaltar é que uma pequena alteração no valor de cada parâmetro é capaz de gerar grandes alterações na função objetivo, o que põe em dúvida a confiança sobre os valores obtidos.

Tabela 26. Resultados da segunda estimação de parâmetros do sistema H_2O-H_2S.

Par	Uij^0	Uij^T	y-DRM (%)	P-DRM (%)
H_2O-H_2O	-3984,10843	39,99466		
H_2O-H_2S	-4857,99083	-32,66675	1,42	5,78
H_2S-H_2S	-3623,87597	-52,30263		
H_2O-H_2O	-1441,85025	68,74545		
H_2O-H_2S	-3299,11292	-3299,11292	1,45	5,45
H_2S-H_2S	-3113,69107	-82,58450		
H_2O-H_2O	-6527,74926	74,66187		
H_2O-H_2S	-8703,83732	6,91894	1,46	5,36
H_2S-H_2S	-9029,82760	-99,97630		
H_2O-H_2O	-14948,41817	91,47222		
H_2O-H_2S	-17402,83338	24,85844	1,49	5,31
H_2S-H_2S	-18180,24224	-99,98830		

A conclusão desta etapa é de que o tratamento do sistema H_2O-H_2S com o modelo proposto é possível mediante a estimação eficiente dos parâmetros de interação do termo UNIQUAC. Porém, a essa altura é muito difícil estabelecer qualquer análise sobre esses parâmetros, dada a grande variedade de valores possíveis, inclusive com relação ao seu comportamento em função da temperatura do sistema. Um estudo estatístico dos resultados é sugerido, portanto, como um trabalho posterior.

5.6.4 – Modelagem do Sistema H_2O-CO_2

Assim como foi feito para o sistema H_2O-H_2S, os parâmetros de interação binária envolvendo unicamente as espécies moleculares (i.e., os pares H_2O-CO_2 e CO_2-CO_2) para o sistema H_2O-CO_2 foram estimados. Foi proposta uma dependência linear com a temperatura, de modo que os parâmetros de interação obedeçam à Equação 135. Cada parâmetro de interação Uij se desdobra em dois outros parâmetros, totalizando quatro parâmetros a serem estimados. Os parâmetros relativos ao par H_2O-H_2O foram estimados previamente para o sistema H_2O-H_2S e os valores atribuídos a eles foram os mesmos constantes na primeira linha da Tabela 26.

A metodologia de estimação de parâmetros foi a mesma utilizada na seção anterior, consistindo do método PSO, com 20 partículas e 5 iterações, seguido de algoritmo *Quasi*-Newton. A variável avaliada na função objetivo foi a pressão de vapor.

Com relação aos dados experimentais, a literatura é muito mais farta de dados de equilíbrio para este sistema do que para o sistema H_2O-H_2S. Excelentes revisões da literatura podem ser encontradas nos trabalhos de Diamond e Akinfiev (2003), Duan *et al*. (2006), Ji *et al*. (2007), Hassanzadeh *et al.* (2008) e Li *et al*. (2015).

Em um primeiro momento, foi avaliado o desempenho do modelo na predição do equilíbrio líquido-vapor a pressões elevadas. Os dados experimentais utilizados constam na Tabela 27. No total, foram avaliados 173 pontos.

Apesar da grande quantidade de trabalhos que investigam o equilíbrio de fases do sistema H_2O-CO_2, são poucos, dentre estes, os que descrevem a composição da fase gasosa (i.e., a solubilidade da água no dióxido de carbono) (JI *et al.*, 2007). Os trabalhos disponíveis com este tipo de informação consistem quase que exclusivamente em dados a altas pressões, o que dificulta a estimação de parâmetros.

Desse modo, decidiu-se realizar a estimação de parâmetros nessa etapa apenas para o conjunto de dados da Tabela 27 que continha pressões moderadas (99 pontos). Os parâmetros encontrados nessa estimação foram então avaliados

sobre os dados a mais elevadas pressões. Os resultados são mostrados na tabela e não foram bons.

Tabela 27. Referências utilizadas na estimação de parâmetros do sistema H_2O-CO_2 a altas pressões.

Referência	P (bar)	T (K)	Pontos	y-DRM	P-DRM
Zawlsza e Malelñska (1981)	1,54 - 53,89	323,15 - 473,15	33	-	13,76
D'Souza *et al*. (1988)	101,33 - 152,00	323,15 - 448,15	4	8,36	46,23
King *et al*. (1992)	76,00 - 202,70	288,15 - 298,15	15	3,63	62,79
Bamberger *et al*. (2000)	40,50 - 141,10	323,20 - 353,10	28	1,36	17,33
Kiepe *et al*. (2002)	0,95 - 92,58	313,20 - 393,17	39	-	16,60
Chapoy *et al*. (2004)	1,90 - 93,33	274,14 - 351,31	27	-	36,95
Valtz *et al*. (2004)	4,65 - 79,63	278,22 - 318,23	27	0,30	41,30

Como pode ser visto, há uma queda de desempenho quando os parâmetros estimados a pressões moderadas são usados para correlação dos dados a mais elevadas pressões. Os desvios encontrados na determinação da composição da fase gás também são muito elevados, exceto na correlação dos dados de Valtz *et al*. (2004).

O modelo termodinâmico proposto não se mostrou eficiente nesta modelagem. Os resultados alcançados na literatura costumam ser bem superiores aos obtidos neste trabalho, com desvios da ordem de 5,0 % (CHAPOY *et al.*, 2004; VALTZ *et al.*, 2004).

Em um segundo momento, foi investigado o desempenho do modelo termodinâmico na predição do equilíbrio a pressões mais baixas (de até 20 bar). Para isso, foram utilizados dados de solubilidade de CO_2 na água, consistindo em 380 pontos experimentais de diferentes fontes, como consta na Tabela 28. Parte deste conjunto de dados foi utilizado por Suleman *et al*. (2016). Como resultado, foi obtido um desvio relativo médio total de 6,99 % para a solubilidade do dióxido de carbono, bastante inferior aos 11,22 % encontrados por Suleman *et al*. (2016) com o modelo LCVM. O bom ajuste dos pontos é mostrado na Figura 48. Na Figura 49, observa-se que o erro de estimação aumenta com a concentração de CO_2.

Tabela 28. Referências utilizadas na estimação de parâmetros do sistema H_2O-CO_2 a baixas pressões.

Referência	P (bar)	T (K)	Pontos	x-DRM (%)
Houghton *et al*. (1957)	1,01 - 20,27	273,15 - 373,15	99	5,61
Stewart e Munjal (1970)	10,13 - 20,27	273,15 - 298,15	6	27,82
Zawlsza e Malelñska (1981)	1,54 - 19,77	323,15 - 473,15	15	12,90
Kiepe *et al*. (2002)	0,95 - 20,44	313,20 - 393,17	22	10,52
Chapoy *et al*. (2004)	1,90 - 20,62	274,14 - 351,31	18	5,40
Valtz *et al*. (2004)	4,65 - 19,41	278,22 – 318,23	14	7,71
Dalmolin *et al*. (2006)	0,92 - 4,73	288,00 - 323,00	49	3,39
Campos *et al*. (2009)	0,60 - 5,01	298,20 - 323,20	32	7,59
Han *et al*. (2011)	3,69 - 20,00	313,00 - 333,00	15	7,51
Lucile *et al*. (2012)	5,40 - 20,60	298,15 - 393,15	13	5,92
NIST (2016)	0,12 - 19,61	273,15 - 373,15	97	7,28

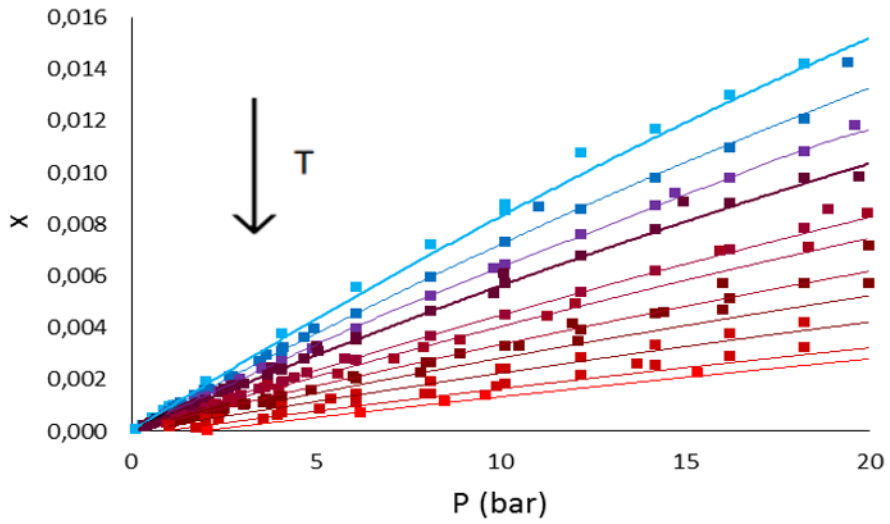

Figura 48. Isotermas [0-120 ºC] de solubilidade do CO_2 em água em diferentes pressões.

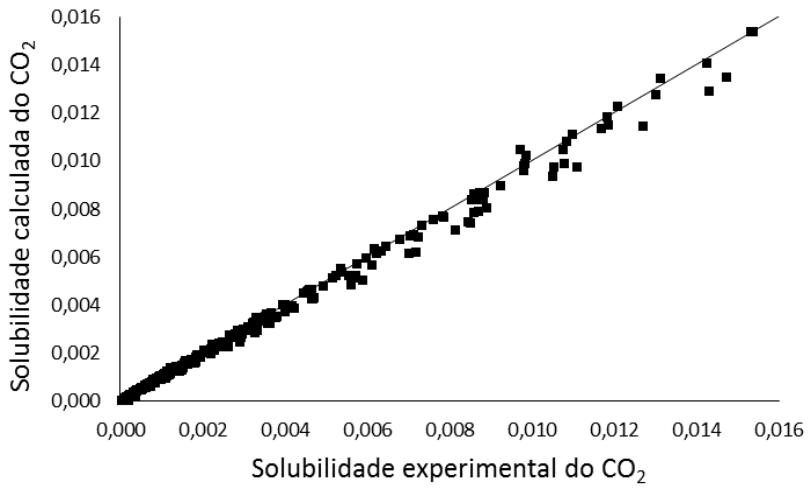

Figura 49. Comparação entre a solubilidade do CO_2 experimental e calculada.

Desse modo, pode-se concluir que o modelo termodinâmico proposto, até o momento, é bastante eficiente na descrição do sistema H_2O-CO_2 a baixas pressões, mas é incapaz de gerar bons resultados para altas pressões. Portanto, sugere-se o prosseguimento do trabalho no sentido de se propor maneiras de se corrigir essa deficiência.

Findada esta tese, o estudo destes sistemas contendo eletrólitos fracos em solução continua em desenvolvimento. Os resultados relatados neste trabalho foram apresentados no I Encontro sobre Equilíbrio de Fases em Petróleo, realizado em Salvador/BA, em 2017.

CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foi mostrado o potencial da equação de estado cúbica de Peng-Robinson na descrição da pressão de vapor e do volume molar de substâncias puras e o potencial de modelos do tipo EdE/G^E na modelagem do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários variados e de sistemas eletrolíticos envolvendo mistura de solventes e eletrólitos fortes e fracos a baixa pressão. As modificações do modelo e a estimação de seus parâmetros foram feitas de modo sistemático, de modo que o procedimento possa ser aplicado facilmente na elaboração de novos modelos, em aplicações diversas.

Para correção do cálculo de pressão de vapor recomenda-se a adoção de funções alfa dependentes da temperatura. Entre as 20 funções avaliadas, quase todas apresentaram desempenho equivalente no ajuste da região subcrítica das substâncias, mas uma análise qualitativa dos modelos justifica a opção por uma função do tipo exponencial, sobretudo quando houver a possibilidade de aplicação em substâncias em estado supercrítico. A função alfa de Almeida-Aznar-Telles (1991) foi escolhida para o prosseguimento do trabalho por ter apresentado bons resultados tanto do ponto de vista quantitativo quanto do ponto de vista qualitativo.

Para correção do volume molar a técnica de translação volumétrica se mostrou superior à utilização de modelos de co-volume dependentes da temperatura, não só por ser mais simples, mas por ser também mais eficiente. Entre os modelos de translação volumétrica foi mostrado que é possível obter bons resultados com consistência termodinâmica sem necessariamente ter que se recorrer a modelos dependentes da densidade, cuja implementação seria bem mais complexa. Também foi mostrado que as estimações de parâmetros para modelos de função alfa e translação volumétrica poderiam ser feitas em estágios diferentes, sem comprometimento dos resultados.

A regra de mistura de Heideman-Kokal foi revisitada e sua dedução é apresentada de forma detalha e inédita no Apêndice A3. Os bons resultados obtidos mostram que esta pode ser uma opção para aplicações futuras. Sua vantagem é, sobretudo, não necessitar de parâmetros adicionais. Entretanto, entre as regras de mistura avaliadas aquela que se mostrou mais rápida e mais

eficiente na modelagem de sistemas binários a baixa pressão foi a regra de mistura de Wong-Sandler.

Na modelagem de sistemas eletrolíticos foi mostrado que um termo do tipo Debye-Hückel pode não ser necessário quando o interesse é unicamente o cálculo de equilíbrio líquido-vapor (ponto de bolha e composição das fases) e que bons resultados podem ser obtidos com modelos do tipo EdE/G^E para sistemas com concentrações de sais de até 14 molal. Para esses sistemas, a regra de mistura de Heidemann-Kokal apresentou desempenho bastante satisfatório e foi escolhida para a análise seguinte por não necessitar da estimação de um parâmetro adicional. Entretanto, quando aplicada a cálculos de equilíbrio de fases de sistemas contendo eletrólitos fracos a altas pressões, o resultado obtido com a regra de mistura de Heidemann-Kokal não foi bom. Esse é um problema que deve ser encarado em trabalhos posteriores.

Ficam como sugestões de trabalhos futuros:

- a aplicação de modelos EdE/G^E em problemas de interesse industrial, como por exemplo problemas de equilíbrio de fases de sistemas H_2O-HC's-H_2S-CO_2, como condensação retrógrada de gás natural e equilíbrio trifásico em linhas de produção e poços de petróleo;

- a modelagem de sistemas contendo eletrólitos fortes e fracos a alta pressão;

- o estudo da influência do termo DH em cálculos de coeficiente osmótico e coeficiente médio iônico e predição de corrosão;

- a aplicação de modelos EdE/G^E no cômputo de propriedades derivativas, como por exemplo velocidade do som e capacidade térmica.

Espera-se que o presente texto possa servir como guia na construção de modelos baseados em equações de estado cúbicas para aplicações diversas e que tenha contribuído para um melhor entendimento de alguns aspectos relacionados à sua aplicação.

REFERÊNCIAS

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.

ABUDOUR, A. M.; MOHAMMAD, S. A.; ROBINSON JR., R. L.; GASEM, K. A. M. Volume-translated Peng-Robinson equation of state for saturated and single-phase liquid densities. **Fluid Phase Equilibria**, v. 335, p. 74–87, 2012.

ADACHI, Y.; LU, B. C.-Y. Simplest equation of state for vapor-liquid equilibrium calculation: A modification of the van der waals equation. **AIChE Journal**, v. 30, n. 6, p. 991–993, 1984.

ADACHI, Y.; SUGIE, H. Derivative Method to Develop a Cohesion Parameter of a Cubic Equation of State. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 20, n. 4, p. 424–426, 1987.

AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of an universal group contribution equation of state I . Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng – Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 191, p. 177–188, 2001.

ALMEIDA, G. S.; AZNAR, M.; TELLES, A. S. Uma Nova Forma de Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas. **RBE, Cad. Eng. Quim.**, v. 8, p. 95–123, 1991.

ALPERT, N.; ELVING, P. J. Vapor-liquid Equilibria in Binary Systems. Ethylene Dichloride-Toluene and Formic Acid-Acetic Acid. **Ind. Eng. Chem.**, v. 41, p. 2864–2869, 1949.

AMORIM, J. A; CHIAVONE-FILHO, O.; RAJAGOPAL, K. Modeling high-pressure densities at wide temperature range with volume scaling : Cyclohexane + n - hexadecane mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 259, p. 89–98, 2007.

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, p. 135–163, 1989.

APARICIO-MARTÍNEZ, S.; HALL, K. R. Use of PC-SAFT for global phase diagrams in binary mixtures relevant to natural gases. 3. Alkane + non-hydrocarbons. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 1, p. 291–296, 2007.

AZNAR, M.; TELLES, A. S. A Data Bank of Parameters for the Attractive Coefficient of the Peng-Robinson Equation of State. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, 1997.

BAKKE, J.; BUHAUG, J. Hydrogen Sulfide Scavenging by 1,3,5-Triazinanes. Comparison of the Rates of Reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 9, p. 1962–1965, 2004.

BALED, H.; ENICK, R.; WU, Y.; MCHUGH, M. A.; BURGESS, W.; TAPRIYAL, D.; MORREALE, B. D. Prediction of hydrocarbon densities at extreme conditions using volume-translated SRK and PR equations of state fit to high temperature, high pressure PVT data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 65–76, 2012.

BAMBERGER, A; SIEDER, G; MAURER, G. High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 17, p. 97–110, 2000.

BATTISTELLI, A.; MARCOLINI, M. TMGAS: A new TOUGH2 E_OS module for the numerical simulation of gas mixtures injection in geological structures. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 4, p. 481–493, 2009.

BEDROSSIAN, A. A.; CHE, H. Y. Effect of Sodium Acetate on the Vapor-Liquid Equilibrium of the Ethanol-Water System. **AIChE Symp. Ser.**, v. 70, p. 102–109, 1974.

BEHZADI, B.; PATEL, B. H.; GALINDO, A.; GHOTBI, C. Modeling electrolyte solutions with the SAFT-VR equation using Yukawa potentials and the mean-spherical approximation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 236, n. 1–2, p. 241–255, 2005.

BEUTIER, D.; RENON, H. Representation of NH_3-H_2S-H_2O, NH_3-CO_2-H_2O and NH_3-SO_2-H_2O Vapor-Liquid Equilibrium. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 17, n. 3, p. 220–230, 1978.

BEZERRA. E. M.; CARTAXO. S.; DE SANT'ANA. H. B. Avaliação de Métodos de Translações de Volume na Predição do Volume Molar de Hidrocarbonetos da Região de Saturação. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, 2003.

BOONE, J. E.; ROUSSEAU, R. W.; SCHOENBORN, E. M. The Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Salt-containing Systems. **Adv. Chem. Ser.**, v. 155, p. 36–52, 1976.

BORN, M. Volumen und hydratationswärme der ionen. **Z. Phys.**, v. 1, n. 1, p. 45–48, 1920.

BOSTON, J. F.; MATHIAS, P. M. Phase Equilibria in a Third-Generation Process Simulator. **2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries**, Berlim Ocidental, Alemanha, 1980.

BOUKOUVALAS, C.; SPILIOTIS, 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 UNIF. **Fluid Phase Equilibria**, v. 92, p. 75–106, 1994.

BRÖNSTED, J. N. Studies on Solubility. IV. The Principle of the Specific Interaction of Ions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 44, n. 5, p. 877–898, 1922.

BRÖNSTED, J. N. The Individual Thermodynamic Properties of Ions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 45, n. 12, p. 2898–2910, 1923.

BUDANTSEVA, L. S.; LESTEVA, T. M; NEMTSOV, M. S. Liquid-vapor equilibria in systems comprising methanol and C7 and C8 hydrocarbons of different classes. **Russ. J. Phys. Chem.**, v. 49, p. 1087, 1975.

BURGESS, M. P.; GERMANN, R. P. Properties of Hydrogen Sulfide- Water Mixtures. **AIChE J.**, v. 15, n. 2, p. 272–275, 1969.

BURNS, J. A.; FURTER, W. F. Effects of Salts Having Large Organic Ions on

Vapor-Liquid Equilibrium. **Adv. Chem. Ser.**, v. 155, p. 85–98, 1976.

CAMPOS, C. E. P. S.; VILLARDI, H. G. D.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling. **J. Chem. Eng. Data.**, v. 54, n. 10, p. 2881–2886, 2009.

CARDOSO, M. J. E. de M. **Calculation of Phase and Chemical Equilibria in Electrolyte Systems**. Danmarks Tekniske Hojskole, 1988.

CARDOSO, M. J. E. de M.; O 'CONNELL, J. P. Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 33, p. 315–326, 1987.

CARRIER, B.; ROGALSKI, M.; PÉNELOUX, A. Correlation and Prediction of Physical Properties of Hydrocarbons with the Modified Peng-Robinson Equation of State. 1. Low and Medium Vapor Pressures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 1984, p. 1714–1721, 1988.

CARROLL, J. J. **Software for Phase Equilibria in Natural Gas-Water Systems - A Discussion of the Effect of pH on the Solubility of Hydrogen Sulfide.** AQUAlibrium, 1998. Disponível em: <http://www.telusplanet.net/public/jcarroll/ION.HTM>.

CARROLL, J. J. Phase Equilibria Relevant to Acid Gas Injection, Part 1 - Non-Aqueous Phase Behaviour. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 41, n. 6, 2002a.

CARROLL, J. J. Phase Equilibria Relevant to Acid Gas Injection, Part 2 - Aqueous Phase Behaviour. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 41, n. 7, 2002b.

CARROLL, J. J.; MATHER, A. E. Phase Equilibrium in the System Water-Hydrogen Sulphide: Hydrate-Forming Conditions. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 69, p. 1206–1212, 1991.

CHAPOY, A.; MOHAMMADI, A. H.; CHARETON, A.; TOHIDI, B.; RICHON, D. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide - Water System. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 1794–1802, 2004.

CHAPOY, A. **Phase Behaviour in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems**. l'Ecole des Mines de Paris, 2004.

CHEN, C. C.; EVANS, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 32, n. 3, p. 444, 1986.

CHOU, G. F.; PRAUSNITZ, J. M. A phenomenological correction to an equation of state for the critical region. **AIChE Journal**, v. 35, p. 1487–1496, 1989.

CHVIDCHENKO, V. **Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

CIPARIS, J. N. **Data on Salt Effect on Vapor-Liquid Equilibrium**. Lithuanian Agricultural Academy, 1966.

CISMONDI, M.; MOLLERUP, J. Development and application of a three-parameter SRK–PR equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, p. 74–89, 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, 2004.

CRISTINO, A. F.; MORGADO, P.; GALINDO, A.; FILIPE, E. J. M.; PALAVRA, A. M. F.; DE CASTRO, C. A. N. High-temperature vapour–liquid equilibrium for ethanol–1-propanol mixtures and modeling with SAFT-VR. **Fluid Phase Equilibria**, v. 398, p. 5–9, 2015.

D'SOUZA, R.; PATRICK, J. R.; TEJA, A. S. High Pressure Phase Equilibria in the Carbon Dioxide - n-Hexadecane and Carbon Dioxide - Water Systems. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 66, p. 319–323, 1988.

DAHL, S.; MACEDO, E. A. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria of Mixtures with Strong Electrolytes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, p. 1195–1201, 1992.

DALMOLIN, I.; SKOVROINSKI, E.; BIASI, A.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 245, n. 2, p. 193–200, 2006.

DANNER, R. P.; GESS, M. A. A Data Base Standard for the Evaluation of Vapor-Liquid-Equilibrium Models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, p. 285–301, 1990.

DARWISH, N. A.; AL-ANBER, Z. A. Isobaric vapor-liquid equilibria of chloroform + ethanol and chloroform + ethanol + calcium chloride at 94.0 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 259–267, 1997.

DAS, S.; KODURU, P.; GUI, M.; COCHRAN, M.; WAREING, A.; WELCH, S. M.; BABIN, B. R. Adding local search to particle swarm optimization. **IEEE Congress on Evolutionary Computation**, Vancouver, Canadá, 2006.

DAUMN, K. J.; HARRISON, B. K.; MANLEY, D. B.; POLING, B. E. An equation of state of weak electrolyte VLE behavior. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 197–212, 1986.

DE SANT'ANA, H. B.; UNGERER, P.; DE HEMPTINNE, J. C. Evaluation of an Improved Volume Translation for the Prediction of Hydrocarbon Volumetric Properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 154, n. 2, p. 193–204, 1999.

DEBYE, P.; HÜCKEL, E. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Cefrierpunktserniedrigung und Verwardte Erscheinungon. **Phys. Z.**, v. 24, p. 185, 1923.

DERR, E. L.; DEAL, C. H. Analytical solutions of groups: correlation of activity coefficients through structural group parameters. **Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.**, v. 32, n. 3, p. 40, 1969.

DIAMOND, L. W.; AKINFIEV, N. N. Solubility of CO_2 in water from − 1.5 to 100 ◦C and from 0.1 to 100 MPa : evaluation of literature data and thermodynamic modelling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 208, p. 265–290, 2003.

DOBROSERDOV, L. L.; BAGROV, I. V. Effect of Sodium Acetate on the Liquid-Vapor Equilibrium in the Methyl Alcohol-Water System. **Zh. Prikl. Khim.**, v. 40, n. 4, p. 926–928, 1967.

DUAN, Z.; SUN, R.; ZHU, C.; CHOU, I-M. An improved model for the calculation of CO_2 solubility in aqueous solutions containing Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, and SO_4^{2-}. **Marine Chemistry**, v. 98, p. 131–139, 2006.

DUBACQ, B.; BICKLE, M. J; EVANS, K. A. An activity model for phase equilibria in the H_2O-CO_2-NaCl system. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 110, p. 229–252, 2013.

DUBESSY, J.; TARANTOLA, A.; STERPENICH, J. Modelling of Liquid-Vapour Equilibria in the H_2O-CO_2 -NaCl and H_2O-H_2S-NaCl Systems to 270 °C. **Oil & Gas Sciense and Technology**, v. 60, n. 2, p. 339–355, 2005.

EBERHART, R.; KENNEDY, J. Particle swarm optimization. **International Conference of Neural Networks**, Perth, Austrália, 1995.

EDWARDS, T. J.; MAURER, G.; NEWMAN, J.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes. **AIChE J.**, v. 24, n. 6, p. 966–976, 1978.

EDWARDS, T. J.; NEWMAN, J.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes. **AIChE J.**, v. 21, p. 248, 1975.

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, 2012.

FOWLER, R. H.; GUGGENHEIM, E. A. **Statistical Thermodynamics**. Cambridge, Reino Unido: Cambridge Univ. Press, 1949.

FRANKS, F. **Water, a Comprehensive Treatise, Vol. 2.** Cap. 7. Nova Iorque, Estados Unidos: Plenum Press, 1973.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

FREY, K. **Improving thermodynamic property estimation through volume translation**. Massachusetts Institute of Technology, 2010.

FREY, K.; AUGUSTINE, C.; CICCOLINI, R. P.; PAAP, S.; MODELL, M.; TESTER, J. W. Volume translation in equations of state as a means of accurate property estimation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 260, p. 316–325, 2007.

FREY, K.; MODELL, M.; TESTER, J. W. Density-and-temperature-dependent volume translation for the SRK E_OS: 2. Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 343, p. 13–23, 2013.

FÜRST, W.; RENON, H. Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state. **AIChE J.**, v. 39, n. 2, p. 335, 1993.

FURTER, W. F.; COOK, R. A. Salt effect in distillation: A literature review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 10, n. 1, p. 23–36, 1967.

FURTER, W. F. Salt effect in distillation: A literature review II. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. 3, p. 229–239, 1977.

GALINDO, A.; GIL-VILLEGAS, A.; JACKSON, G.; BURGESS, A. N. SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. **The Journal of Physical Chemistry B**,

v. 103, n. 46, p. 10272–10281, 1999.

GASEM, K. A. M.; GAO, W.; PAN, Z.; ROBINSON, R. L. A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 181, n. 1–2, p. 113–125, 2001.

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**, v. 80, n. 9, p. 1019–1038, 1984.

GONZALEZ. J. R. **Internal Report**. Universidad de Salamanca, 1986.

GREGOROWICZ, J.; O'CONNELL, J. P.; PETERS, C. J. Some characteristics of pure fluid properties that challenge equation-of-state models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, p. 94–101, 1996.

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, 2010.

HAGHTALAB, A.; MAHMOODI, P.; MAZLOUMI, S. H. A modified Peng-Robinson equation of state for phase equilibrium calculation of liquefied, synthetic natural gas, and gas condensate mixtures. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 89, n. 6, p. 1376–1387, 2011.

HAN, X.; YU, Z.; QU, J.; QI, T.; GUO, W.; ZHANG, G. Measurement and Correlation of Solubility Data for CO_2 in $NaHCO_3$ Aqueous Solution. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 1213–1219, 2011.

HARMENS, A.; KNAPP, H. Three-parameter cubic equation of state for normal substances. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 19, n. 3, p. 291–294, 1980.

HARVEY, A.; LEMMON, E. Method for estimating the dielectric constant of natural gas mixtures. **International Journal of Thermophysics**, v. 26, n. 1, p. 31–46, 2005.

HARVEY, A. H.; PRAUSNITZ, J. M. Dielectric constants of fluid mixtures over a wide range of temperature and density. **Journal of Solution Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 857–869, 1987.

HASHITANI, M.; HIRATA, M.; HIROSE, Y. Salt Effect in Vapor-Liquid Equilibrium and Distillation with the Salt. Three Ternary Systems: Ethanol-, Isopropanol-, n-Propanol-Water-Calcium Chloride. **Kagaku Kogaku**, v. 32, p. 182–187, 1968.

HASSANZADEH, H.; POOLADI-DARVISH, M.; ELSHARKAWY, A. M.; KEITH, D. W.; LEONENKO, Y. Predicting PVT data for CO_2 – brine mixtures for black-oil simulation of CO_2 geological storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 65–77, 2008.

HEIDEMANN, R. A.; KOKAL, S. L. Combined excess free energy models and equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, n. C, p. 17–37, 1990.

HEYEN, G. **Liquid and vapor properties from a cubic equation of state**. Frankfurt am Main, Alemanha: DECHEMA, 1980.

HIAKI, T.; TOCHIGI, K.; KOJIMA, K. Measurement of vapor-liquid equilibria and determination of azeotropic point. **Fluid Phase Equilibria**, v. 26, p. 83–102, 1986.

HINKLE, D. E.; WIERSMA, W.; JURS, S. G. **Applied Statistics for the Behavioral Sciences**. 5. ed. Boston, Estados Unidos: Houghton Mifflin, 2003.

HOSSEINIFAR, P.; JAMSHIDI, S. An evolved cubic equation of state with a new attractive term. **Fluid Phase Equilibria**, v. 408, p. 58–71, 2016.

HOUGHTON, G.; MCLEAN, A. M.; RITCHIE, P. D. Compressibility, fugacity, and water-solubility of carbon dioxide in the region 0–36 atm and 0–100°C. **Chemical Engineering Science**, v. 6, n. 3, p. 132–137, 1957.

HOYOS, B. Generalized Liquid Volume Shifts for the Peng-Robinson Equation of State for C_1 to C_8 Hydrocarbons. **Latin American Applied Research**, v. 89, p. 83–89, 2004.

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, 1979.

JACQUES, D.; FURTER, W. F. Effect of a Dissolved Salt on Vapor-Liquid Equilibrium with Liquid Composition Held Constant. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 13, p. 238–241, 1974.

JAUBERT, J.-N.; PRIVAT, R.; GUENNEC, Y. L. E.; CONIGLIO, L. Note on the properties altered by application of a Péneloux–type volume translation to an equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 419, p. 88–95, 2016.

JHAVERI. B. S.; YOUNGREN. G. K. **Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volumetric Prediction**. SPE 13118, 1984.

JI, W.-R.; LEMPE, D. A. Density improvement of the SRK equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 130, n. 1–2, p. 49–63, 1997.

JI, X.; ZHU, C. A SAFT equation of state for the H_2S-CO_2-H_2O-NaCl system and applications for CO_2-H_2S transportation and geological storage. **Energy Procedia**, v. 37, p. 3780–3791, 2013.

JI, X.; ZHU, C. A SAFT equation of state for the quaternary H_2S–CO_2–H_2O–NaCl system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 91, p. 40–59, 2012.

JI, Y.; JI, X.; FENG, X.; LIU, C.; LU, L.; LU, X. Progress in the Study on the Phase Equilibria of the CO_2-H_2O and CO_2 -H_2O-NaCl Systems. **Chin. J. Chem. Eng.**, v. 15, n. 3, p. 439–448, 2007.

JIMÉNEZ-GALLEGOS, R.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O. Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, p. 1624–1628, 2006.

JIN, G.; DONOHUE, M. D. An equation of state for electrolyte solutions. 1. Aqueous systems containing strong electrolytes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, n. 6, p. 1073–1084, 1988a.

JIN, G.; DONOHUE, M. D. An equation of state for electrolyte solutions. 2. Single volatile weak electrolytes in water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, n. 9, p. 1737–1743, 1988b.

JIN, G.; DONOHUE, M. D. An equation of state for electrolyte solutions. 3. Aqueous solutions containing multiple salts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, n. 1, p. 240–248, 1991.

JÓNSDÓTTIR, S. Ó.; KLEIN, R. A.; RASMUSSEN, K. UNIQUAC interaction parameters for alkane/amine systems determined by molecular mechanics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 115, n. 1–2, p. 59–72, 1996.

JÓNSDÓTTIR, S. Ó.; RASMUSSEN, K.; FREDENSLUND, A. UNIQUAC parameters determined by molecular mechanics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 100, p. 121–138, 1994.

JOSHIPURA, M. H.; DABKE, S. P.; SUBRAHMANYAM, N. Modeling vapour pressure using compound specific cohesion factor relationship. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 5, p. 570–578, 2010.

JOSHIPURA, M. H.; DABKE, S. P.; SUBRAHMANYAM, N. Development and Comparison of Cohesion Function Relationship for PR Equation of State. **International Journal of Chemical Engineering Research**, v. 1, n. 2, p. 123–134, 2009.

KIEPE, J. HORSTMANN, S.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO_2 + H_2O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 4393–4398, 2002.

KING, M. B.; MUBARAK, A.; KIM, J. D.; BOTT, T. R. The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 5, p. 296–302, 1992.

KOHOUTEK, J. Gleichgewicht flüssigkeit-dampf des gemisches äthyläther-chloroform. **Collect. Czech. Chem. Commun.**, v. 25, p. 288–291, 1960.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K.; SEKI, H.; WATASE, K. Determination of vapor-liquid equilibrium from boiling point curve. **Kagaku Kogaku**, v. 32, p. 149–153, 1968.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Aplications: from classical and advanced mixing rules to association theories**. West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons, 2010.

KUCHENBECKER, D. V. Die Systeme Aceton/n-Decan, Aceton/n-Dodecan, Aceton/n-Tetradecan und Aceton/n-Hexadecan. **Z. Phys. Chem. (Leipzig)**, v. 258, p. 90–96, 1977.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**, v. 21, p. 510–527, 1975.

LEE, B. S.; KIM, K. C. Modeling of aqueous electrolyte solutions based on perturbed-chain statistical associating fluid theory incorporated with primitive mean spherical approximation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, p. 1733–1747, 2009.

LI, C.; PENG, Y.; DONG, J.; CHEN, L. Prediction of the dew point pressure for gas condensate using a modified Peng-Robinson equation of state and a four-coefficient molar distribution function. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 2015.

LI, J.; WEI, L.; LI, X. Applied Geochemistry An improved cubic model for the mutual solubilities of CO_2 – CH_4 – H_2S – brine systems to high temperature , pressure and salinity. **Applied Geochemistry**, v. 54, p. 1–12, 2015.

LIMA, B.; ARAÚJO, O.; MEDEIROS, J.; MORGADO, C. Viability of Technologies

for CO_2 Capture and Reuse in a FPSO: Technical, Economic and Environmental Analysis. **Computer-Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 1385–1390, 2015.

LIN, H.; DUAN, Y.-Y. Empirical correction to the Peng – Robinson equation of state for the saturated region. **Fluid Phase Equilibria**, v. 233, p. 194–203, 2005.

LIN, Y. **Development of an equation of state for solutions containing electrolytes**. Danmarks Tekniske Hojskole, 2007.

LIN, Y.; THOMSEN, K.; DE HEMPTINNE, J.-C. Multicomponent equations of state for electrolytes. **AIChE J.**, v. 53, n. 4, p. 989–1005, 2007.

LINDHOLDT, A. **Thermodynamic Modeling of Hydrogen Sulfide Solubility in Weak Electrolyte Solutions**. Danmarks Tekniske Hojskole, 2008.

LOEHE, J. R.; DONOHUE, M. D. Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolyte systems. **AIChE J.**, v. 43, n. 1, p. 180–195, 1997.

LOPEZ-ECHEVERRY, J. S.; REIF-ACHERMAN, S.; ARAUJO-LOPEZ, E. Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 447, p. 39–71, 2017.

LUCILE, F.; SERIN, J.-P.; HOUSSIN, D.; ARPENTINIER, P. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Soldium Hydroxide at Temperatures from (293.15-393.15)K and Pressure up to 5 Mpa: Experimental Measurements. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 57, p. 784–789, 2012.

MACEDO, E. A.; SKOVBORG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, p. 875–882, 1990.

MADHAVAN, S.; MURIT, P. S. Vapour-liquid equilibria of the system cyclohexane-methanol: ebulliometric method. **Chem. Eng. Sci.**, v. 21, p. 465–468, 1966.

MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermophysical Properties of n-Alkanes from C_1 to C_{20} and their Prediction for Higher Ones. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, p. 119–140, 1990.

MARINICHEV, A. N.; SUSAREV, M. P. Study of a Liquid-Vapor Equilibrium in the Systems of Acetone/Methanol and Acetone/Cyclohexane at Temperatures 35, 45, 55 ^{o}C and Pressure 760 Torr. **Zh. Prikl. Khim. (Moscow)**, v. 38, p. 378–383, 1965.

MARTIN, J. J. Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 59, n. 12, p. 34–52, 1967.

MARYOTT. A. A.; SMITH. E. R. **Table of Dielectric Constants of Pure Liquids**. National Bureau of Standards, Circular 514, 1951.

MATHIAS, P. M. A versatile phase equilibrium equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 22, p. 385–391, 1983.

MATHIAS, P. M.; COPEMAN, Thomas 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, p. 91–108, 1983.

MATHIAS, P. M.; NAHEIRI, T.; OH, E. M. A Density Correction for the Peng-Robinson Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**, v. 47, p. 77–78, 1989.

MELHEM, G. A.; SAINI, R.; GOODWIN, B. M. A modified Peng-Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 47, p. 189–273, 1989.

MELO, R. L. F. V. **Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Eletrolíticas Usando uma Equação de Estado Cúbica**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1994.

MENTZER, R. A.; GREENKORN, R. A.; CHAO, K. C. Bubble pressures and vapor-liquid equilibria for four binary hydrocarbon mixtures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 14, p. 817–830, 1982.

MERANDA, D.; FURTER, W. F. Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol-Water Systems Containing Dissolved Halide Salts and Salt Mixtures. **AIChE J.**, v. 18, p. 111–116, 1972.

MICHELSEN, M. L. A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, p. 47–58, 1990a.

MICHELSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, p. 213–219, 1990b.

MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2. ed. Tie-Line Publications, 2007.

MILLERO, F. J. The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters*. **Marine Chemistry**, v. 18, p. 121–147, 1986.

MOLLERUP, J. M. A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 25, n. 3, p. 323–327, 1986.

MUEHLENBRUCH, M.; FIGURSKI, G. Das Dampf-Fluessigkeits-Gleichgewicht einer Reihe binaerer Gemische bei 760 Torr. **Z. Phys. Chem. (Leipzig)**, v. 261, p. 376–383, 1980.

MÜLLER, E.; STAGE, H. **Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits Phasengleichgewichten**. Berlim, Alemanha: Springer, 1961.

MUNCK, J.; SKJOLD-JØRGENSEN, S.; RASMUSSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates. **Chem. Eng. Sci.**, v. 43, p. 2661–2672, 1988.

MYERS, J. A.; SANDLER, S. I.; WOOD, R. H. An Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Composition. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 13, p. 3282–3297, 2002.

NAKAMURA, R.; BREEDVELD, G. J. F.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamic Properties of Gas Mixtures Containing Common Polar and Nonpolar Components. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 15, p. 557, 1976.

NEŠIĆ, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v. 49, n. 12, p. 4308–4338, 2007.

NIESEN, V.; PALAVRA, A.; KIDNAY, A. J.; YESAVAGE, V. F. An apparatus for vapor-liquid equilibrium at elevated temperatures and pressures and selected results for the water-ethanol and metanol-ethanol systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 31, p. 283–298, 1986.

NISHI, Y. Vapor-Liquid Equilibrium Relations for the System Accompanied by Hypothetical Chemical Reactions Containing Salts. **J. Chem. Eng. Japan**, v. 8, p. 187–191, 1975.

NIST. ***IUPAC-NIST Solubility Database*.** Disponível em: <https://srdata.nist.gov/solubility/intro.aspx>.

PAPAICONOMOU, N.; SIMONIN, J.-P.; BERNARD, O.; KUNZ, W. Description of Vapor−Liquid Equilibria for CO_2 in Electrolyte Solutions Using the Mean Spherical Approximation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 24, p. 5948–5957, 2003.

PAPAICONOMOU, N.; SIMONIN, J.-P.; BERNARD, O.; KUNZ, W. MSA-NRTL model for the description of the thermodynamic properties of electrolyte solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 18, p. 4435–4443, 2002.

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.

PAUL, R. N. Study of liquid-vapor equilibrium in improved equilibrium still. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 21, n. 2, p. 165–169, 1976.

PELLEGRINI, L. A.; MOIOLI, S.; GAMBA, S.; CERAGIOLI, P. Prediction of volumetric properties of fluids for oil and gas applications. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 52–58, 2012.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FREZE, R. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, p. 7–23, 1982.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs. **Gas Processors Association**, 1978.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PEREZ, R. J.; HEIDEMANN, R. A. Coupling an equation of state and Henry's Law to model the phase equilibria of gases and brines Examples in the N_2 – H_2O – NaCl system. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 89, n. 1, p. 331–334, 2006.

PESSOA, F. L. P. **Equilíbrio de Fases de Misturas Reativas**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.

PFOHL, O. Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 163, p. 157–159, 1999.

PINSKY, M. L.; TAKANO, K. Property estimation for electrolyte systems. **G. M. Kontogeorgis, R. Gani, Computer-Aided Property Estimation for Process and Product Design**. Cap. 8. Elsevier, 2004.

PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes I: Theoretical Bases and General Equations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 268–277, 1973.

PLANCHE, H.; RENON, H. Mean spherical approximation applied to a simple but nonprimitive model interaction for electrolyte solutions and polar substances. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 25, p. 3924–3929, 1981.

PLEKHOTKIN, V. F.; MARKUZIN, N. P. **Liquid-Liquid Equilibrium Ternary System Triethyl amine-Methane-Acetic acid**. Fiz.-Khim. Svoistva Rastvorov, 1964.

POTTEL, R. Dielectric properties. **Water: A Comprehensive Treatise , Vol. 3.**

Plenum Press, 1973.

PRATA, D. M.; SCHWAAB, M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Nonlinear dynamic data reconciliation and parameter estimation through particle swarm optimization: application for an industrial polypropylene reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3953–3967, 2009.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. Prentice Hall International, 1999.

PRIVAT, R.; JAUBERT, J.-N. Thermodynamic Models for the Prediction of Petroleum-Fluid Phase Behaviour. In: ABDUL-RAOUF, El-S. (Org.). **Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization**. Rijeka, Croácia: InTech, 2012.

PRIVAT, R.; JAUBERT, J.-N.; LE GUENNEC, Y. Incorporation of a volume translation in an equation of state for fluid mixtures: which combining rule? which effect on properties of mixing? **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p. 414–420, 2016.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, p. 233–244, 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.

RIEDER, R. M.; THOMPSON, A. R. Salt Effect in Vapor-Liquid Equilibria: Ethanol-Water Saturated with Potassium Nitrate. **Ind. Eng. Chem.**, v. 42, p. 379–382, 1950.

ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. **Electrolyte Solutions**. Londres, Reino Unido: Butterworths, 1965.

ROLLET, A.-P.; ELKAIM, G.; TOLÉDANO, P.; SÉNÈZ, M. Les équilibres liquide-vapeur du système binaire benzène-toluène. **Comp. Rend.**, v. 242, p. 2560–2563, 1956.

RONGQI, Z.; ZHANTING, D. Extractive Distillation with Salt in Solvent. **Tsinghua University, Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 1998–2000, 1999.

ROWLEY. R. L.; WILDING, W. V.; OSCARSON, J. L.; KNOTTS, T. A.; GILES, N. F. **DIPPR® Data Compilation of Pure Compound Properties**. New York, Estados Unidos, 2014.

ROZMUS, J.; DE HEMPTINNE, J. C.; GALINDO, A.; DUFAL, S.; MOUGIN, P. Modeling of strong electrolytes with ePPC-SAFT up to high temperatures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 29, p. 9979–9994, 2013.

RUMPF, B.; KAMPS, Á. P.-S.; SING, R.; MAURER, G. Simultaneous solubility of ammonia and hydrogen sulfide in water at temperatures from 313 K to 393 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158–160, p. 923–932, 1999.

SAFFARI, H.; ZAHEDI, A. A New Alpha-function for the Peng-Robinson Equation of State: Application to Natural Gas. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 10, p. 1155–1161, 2013.

SAMESHIMA, J. On the System Acetone-Ethyl Ether. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40,

p. 1482–1503, 1918.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems, Using an Extended UNIQUAC Equation. **Chem. Eng. Sci.**, v. 41, p. 1171, 1986.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 5, p. 1171–1183, 1986.

SANTOS, L. C.; TAVARES, F. W.; AHÓN, V. R. R.; KONTOGEORGIS, G. M. Modeling MEA with the CPA equation of state: A parameter estimation study adding local search to PSO algorithm. **Fluid Phase Equilibria**, v. 400, p. 76–86, 2015.

SCATCHARD, G.; SATKIEWICZ, F. G. Vapor-Liquid Equilibrium. XII. The System Ethanol-Cyclohexane from 5 to 65º. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, p. 130–133, 1964.

SCHLAIKJER, A.; THOMSEN, K.; KONTOGEORGIS, G. M. Simultaneous description of activity coefficients and solubility with eCPA. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 4, p. 1074–1089, 2017.

SCHMITT, D. **The Influence of Salts on Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures and the Distillation of Azeotropic Mixtures with Addition of Salts**. Universität Karlsruhe, Alemanha, 1975.

SCHUBERT, H. The Influence of Simple Salts on the Isothermal Vapor-Liquid Behavior of the Methanol-Water System. **Z. Phys. Chem.**, v. 255, p. 165–179, 1974.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I - Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro, Brasil: E-papers, 2007.

SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H. Equations of state: how to reconcile flexible mixing rules, the virial coefficient constraint and the “Michelsen-Kistenmacher syndrome” for multicomponent systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 67, p. 99–110, 1991.

SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H.; WATANASIRI, S. K-values for Non-Ideal Systems:An Easier Way. **Chemical Engineering**, v. 3, p. 118–124, 1990.

SEGURA, H. KRASKA, T.; MEJÍA, A.; WISNIAK, J.; POLISHUK, I. Unnoticed Pitfalls of Soave-Type Alpha Functions in Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 5662–5673, 2003.

SELLECK, F. T.; CARMICHAEL, L. T.; SAGE, B. H. Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 2219–2226, 1952.

SHI, J.; LI, H. A. Criterion for determining crossover phenomenon in volume-translated equation of states. **Fluid Phase Equilibria**, v. 430, p. 1–12, 2016.

SIMONIN, J. P.; BLUM, L.; TURQ, P. Real Ionic Solutions in the Mean Spherical Approximation. 1. Simple Salts in the Primitive Model. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 7704, 1996.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e

Científicos Editora, 2007.

SOAVE, G. Application of a cubic equation of state to vapour-liquid equilibria of systems containing polar compounds. **Int. Chem. Engng. Symp. Ser.**, 1979.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

SOAVE, G. Improvement of the van der waals equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 39, p. 357–369, 1984.

SOAVE, G. Improving the treatment of heavy hydrocarbons by the SKR EoS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 84, p. 339–342, 1993.

SOUAHI, F. SATOR, S.; ALBANE, S. A.; KIES, F. K.; CHITOUR, C. E. Development of a new form for the alpha function of the Redlich–Kwong cubic equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 153, p. 73–80, 1998.

SPRINGER, R. D.; WANG, P.; ANDERKO, A. Modeling the Properties of H_2S / CO_2 / Salt / Water Systems in Wide Ranges of Temperature and Pressure. **SPE Journal**, p. 1–15, 2015.

STAMATERIS, B.; OLIVERA-FUENTES, C. A procedure for the calculation of alpha function coefficients for the attraction parameter of van der Waals equations of state. **5th World Congress of Chemical Engineering**, San Diego, Estados Unidos, 1996.

STEWART, P. B.; MUNJAL, P. K. The solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water and synthetic sea-water concentrates at –5 to 25 ºC and 10 to 45 atm pressure. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 15, n. 1, p. 67–71, 1970.

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, 1986.

SULEIMENOV, O. M.; KRUPP, R. E. Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 11, p. 2433–2444, 1994.

SULEMAN, H.; MAULUD, A. S.; MAN, Z. Solubility prediction of carbon dioxide in water by an iterative equation of state/excess Gibbs energy model. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 36, p. 1–6 , 2016.

SWINSCOW, T. D. V. **Statistics at square one**. 9. ed. BMJ Publishing Group, 1997.

TAN, S. P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 8063–8082, 2008.

TANG, X.; GROSS, J. Modeling the phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixture with hydrocarbons and water using the PCP-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 293, n. 1, p. 11–21, 2010.

THÉVENEAU, P.; COQUELET, C.; RICHON, D. Vapour–liquid equilibrium data for the hydrogen sulphide+n-heptane system at temperatures from 293.25 to 373.22K and pressures up to about 6.9MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 249, n. 1–2, p. 179–186, 2006.

THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems. **Chem. Eng. Sci.**, v. 54, p. 1787–1802, 1999.

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, 1987.

TREBBLE, M. A.; BISHNOI, P. R. Extension of the Trebble-Bishnoi equation of state to fluid mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 40, n. 1–2, p. 1–21, 1988.

TSAI, J.-C.; CHEN, Y.-P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 145, p. 193–215, 1998.

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, 1991.

TWU, C. H.; COON, J. E.; CUNNINGHAM, J. R. A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, n. 1, p. 49–59, 1995a.

TWU, C. H.; COON, J. E.; CUNNINGHAM, J. R. A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, n. 1, p. 61–69, 1995b.

TWU, C. H; SIM, W. D; TASSONE, V. Getting a Handle on Advanced Cubic Equations of State. **Measurement & Control**, p. 58–65, 2002.

UNGERER, P.; BATUT, C. Prédiction des Propriétés Volumétriques des Hydrocarbures par une Translation de Volume Améliorée. **Institut Français du Pétrole**, v. 52, n. 6, p. 609–623, 1997.

VALDERRAMA, J. O.; ALFARO, M. Liquid Volumes from Generalized Cubic Equations of State : Take It with Care. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 55, n. 5, p. 523–531, 2000.

VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.

VALTZ, A.; CHAPOY, A.; COQUELET, C.; PARICAUD, P.; RICHON, D. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system , measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 333–344, 2004.

VIDAL, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. **Chem. Eng. Sci.**, v. 33, n. 6, p. 787–791, 1978.

VRACHNOS, A.; VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; LYGEROS, A. Thermodynamics of Acid Gas−MDEA−Water Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 11, p. 2798–2804, 2004.

VRACHNOS, A.; KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C. Thermodynamic Modeling of Acidic Gas Solubility in Aqueous Solutions of MEA, MDEA and MEA−MDEA Blends. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 14, p. 5148–5154, 2006.

VU, V. Q.; SUCHAUX, P. D.; FÜRST, W. Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194–197, p. 361–370, 2002.

WASHBURN, E. W. **International Critical Tables**. 3 ed. McGraw Hill, 1928.

WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Cleveland, Estados Unidos: Chemical Rubber Co., 1972.

WILSON, G. M. Vapor-liquid Equilibria: Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State. **Adv. Cryog. Eng.**, v. 9, p. 168, 1964.

WILSON, G. M. From Redlich-Kister to Local Composition Models, Group Solutions, and Electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 24, p. 77–85, 1985.

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, 1964.

WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. **AIChE J.**, v. 38, n. 5, p. 671–680, 1992.

YESAVAGE, V. F. An approach for extending van der waals equations of state for polar, hydrogen bonding fluids applied to the soave equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 31, p. 273–282, 1986.

YU, J.-M.; LU, B. C.-Y. A three-parameter cubic equation of state for asymmetric mixture density calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 34, n. 1, p. 1–19, 1987.

ZAWLSZA, A.; MALELÑSKA, B. Solubility of Carbon Dioxide in Liquid Water and of Water in Gaseous Carbon Dioxide in the Range 0.2-5 MPa and at Temperatures up to 473 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 26, n. 4, p. 388–391, 1981.

ZIRRAHI, M.; AZIN, R.; HASSANZADEH, H.; MOSHFEGHIAN, M. Prediction of water content of sour and acid gases. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 2, p. 171–179, 2010.

ZUO, J. Y.; ZHANG, D.; FÜRST, W. Extension of the electrolyte E_OS of Fürst and Renon to mixed solvent electrolyte systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 175, n. 1–2, p. 285–310, 2000.

ZUO, J. Y.; ZHANG, D.; FÜRST, W. Predicting LLE in mixed-solvent electrolyte systems by an electrolyte E_OS. **AIChE J.**, v. 46, n. 11, p. 2318–2329, 2000.

ZUO, Y.-X.; FURST, W. Use of an electrolyte equation of state for the calculation of vapor–liquid equilibria and mean activity coefficients in mixed solvent electrolyte systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 150–151, p. 267–275, 1998.

APÊNDICE A1: COMENTÁRIOS SOBRE AS FUNÇÕES ALFA E PARÂMETROS ESTIMADOS

A1.1 – A Primeira Função de Soave (1972)

Essa é a função alfa original da EdE PR, mas foi proposta quatro anos antes para a equação de Redlich-Kwong, gerando a equação de Soave-Relich-Kwong (SRK). Soave percebeu o comportamento diferente de diversos fluidos em mesmas temperatura e pressão reduzidas e propôs a adição de um terceiro parâmetro de generalização (ω). O fator acêntrico é usado para se levar em conta os efeitos de tamanho e forma das moléculas (PRIVAT; JAUBERT, 2012). A função alfa de Soave é bastante eficiente para a predição de pressão de vapor a temperaturas entre o ponto de ebulição e a temperatura crítica de substâncias puras, entretanto ela pode gerar resultados ruins a baixas temperaturas e a temperaturas acima do ponto crítico (TWU; SIM; TASSONE, 2002). A função alfa proposta é normalmente usada em uma forma generalizada, mas melhores resultados podem ser obtidos se seu único parâmetro (*SO1*) for estimado para cada composto. A primeira função alfa de Soave corresponde à Equação 8 na Tabela 1.

A1.2 – A Função de Heyen (1980)

Essa função alfa foi desenvolvida especificamente para equações de estado de três parâmetros. Sua principal característica é sua forma exponencial. Esse foi o modelo usado no trabalho original de Patel e Teja (1982). Nesse estudo, os parâmetros (*HE1* e *HE2*) foram apresentados para 38 substâncias diferentes, incluindo gases elementares, hidrocarbonetos C_1-C_{20}, água, amônia, benzeno e álcoois. Entretanto, os autores reportaram que esta função não apresentou vantagens quando comparada com a função original de Soave. A função alfa de Heyen corresponde à Equação 9 na Tabela 1.

A1.3 – A Função de Harmens-Knapp (1980)

Assim como a função de Heyen, essa função alfa foi desenvolvida para uma equação cúbica de três parâmetros. Ela também tem dois parâmetros ajustáveis (*HK1* e *HK2*). No artigo original, a equação foi testada para 20 substâncias, desde argônio até n-decano, a maioria hidrocarbonetos, e para temperaturas reduzidas entre 0,3/0,4 e 1,0. Os resultados para a temperatura de ebulição destes compostos foi superior àqueles reportados para a equação PR original. A função alfa de Harmens-Knapp corresponde à Equação 10 na Tabela 1.

A1.4 – A Função de Mathias (1983)

Ainda no ano de 1980, Boston e Mathias propuseram uma modificação na função alfa original de Soave para temperaturas acima da temperatura crítica. Entretanto, para temperaturas na região subcrítica o modelo proposto era o mesmo que o original (BOSTON; MATHIAS, 1980). Em 1983, Mathias propôs uma nova função alfa. Seu mérito foi ter notado os bons resultados apresentados pela equação PR original para temperaturas reduzidas próximas de 0,7. Desse modo, a equação proposta se torna idêntica à função original de Soave nessa temperatura. Estratégia similar viria a ser adotada posteriormente por Stryjek e Vera (1986). A função alfa de Mathias contém dois parâmetros ajustáveis (*MA1* e *MA2*) e corresponde à Equação 11 na Tabela 1.

A1.5 – A Função de Mathias-Copeman (1983)

Essa é uma das mais famosas funções alfa. Entre os trabalhos reportados aqui, o trabalho de Mathias e Copeman foi o primeiro a introduzir uma função alfa de três parâmetros (*MC1, MC2 e MC3*). O modelo foi desenvolvido especificamente para a equação PR, visando melhorar os resultados de pressão de vapor para compostos altamente polares, como água e metanol. A função alfa de Mathias-Copeman corresponde à Equação 12 na Tabela 1.

A1.6 – A Função de Gibbons-Laughton (1984)

Essa função é muito parecida com o modelo apresentado no mesmo ano por Soave (1984). Ela contém dois parâmetros (*GL1* e *GL2*) e é uma função não-quadrática, incorporando tanto a dependência linear quanto a dependência com a raiz quadrada da temperatura reduzida, dois termos muito comuns entre as funções alfa. A função foi originalmente aplicada na equação SRK. Seus parâmetros foram estimados para 12 substâncias (H_2, CH_4, HCl, CS_2, C_2H_6, n-C_5H_{12}, n-C_8H_{18}, H_2O, CH_3OH, CO_2, C_6H_6 e antraceno), apresentando erros nunca superiores a 1,30 %. A função alfa de Gibbons-Laughton corresponde à Equação 13 na Tabela 1.

A1.7 – A Segunda Função de Soave (1984)

Nessa nova função proposta por Soave, a forma quadrática é abandonada e um novo termo, constituído pelo inverso da temperatura reduzida, é incluído. A função apresentou bons resultados para temperaturas abaixo do pronto crítico, mas, de acordo com Twu *et al*. (2002), não apresentou resultados melhores que sua predecessora (MELHEM; SAINI; GOODWIN, 1989; TWU; SIM; TASSONE, 2002). Parâmetros dessa função (*SO2* e *SO3*), aplicada na equação PR, estão disponíveis para cerca de 500 compostos (VALDERRAMA, 2003). A segunda função alfa de Soave corresponde à Equação 14 na Tabela 1.

A1.8 – A Função de Stryjek-Vera (1986)

A função alfa de Stryjek-Vera foi desenvolvida especificamente para a equação PR. A então chamada equação PRSV teve rápida disseminação na literatura e hoje é uma das mais famosas equações desse tipo. A equação foi aplicada no cálculo de pressão de vapor para 90 compostos de interesse industrial, raramente apresentando desvios maiores que 1,0 % em relação a dados experimentais. Essa função alfa pode ser vista como uma função de um ou dois parâmetros, uma vez que os autores já propuseram a generalização do

primeiro parâmetro com relação ao fator acêntrico, de forma similar à que foi apresentada por Peng e Robinson em 1978. Ela incorpora ainda um termo similar ao proposto por Mathias (1983), que faz com que o valor da função alfa se aproxime do valor calculado pela função alfa original de Soave para T_R = 0,7. Se tratada como uma função de dois parâmetros, a função de Stryjek-Vera é rigorosamente igual à função de Mathias e por isso ela foi tratada como uma função de apenas um parâmetro (*SV1*) neste trabalho. A função alfa de Stryjek-Vera corresponde à Equação 15 na Tabela 1.

A1.9 – A Função de Yu-Lu (1987)

Esse é o modelo mais distinto entre todas as funções alfa apresentadas neste trabalho. O valor de alfa é calculado como uma potência de 10. Embora tenha sido proposto para aplicação em uma equação cúbica de três parâmetros e ajustado para o cálculo de densidade de misturas assimétricas, a função possui três parâmetros independentes (*YL1, YL2* e *YL3*), que lhe conferem grande versatilidade. A função alfa de Yu-Lu corresponde à Equação 16 na Tabela 1.

A1.10 – A Função de Trebble-Bishnoi (1987, 1988)

Outra função muito citada na literatura foi proposta por Trebble e Bishnoi, como parte de uma equação de estado de quatro parâmetros inteiramente nova. Essa é uma das principais representantes da família de funções de formato exponencial, que são particularmente interessantes em temperaturas acima da temperatura crítica (COQUELET; CHAPOY; RICHON, 2004). Apresentando um único parâmetro (*TB1*), essa função não parece ser muito versátil. Coquelet *et al*. (2004) testaram uma versão generalizada dessa função na equação PR aplicada ao cálculo de pressão de vapor de hidrocarbonetos C_1-C_5, N_2, H_2S, CO_2 e H_2O e obtiveram um desvio relativo médio total de 3,3 % em comparação com dados obtidos pelas correlações do DIPPR®, o que não é um bom resultado se comparado aos obtidos pelos mesmos autores para outras funções (COQUELET; CHAPOY; RICHON, 2004). Resultados similares foram reportados por Joshipura

et al. (2009) e Forero e Velásquez (2012). A função alfa de Trebble-Bishnoi corresponde à Equação 17 na Tabela 1.

A1.11 – A Função de Melhem *et al*. (1989)

Essa é mais uma representante da família das funções exponenciais. Diferentemente da função de Trebble-Bishnoi, a função de Melhem *et al*. possui dois parâmetros ajustáveis (*ME1* e *ME2*). De acordo com Twu *et al*. (2002), a acurácia da estimação da pressão de vapor por meio desse modelo não é tão boa quanto a obtida com as funções de Mathias e de Mathias-Copeman. O modelo foi proposto para a equação PR, visando o tratamento de compostos polares e apolares. Entretanto, o trabalho original focava na validação de regras de mistura e a análise de pressão de vapor de substâncias puras não foi realizada. Parâmetros para esse modelo, aplicado à equação PR, foram estimados para 468 substâncias por Aznar e Telles (1997). A função alfa de Melhem *et al*. corresponde à Equação 18 na Tabela 1.

A1.12 – A Função de Androulakis *et al*. (1989)

A função proposta por Androulakis *et al*. foi primeiramente usada em associação com a equação de estado VdW-711, que é a equação de estado de van der Waals com translação volumétrica, e pode ser usada para compostos polares e apolares. Ela é constituída por três parâmetros ajustáveis (*AN1, AN2* e *AN3*) e uma disposição polinomial cúbica dos termos. A forma final da função foi obtida pelos autores entre oito formatos, que foram comparados na estimação da pressão de vapor de 32 compostos. A função alfa de Androulakis *et al*. corresponde à Equação 19 na Tabela 1.

A1.13 – A Função de Schwartzentruber *et al*. (1991; 1990)

Essa função alfa pertence à família das funções quadráticas. Ela foi originalmente proposta para ser usada em uma equação de estado de quatro

parâmetros, entretanto a presença de três parâmetros ajustáveis (*SC1, SC2* e *SC3*) deve prover excelente versatilidade em outras aplicações, envolvendo compostos polares e apolares. Não foi encontrado, até o momento em que este texto foi escrito, nenhum artigo reportando a aplicação dessa função na equação de estado PR para cálculo de pressão de vapor. A função alfa de Schwartzentruber *et al*. corresponde à Equação 20 na Tabela 1.

A1.14 – A Função de Almeida-Aznar-Telles (1991)

Essa é talvez a menos conhecida entre todas as funções alfa aqui descritas. É uma função de três parâmetros (*AAT1, AAT2* e *AAT3*), originalmente aplicada na equação SRK. Esta função é uma modificação da segunda função de Soave, que é usada como argumento em um termo exponencial, visando fazer com que a função tenda a zero conforme a temperatura aumenta e mantendo o comportamento assintótico observado para a função de Melhem *et al*. Segundo os autores, o parâmetro no expoente do primeiro termo introduz a flexibilidade necessária para a melhora do ajuste dos dados experimentais. Aznar e Telles (1997) estimaram parâmetros para essa função alfa, aplicada na equação PR, para o cálculo de pressão de vapor de 468 substâncias e os resultados encontrados foram melhores do que aqueles obtidos com a função de Melhem *et al*. De acordo com a Tabela 2, o único problema com essa função é a presença de um módulo, que faz com que suas derivadas sejam descontínuas sobre o ponto crítico. Embora isso não venha a causar nenhum problema na maior parte das aplicações, é importante estar ciente dessa peculiaridade quando se estiver implementando a função, de modo a evitar erros de cálculo nesse ponto. A função alfa de Almeida-Aznar-Telles corresponde à Equação 21 na Tabela 1.

A1.15 – A Função de Twu (1991)

A função alfa de Twu também está entre as mais famosas funções alfas citadas na literatura. Ela possui três parâmetros ajustáveis (*TW1, TW2* e *TW3*), pertencendo à família de funções exponenciais. Ela foi proposta para aplicação

tanto na equação PR quanto na SRK, visando correlacionar dados de pressão de vapor para mais de 1000 compostos. De acordo com os autores, todos os resultados foram obtidos abaixo do erro experimental, mas só foram apresentados parâmetros estimados para nove compostos. O objetivo no desenvolvimento do modelo foi principalmente a correção do cálculo de pressão de vapor para compostos com elevado ponto de ebulição e o melhor tratamento de sistemas supercríticos. Em 1995, versões generalizadas deste modelo foram apresentadas para alguns compostos, com aplicação nas equações cúbicas PR e SRK (TWU; COON; CUNNINGHAM, 1995a, b). A função alfa de Twu corresponde à Equação 22 na Tabela 1.

A1.16 – A Terceira Função de Soave (1993)

Visando melhorar o tratamento de hidrocarbonetos pesados pela equação de estado SRK, Soave propôs ainda uma terceira função alfa. O novo modelo é uma expansão do primeiro, tornando-se uma função com dois parâmetros ajustáveis (*SO4* e *SO5*). O modelo é aplicável a substâncias polares e apolares e foi projetado para corrigir a tendência de divergência entre a pressão de vapor experimental e a estimada para baixas temperaturas reduzidas. Uma forma generalizada dessa função foi obtida com valores de pressão de vapor gerados através da equação de Lee-Kesler (1975). Entretanto, de acordo com Twu *et al*. (1995), o novo modelo pode prever valores negativos em temperaturas supercríticas, o que não aconteceria com o modelo original. Por isso, o novo modelo não poderia ser considerado melhor que o primeiro (TWU; COON; CUNNINGHAM, 1995a). A terceira função alfa de Soave corresponde à Equação 23 na Tabela 1.

A1.17 – A Função de Gasem *et al*. (2001)

Esse modelo foi produzido especialmente para a equação PR. É uma função exponencial, com três parâmetros ajustáveis (*GA1, GA2* e *GA3*). No artigo original, todos os parâmetros foram apresentados de forma generalizada, sendo

dois deles constantes e o outro dependente da substância, como uma função do fator acêntrico. Os parâmetros do modelo foram estimados para 28 compostos, principalmente hidrocarbonetos pesados, e o desvio relativo médio encontrado ficou em torno de 1,0 % para a maior parte dos compostos, embora os maiores desvios tenham sido obtidos para compostos como água (3,67 %), metanol (3,17 %) e etileno (2,65 %), por exemplo. A possibilidade de estimação de cada parâmetro para cada substância deve dar a esse modelo uma flexibilidade ainda maior. A função alfa de Gasem corresponde à Equação 24 na Tabela 1.

A1.18 – A Função de Coquelet *et al*. (2004)

Essa função alfa combina os formatos polinomial e exponencial, de modo a associar as vantagens de cada um. Foi originalmente aplicada na equação PR e possui três parâmetros ajustáveis (*CO1, CO2* e *CO3*). Foram avaliadas pelos autores 22 substâncias, incluindo hidrocarbonetos leves, gases leves e água. Parâmetros foram estimados para temperaturas reduzidas entre 0,4 e 1,0 e desvios absolutos médios em torno de 1,2 % foram obtidos em uma avaliação global de todos os sistemas. O modelo obteve resultados melhores do que as funções alfa de Trebble-Bishnoi e Mathias-Copeman para as substâncias avaliadas. A função alfa de Coquelet *et al*. corresponde à Equação 25 na Tabela 1.

A1.19 – A Função de Haghtalab *et al*. (2010)

Haghtalab *et al*. propuseram uma nova equação de estado cúbica de três parâmetros e, como parte do termo atrativo, uma nova função alfa, de formato exponencial e contendo três parâmetros ajustáveis (*HT1, HT2* e *HT3*). Essa nova função é uma modificação daquela proposta por Gasem *et al*. (2001). Assim como foi feito para esta última, os parâmetros foram originalmente apresentados de forma generalizada, dois deles constantes e o terceiro dependente da substância, como função do fator acêntrico. Foram estimados parâmetros para 58 substâncias, em grande parte hidrocarbonetos e outros compostos apolares,

visando correlacionar não apenas dados de pressão de vapor, mas também de densidade de líquido saturado. Os desvios nos resultados para pressão de vapor foram da ordem de 1,5 %. A função alfa de Haghtalab *et al*. corresponde à Equação 26 na Tabela 1.

A1.20 – A Função de Saffari-Zahedi (2013)

Mais recentemente, Saffari e Zahedi propuseram uma nova função alfa para a equação PR. Trata-se de um modelo exponencial, com três parâmetros ajustáveis (*SZ1, SZ2* e *SZ3*). No trabalho original, os parâmetros foram otimizados especificamente para 10 compostos de gás natural (hidrocarbonetos C_1-C_7, CO_2, H_2S e N_2) e foram generalizados como funções lineares do fator acêntrico. O modelo obteve resultados melhores que as funções de Androulakis *et al*., Twu e Coquelet *et al*. para os compostos analisados. A função alfa de Saffari-Zahedi corresponde à Equação 27 na Tabela 1.

A1.21 – Parâmetros Estimados para as Funções Alfa

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa.

	Função Alfa	SO1		HEY			HKN			MAT			MCO			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	SO1	DRM (%)	HE1	HE2	DRM (%)	HK1	HK2	DRM (%)	MA1	MA2	DRM (%)	MC1	MC2	MC3
1	Metano	0,40	0,39668	0,31	0,55820	0,71746	0,31	0,40883	-0,00411	0,27	0,39812	0,00962	0,17	0,41549	-0,17601	0,38478
2	Etano	0,40	0,52784	0,38	0,75937	0,68771	0,33	0,51773	0,00342	0,37	0,52731	-0,00352	0,24	0,55038	-0,27705	0,74309
3	Propano	0,71	0,60899	0,54	0,94070	0,62605	0,49	0,56354	0,01536	0,55	0,60462	-0,02849	0,43	0,60127	-0,03752	0,30828
4	Butano	0,60	0,67619	0,54	0,99521	0,65505	0,51	0,64312	0,01116	0,55	0,67305	-0,02038	0,44	0,67362	-0,06092	0,30808
5	Pentano	0,61	0,74741	0,56	0,97737	0,75159	0,45	0,72540	0,00742	0,52	0,74577	-0,01054	0,21	0,77149	-0,32421	0,91322
6	Hexano	1,07	0,82012	1,19	1,06049	0,75542	1,06	0,78571	0,01160	1,13	0,81695	-0,02033	0,85	0,82530	-0,14958	0,53478
7	Heptano	0,91	0,88546	0,66	1,09365	0,79543	0,54	0,85966	0,00953	0,63	0,88539	-0,01614	0,43	0,89706	-0,17621	0,57168
8	Octano	0,77	0,95391	0,61	1,19310	0,77440	0,49	0,89828	0,01873	0,59	0,94802	-0,03725	0,59	0,92532	0,16266	-0,14369
9	Nonano	0,94	1,01331	0,45	1,21910	0,80692	0,31	0,96275	0,01702	0,39	1,00789	-0,03413	0,42	0,98513	0,17146	-0,18917
10	Decano	0,78	1,07823	0,73	1,23993	0,84709	0,48	1,03695	0,01389	0,60	1,07371	-0,02829	0,69	1,05160	0,17904	-0,25126
11	Etino (acetileno)	0,51	0,65965	0,49	0,78219	0,85262	0,49	0,68723	-0,00996	0,45	0,66080	0,01920	0,26	0,72067	-0,85481	2,83777
12	Eteno (etileno)	0,56	0,51215	0,44	0,83321	0,59595	0,40	0,47465	0,01268	0,45	0,50901	-0,02069	0,20	0,52916	-0,28952	0,90316
13	Propeno (propileno)	1,50	0,59674	0,81	1,36475	0,40092	0,73	0,46729	0,04374	0,87	0,58471	-0,07857	0,62	0,59671	-0,34913	1,48446
14	1-Buteno	2,43	0,67168	0,97	1,98063	0,30105	0,85	0,47084	0,06780	1,11	0,65243	-0,12471	0,79	0,64910	-0,29343	1,67922
15	trans-2-Buteno	0,94	0,69574	0,75	0,83856	0,83599	0,73	0,71818	-0,00758	0,62	0,69885	0,02018	0,27	0,75104	-0,54842	1,26519
16	cis-2-Buteno	0,95	0,68151	0,36	1,02156	0,64314	0,30	0,62685	0,01845	0,39	0,67608	-0,03518	0,30	0,66473	0,03726	0,16435
17	2-Metil-propano (isobutano)	0,78	0,65338	0,64	0,93954	0,67787	0,54	0,61753	0,01211	0,65	0,65048	-0,01889	0,12	0,67771	-0,36498	1,08195
18	Benzeno	1,29	0,69325	0,77	1,06972	0,62068	0,68	0,62356	0,02352	0,83	0,68719	-0,03920	0,55	0,71979	-0,48031	1,52860
19	Ciclohexano	1,32	0,69796	1,20	1,31717	0,49217	1,11	0,56997	0,04344	1,23	0,68672	-0,07610	0,78	0,70730	-0,44856	1,74299
20	Tolueno	0,72	0,76715	0,46	1,02956	0,72661	0,33	0,73017	0,01247	0,44	0,76370	-0,02211	0,23	0,77019	-0,13324	0,50648
21	Estireno	1,27	0,81558	1,33	1,11374	0,70403	1,21	0,77872	0,01243	1,29	0,81251	-0,01966	0,77	0,84020	-0,37037	1,09824
22	Etil-benzeno	0,79	0,82323	0,67	1,11988	0,70796	0,55	0,78902	0,01153	0,65	0,82008	-0,02018	0,37	0,82856	-0,15067	0,53649
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	0,57	0,83089	0,55	1,06546	0,76220	0,44	0,79666	0,01154	0,49	0,82802	-0,01834	0,17	0,85184	-0,32213	0,96389
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	0,40	0,84941	0,51	1,01365	0,83094	0,40	0,84941	0,00000	0,40	0,84941	0,00000	0,40	0,84942	-0,00009	0,00022
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	0,52	0,84299	0,69	1,02086	0,81875	0,58	0,83705	0,00267	0,58	0,84486	-0,00067	0,24	0,88045	-0,41064	1,06118
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	0,84	0,82323	0,61	1,11988	0,70796	0,50	0,78902	0,01154	0,61	0,82008	-0,02019	0,30	0,82856	-0,15070	0,53663
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	1,03	0,85528	0,71	1,14780	0,72324	0,54	0,79790	0,02081	0,71	0,85397	-0,03616	0,24	0,87160	-0,29755	1,03133
28	Naftaleno	0,98	0,82112	1,00	1,06108	0,75594	0,86	0,78674	0,01159	0,94	0,81795	-0,02029	0,70	0,82634	-0,15002	0,53569

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	SO1		HEY			HKN			MAT			MCO			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	SO1	DRM (%)	HE1	HE2	DRM (%)	HK1	HK2	DRM (%)	MA1	MA2	DRM (%)	MC1	MC2	MC3
29	Água	1,91	0,86328	0,48	0,86770	1,03257	0,49	0,96617	-0,03468	0,23	0,87415	0,06931	0,19	0,92035	-0,34826	0,38475
30	Monóxido de carbono	0,79	0,45848	0,42	0,95908	0,45086	0,38	0,38871	0,02394	0,44	0,45296	-0,04134	0,23	0,45955	-0,19943	0,85413
31	Dióxido de carbono	0,20	0,69794	0,19	0,94254	0,73216	0,18	0,66127	0,01512	0,19	0,70014	-0,01469	0,05	0,72296	-0,61330	3,18981
32	Hidrogênio	2,17	0,03432	0,83	0,01399	9,99999	0,24	0,18207	-0,05024	0,21	0,04811	0,09624	0,10	0,09450	-0,27622	-0,00482
33	Sulfeto de hidrogênio	1,19	0,52707	0,20	1,02864	0,48289	0,13	0,45040	0,02599	0,30	0,51975	-0,04921	0,13	0,50256	0,06582	0,19771
34	Monóxido de nitrogênio	1,08	1,19386	0,13	1,42630	0,80547	0,13	1,05934	0,05059	0,13	1,19332	-0,07412	0,11	1,15843	0,17256	0,21637
35	Nitrogênio	0,37	0,43782	0,33	0,66757	0,64880	0,30	0,42868	0,00310	0,33	0,43716	-0,00442	0,17	0,44705	-0,12710	0,36272
36	Oxigênio	0,29	0,41257	0,30	0,61389	0,66987	0,29	0,41222	0,00012	0,30	0,41266	0,00061	0,20	0,42181	-0,11525	0,32111
37	Dióxido de enxofre	2,88	0,74930	0,85	1,68648	0,40115	1,06	0,56185	0,06323	0,55	0,72984	-0,12510	0,55	0,65537	0,52612	-0,43085
38	Metanol	3,92	1,14522	0,74	0,94555	1,30246	0,81	1,40825	-0,08847	0,61	1,17203	0,16731	0,91	1,20362	0,07256	-1,41211
39	Etanol	1,59	1,25885	1,13	1,25032	0,99998	1,38	1,28496	-0,00877	1,48	1,26126	0,01490	1,13	1,24965	0,17018	-0,54356
40	1-Propanol	4,42	1,27287	2,01	1,97665	0,57722	2,38	0,95195	0,10778	1,70	1,23730	-0,21915	1,44	1,07642	1,26681	-1,63518
41	1-Butanol	8,12	1,24519	1,51	2,86578	0,37096	1,98	0,76690	0,16065	1,10	1,19405	-0,31549	1,34	1,05073	0,82196	0,20106
42	Ácido metanoico (ác. fórmico)	2,85	0,80566	0,34	0,73516	1,18356	0,27	0,98883	-0,06178	0,72	0,82379	0,11626	0,13	0,84748	0,03503	-0,94927
43	Ácido etanoico (ác. acético)	6,38	0,99498	2,72	0,71507	1,62930	2,92	1,42834	-0,14596	2,41	1,04109	0,29170	2,37	1,23473	-1,45614	1,59436
44	Formaldeído	2,03	0,64489	0,93	1,69546	0,34205	0,82	0,47327	0,05795	1,03	0,62861	-0,10576	0,73	0,63210	-0,32231	1,61464
45	Acetaldeído	0,99	0,76712	0,39	1,12417	0,65401	0,38	0,69399	0,02467	0,40	0,76048	-0,04270	0,51	0,78221	-0,36323	1,25067
46	Dimetil-éter	0,87	0,67550	0,83	0,96272	0,68334	0,77	0,63866	0,01244	0,81	0,67207	-0,02221	0,72	0,67678	-0,11351	0,45729
47	Propanona (acetona)	0,29	0,81968	0,17	0,96904	0,84282	0,16	0,82505	-0,00233	0,23	0,81937	0,00161	0,36	0,81695	0,04612	-0,13137
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	1,16	0,86241	1,35	1,08192	0,78001	1,26	0,83145	0,01044	1,29	0,85960	-0,01796	1,09	0,86990	-0,16555	0,55800
49	Butanona (metil-etil-cetona)	0,28	0,84518	0,32	1,01045	0,82947	0,29	0,84519	0,00000	0,29	0,84518	0,00000	0,28	0,84517	0,00008	-0,00023
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	1,36	0,91152	1,22	1,10376	0,81007	1,10	0,88617	0,00854	1,18	0,90929	-0,01417	0,96	0,92237	-0,18708	0,58485
51	Dietil-éter	1,17	0,79037	0,76	1,17672	0,64574	0,64	0,71118	0,02884	0,79	0,78885	-0,05030	0,25	0,81123	-0,39014	1,37515
52	Tetraclorometano	0,96	0,66805	0,65	1,01798	0,63177	0,53	0,60914	0,01989	0,69	0,66313	-0,03194	0,33	0,70041	-0,51559	1,56668
53	Triclorometano	0,90	0,70358	0,98	0,89740	0,77888	0,90	0,70357	0,00000	0,90	0,70358	0,00000	0,90	0,70358	-0,00006	0,00019
54	Metanamina (metil-amina)	2,82	0,80201	0,52	1,65707	0,43873	0,66	0,61015	0,06469	0,39	0,78268	-0,12372	0,66	0,74294	0,13071	0,57597
55	Etanamina (etil-amina)	2,45	0,80434	0,42	1,40448	0,53085	0,46	0,65961	0,04880	0,46	0,78968	-0,09383	0,43	0,75570	0,14317	0,32373
56	Amônia	0,24	0,74338	0,13	0,90693	0,81879	0,10	0,75542	-0,00406	0,11	0,74452	0,00738	0,12	0,74395	0,02620	-0,12208
	DRMT (%)	**1,40**		**0,71**			**0,66**			**0,67**			**0,50**			

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	GLA			SO2			SVE		YLU				TBI	
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	GL1	GL2	DRM (%)	SO2	SO3	DRM (%)	SV1	DRM (%)	YL1	YL2	YL3	DRM (%)	TB1
1	Metano	0,29	0,10133	-1,00823	0,19	0,33304	0,07948	0,27	-0,00325	0,16	0,57321	-0,36172	0,21327	0,97	0,42735
2	Etano	0,36	0,30581	-1,66136	0,23	0,40964	0,13116	0,40	0,00918	0,23	0,58803	-0,46008	0,28507	1,62	0,56142
3	Propano	0,54	0,55312	-2,28437	0,34	0,43234	0,17929	0,54	0,03689	0,42	0,53748	-0,29761	0,14808	2,05	0,64269
4	Butano	0,55	0,58922	-2,50194	0,32	0,49020	0,19630	0,55	0,02841	0,43	0,51328	-0,25737	0,13255	1,89	0,70905
5	Pentano	0,51	0,63144	-2,74175	0,23	0,54987	0,21608	0,56	0,01895	0,18	0,53976	-0,37197	0,23410	1,90	0,77843
6	Hexano	1,12	0,80755	-3,22577	0,72	0,58375	0,25334	1,17	0,03334	0,86	0,50302	-0,26445	0,15271	1,79	0,84487
7	Heptano	0,62	0,89695	-3,54595	0,52	0,63250	0,27845	0,48	0,03450	0,42	0,49127	-0,24718	0,14824	2,25	0,91263
8	Octano	0,57	1,15638	-4,16647	0,56	0,64295	0,32582	0,59	0,03705	0,60	0,44584	-0,11358	0,04130	1,94	0,97446
9	Nonano	0,38	1,25419	-4,48505	0,58	0,68286	0,35065	0,39	0,03502	0,42	0,43417	-0,09583	0,03489	2,15	1,02945
10	Decano	0,59	1,35249	-4,81969	0,52	0,72928	0,37669	0,61	0,03018	0,69	0,42026	-0,07500	0,02735	1,68	1,08876
11	Etino (acetileno)	0,45	0,30956	-1,96163	0,40	0,49879	0,18107	0,39	-0,02296	0,25	0,74623	-0,91126	0,59028	0,54	0,68322
12	Eteno (etileno)	0,43	0,39778	-1,79027	0,26	0,37276	0,14159	0,44	0,02968	0,18	0,63311	-0,56068	0,34110	1,82	0,54553
13	Propeno (propileno)	0,84	0,86158	-2,80613	0,60	0,34571	0,22222	0,86	0,09086	0,59	0,71775	-0,77820	0,46508	2,95	0,63045
14	1-Buteno	1,06	1,25620	-3,67958	0,74	0,32739	0,29108	1,10	0,13820	0,77	0,73563	-0,81302	0,47005	3,96	0,70459
15	trans-2-Buteno	0,65	0,36207	-2,14231	0,45	0,55958	0,16968	0,62	-0,00882	0,27	0,55782	-0,44771	0,30948	1,03	0,72627
16	cis-2-Buteno	0,35	0,62624	-2,57584	0,31	0,47247	0,21114	0,36	0,04510	0,30	0,51273	-0,23811	0,10699	2,46	0,71336
17	2-Metil-propano (isobutano)	0,63	0,55366	-2,38636	0,22	0,47372	0,18856	0,67	0,03072	0,06	0,59015	-0,48846	0,30654	2,08	0,68661
18	Benzeno	0,80	0,74017	-2,81003	0,57	0,46877	0,22255	0,91	0,04659	0,54	0,63128	-0,60856	0,38705	2,71	0,72575
19	Ciclohexano	1,21	0,98590	-3,25985	0,93	0,41402	0,25991	1,22	0,09170	0,78	0,68342	-0,72001	0,44183	2,66	0,72168
20	Tolueno	0,42	0,73414	-2,97067	0,32	0,54709	0,23333	0,42	0,03167	0,21	0,51205	-0,27800	0,15666	2,11	0,79751
21	Estireno	1,28	0,79836	-3,19868	0,83	0,57974	0,25214	1,32	0,03703	0,75	0,54867	-0,40403	0,25884	2,05	0,84399
22	Etil-benzeno	0,63	0,81177	-3,24062	0,28	0,58593	0,25451	0,63	0,03342	0,36	0,50249	-0,26366	0,15250	2,03	0,85129
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	0,48	0,81455	-3,26365	0,18	0,59187	0,25706	0,49	0,02777	0,19	0,52852	-0,35076	0,22074	1,90	0,85859
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	0,40	0,72149	-3,14181	0,30	0,63521	0,24576	0,42	0,00526	0,39	0,44680	-0,11978	0,05759	1,53	0,87619
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	0,58	0,72323	-3,13436	0,26	0,62722	0,24703	0,57	0,01199	0,22	0,52199	-0,34980	0,23190	1,51	0,87196
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	0,59	0,81182	-3,24071	0,32	0,58592	0,25451	0,58	0,03343	0,29	0,50250	-0,26369	0,15252	2,14	0,85130
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	0,68	0,98032	-3,62698	0,25	0,58268	0,28568	0,70	0,05168	0,23	0,53931	-0,37242	0,22927	2,46	0,88592
28	Naftaleno	0,93	0,80900	-3,23070	0,57	0,58442	0,25373	0,97	0,03339	0,69	0,50289	-0,26430	0,15271	1,89	0,84928

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	GLA			SO2			SVE		YLU				TBI	
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	GL1	GL2	DRM (%)	SO2	SO3	DRM (%)	SV1	DRM (%)	YL1	YL2	YL3	DRM (%)	TB1
29	Água	0,26	0,29273	-2,41129	0,32	0,74783	0,18904	0,25	-0,06614	0,18	0,42751	-0,12644	0,10353	0,59	0,88926
30	Monóxido de carbono	0,43	0,47496	-1,81084	0,28	0,30108	0,14552	0,44	0,04940	0,23	0,68995	-0,65781	0,37628	1,98	0,48973
31	Dióxido de carbono	0,19	0,59982	-2,58228	0,14	0,43908	0,25860	0,25	0,03027	0,04	0,80236	-0,97748	0,57105	0,38	0,71292
32	Hidrogênio	0,10	-0,55825	0,92651	0,18	0,15819	-0,07249	0,22	-0,09862	1,12	0,17561	-0,99984	0,14586	2,03	0,03888
33	Sulfeto de hidrogênio	0,25	0,58762	-2,16209	0,17	0,34445	0,17014	0,30	0,05539	0,14	0,57499	-0,34316	0,14856	2,61	0,56036
34	Monóxido de nitrogênio	0,13	1,96862	-6,23482	0,34	0,62509	0,55756	0,12	0,07429	0,11	0,44256	-0,14785	0,07060	1,19	1,18882
35	Nitrogênio	0,32	0,22174	-1,31257	0,17	0,34398	0,10334	0,34	0,01150	0,15	0,57368	-0,36214	0,19908	1,53	0,46972
36	Oxigênio	0,30	0,16806	-1,16173	0,31	0,33309	0,09118	0,31	0,00175	0,27	0,55284	-0,29585	0,15276	1,42	0,44376
37	Dióxido de enxofre	0,64	1,36602	-4,05441	1,31	0,38528	0,31683	0,53	0,11092	0,55	0,51527	-0,18387	0,01167	4,37	0,78032
38	Metanol	0,61	0,16913	-2,88001	0,96	1,08010	0,22188	0,52	-0,16251	2,17	0,30628	0,10332	0,00100	3,12	1,14886
39	Etanol	1,47	1,48100	-5,50254	2,39	0,89691	0,42934	1,49	-0,04853	1,14	0,36619	-0,00127	0,00100	1,13	1,25031
40	1-Propanol	1,72	3,13034	-8,47380	2,82	0,53175	0,66108	1,94	0,20267	1,77	0,44905	-0,11639	0,00101	4,82	1,26344
41	1-Butanol	1,12	3,71814	-9,44935	2,19	0,35875	0,74132	0,59	0,29667	1,33	0,52554	-0,28334	0,08833	8,54	1,23937
42	Ácido metanoico (ác. fórmico)	0,62	-0,11229	-1,55362	0,89	0,78655	0,11947	0,74	-0,13013	0,41	0,35909	0,04310	0,00101	1,37	0,83441
43	Ácido etanoico (ác. acético)	2,44	-0,95166	-0,51311	2,40	1,17065	0,04171	2,46	-0,28386	2,35	0,37544	-0,14877	0,22739	5,16	1,01190
44	Formaldeído	0,99	1,09759	-3,33583	0,69	0,33788	0,26400	1,03	0,11903	0,71	0,72825	-0,79981	0,46901	3,54	0,67821
45	Acetaldeído	0,38	0,87095	-3,21425	0,44	0,51325	0,25374	0,43	0,04880	0,47	0,58440	-0,48386	0,29944	2,40	0,79748
46	Dimetil-éter	0,80	0,60082	-2,52101	0,76	0,48641	0,19805	0,82	0,02726	0,71	0,52741	-0,30093	0,16423	1,95	0,70837
47	Propanona (acetona)	0,36	0,66105	-2,96529	0,66	0,61982	0,23172	0,33	0,00015	0,36	0,43915	-0,09243	0,03565	1,26	0,84778
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	1,28	0,86394	-3,42634	0,95	0,61391	0,26907	1,28	0,03420	1,09	0,49574	-0,25371	0,14989	1,97	0,88853
49	Butanona (metil-etil-cetona)	0,28	0,71430	-3,11896	0,55	0,63254	0,24398	0,19	0,00545	0,28	0,44728	-0,12020	0,05759	1,51	0,87217
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	1,17	0,92670	-3,65541	0,90	0,64999	0,28703	1,31	0,03462	0,93	0,48713	-0,24124	0,14685	2,42	0,93515
51	Dietil-éter	0,76	0,96794	-3,45625	0,38	0,52031	0,27294	0,80	0,06356	0,30	0,59079	-0,50123	0,31116	2,65	0,82593
52	Tetraclorometano	0,66	0,65919	-2,60790	0,26	0,46242	0,20676	0,72	0,04275	0,30	0,63992	-0,63300	0,40774	2,29	0,70104
53	Triclorometano	0,90	0,49505	-2,39725	0,53	0,54014	0,18752	0,94	0,00718	0,91	0,46473	-0,13885	0,06056	1,60	0,73585
54	Metanamina (metil-amina)	0,43	1,44939	-4,32612	0,91	0,41632	0,33987	0,19	0,11665	0,65	0,57789	-0,39889	0,18664	4,31	0,83109
55	Etanamina (etil-amina)	0,44	1,25819	-3,99108	0,66	0,43540	0,33195	0,44	0,09370	0,43	0,54030	-0,30926	0,13819	3,94	0,83330
56	Amônia	0,11	0,50436	-2,50605	0,47	0,57819	0,19580	0,13	-0,00755	0,12	0,44303	-0,09366	0,03465	1,32	0,77453
	DRMT (%)	**0,66**			**0,63**			**0,67**		**0,55**				**2,28**	

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	MEL			AND				SRW				AAT			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	ME1	ME2	DRM (%)	AN1	AN2	AN3	DRM (%)	SC1	SC2	SC3	DRM (%)	AAT1	AAT2	AAT3
1	Metano	0,29	0,39628	0,24145	0,17	0,62609	-0,06751	0,46357	0,17	-0,05143	0,16179	-0,13550	0,18	0,34674	0,97715	0,04375
2	Etano	0,37	0,52316	0,30787	0,23	0,83413	-0,15617	0,97067	0,23	-0,13040	0,39245	-0,29286	0,25	0,40750	0,94471	0,07863
3	Propano	0,53	0,58980	0,42363	0,43	0,90554	0,21753	0,56977	0,43	-0,09281	0,22532	-0,13249	0,44	0,53120	0,99911	0,06650
4	Butano	0,51	0,65361	0,42199	0,43	1,01424	0,25383	0,57867	0,44	-0,07950	0,20367	-0,12711	0,45	0,60219	0,99617	0,06256
5	Pentano	0,53	0,73590	0,33843	0,18	1,16739	-0,03875	1,26396	0,18	-0,16049	0,47714	-0,34831	0,14	0,61593	0,96228	0,08320
6	Hexano	1,16	0,80256	0,36291	0,86	1,24457	0,26670	0,90860	0,86	-0,11629	0,31353	-0,21090	0,87	0,71923	0,98457	0,07047
7	Heptano	0,49	0,85721	0,41668	0,42	1,35294	0,30831	0,97583	0,42	-0,11817	0,32029	-0,22184	0,42	0,78347	0,98189	0,06861
8	Octano	0,59	0,92553	0,38554	0,59	1,38872	0,82681	0,29138	0,59	-0,03436	0,02877	0,02853	0,58	0,90284	1,01050	0,04798
9	Nonano	0,42	0,98540	0,34620	0,42	1,47802	0,91880	0,26323	0,42	-0,02472	-0,00154	0,04739	0,40	0,96508	1,00883	0,04306
10	Decano	0,69	1,05194	0,28920	0,69	1,57704	1,02667	0,20719	0,69	-0,00914	-0,04704	0,07418	0,67	1,03502	1,00688	0,03594
11	Etino (acetileno)	0,49	0,66723	0,18458	0,25	1,09132	-0,74501	3,01281	0,25	-0,48834	1,35585	-0,93484	0,18	0,41506	0,89695	0,14738
12	Eteno (etileno)	0,43	0,49731	0,38831	0,18	0,80174	-0,19010	1,14692	0,19	-0,17766	0,49884	-0,35028	0,15	0,38129	0,94948	0,08687
13	Propeno (propileno)	0,81	0,54682	0,67021	0,59	0,90943	-0,29843	1,99705	0,59	-0,35619	0,93593	-0,60414	0,55	0,36657	0,92683	0,14164
14	1-Buteno	0,98	0,59451	0,87850	0,77	0,99131	-0,24005	2,41770	0,77	-0,45515	1,15034	-0,70516	0,73	0,39117	0,93414	0,17176
15	trans-2-Buteno	0,74	0,70194	0,20936	0,26	1,13879	-0,34662	1,51872	0,27	-0,16971	0,56630	-0,45735	0,35	0,55922	0,93798	0,08002
16	cis-2-Buteno	0,35	0,65802	0,44890	0,30	0,99984	0,37205	0,46976	0,31	-0,07991	0,17225	-0,08325	0,31	0,61208	1,00767	0,06384
17	2-Metil-propano (isobutano)	0,62	0,63806	0,38810	0,07	1,02749	-0,19022	1,42042	0,07	-0,20158	0,58237	-0,41662	0,04	0,50271	0,94940	0,09470
18	Benzeno	0,76	0,66513	0,48354	0,54	1,09512	-0,34919	1,99957	0,53	-0,30010	0,85266	-0,59463	0,48	0,48986	0,93218	0,12084
19	Ciclohexano	1,19	0,64877	0,65538	0,77	1,07834	-0,35802	2,35371	0,78	-0,39459	1,05589	-0,69524	0,76	0,44838	0,92670	0,14908
20	Tolueno	0,44	0,74945	0,38193	0,21	1,16135	0,23407	0,85216	0,22	-0,11324	0,30456	-0,20156	0,23	0,66967	0,98639	0,07095
21	Estireno	1,30	0,78576	0,43345	0,75	1,27693	-0,09001	1,61691	0,75	-0,21526	0,61935	-0,44436	0,67	0,63293	0,94370	0,10452
22	Etil-benzeno	0,64	0,79448	0,43226	0,36	1,24949	0,26859	0,91186	0,37	-0,11643	0,31398	-0,21144	0,38	0,72215	0,98446	0,07041
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	0,53	0,81353	0,35708	0,18	1,28823	0,04065	1,38123	0,19	-0,17834	0,51446	-0,36640	0,21	0,69203	0,96658	0,08562
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	0,48	0,84361	0,25800	0,39	1,27544	0,54482	0,25356	0,39	-0,00003	0,00010	-0,00008	0,40	0,81193	1,00114	0,03882
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	0,67	0,83709	0,27623	0,21	1,33339	-0,05172	1,46115	0,23	-0,17075	0,52529	-0,39858	0,19	0,70147	0,95619	0,08336
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	0,60	0,79448	0,43226	0,29	1,24950	0,26855	0,91200	0,30	-0,11645	0,31405	-0,21148	0,30	0,72214	0,98445	0,07042
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	0,69	0,83168	0,42924	0,23	1,31904	0,07289	1,54145	0,25	-0,21797	0,59400	-0,40290	0,28	0,70198	0,96759	0,09616
28	Naftaleno	0,97	0,80355	0,36254	0,70	1,24615	0,26714	0,91011	0,70	-0,11641	0,31389	-0,21122	0,71	0,72014	0,98453	0,07046

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	MEL			AND				SRW				AAT			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	ME1	ME2	DRM (%)	AN1	AN2	AN3	DRM (%)	SC1	SC2	SC3	DRM (%)	AAT1	AAT2	AAT3
29	Água	0,49	0,89528	-0,04769	0,18	1,38472	0,19150	0,43601	0,20	0,04554	0,00368	-0,09658	0,20	0,83266	0,97378	0,02091
30	Monóxido de carbono	0,42	0,43240	0,47912	0,23	0,69594	-0,12321	1,10781	0,23	-0,20479	0,52891	-0,34013	0,20	0,31690	0,95504	0,09668
31	Dióxido de carbono	0,19	0,69042	0,35686	0,04	1,08878	-0,38485	3,29873	0,04	-0,64786	1,61192	-0,98355	0,05	0,44521	0,94117	0,17451
32	Hidrogênio	0,10	0,09432	-0,45979	0,10	0,14145	-0,28352	-0,11391	0,10	0,12845	-0,25816	0,06507	0,15	0,12799	0,93313	-0,05978
33	Sulfeto de hidrogênio	0,21	0,49665	0,51585	0,14	0,75648	0,26897	0,46645	0,14	-0,10800	0,22612	-0,10464	0,14	0,44736	1,01502	0,07205
34	Monóxido de nitrogênio	0,12	1,14990	0,41802	0,11	1,74035	1,11090	0,99542	0,11	-0,17079	0,31184	-0,11839	0,12	1,07035	0,99770	0,07910
35	Nitrogênio	0,32	0,43382	0,29060	0,16	0,67358	0,00647	0,48763	0,16	-0,06830	0,18821	-0,13656	0,17	0,37729	0,98587	0,05244
36	Oxigênio	0,30	0,41191	0,25793	0,27	0,63196	0,05403	0,31005	0,27	-0,03699	0,10405	-0,07964	0,28	0,36571	0,99023	0,04485
37	Dióxido de enxofre	0,83	0,67499	0,83727	0,55	0,98243	0,96486	0,15959	0,55	-0,11559	0,12107	0,07719	0,67	0,68707	1,06233	0,07978
38	Metanol	0,79	1,22437	-0,59087	0,90	1,78742	1,39891	-1,99912	0,91	0,46373	-1,13342	0,63713	0,93	1,31554	1,00321	-0,09634
39	Etanol	1,13	1,25030	0,00004	1,13	1,86989	1,37639	-0,22964	1,13	0,10090	-0,30262	0,21072	1,13	1,25027	0,99999	0,00001
40	1-Propanol	2,04	1,14177	0,94496	1,40	1,60154	2,46907	-0,35323	1,41	-0,08594	-0,21983	0,46508	1,45	1,27482	1,07216	0,04306
41	1-Butanol	1,47	1,06003	1,39360	1,33	1,59131	1,51670	2,29962	1,33	-0,51636	0,93670	-0,28753	1,50	1,01078	1,04625	0,16059
42	Ácido metanoico (ác. fórmico)	0,31	0,86765	-0,26393	0,11	1,26166	0,74967	-1,23797	0,11	0,33209	-0,77229	0,42967	0,11	0,94120	1,01331	-0,05648
43	Ácido etanoico (ác. acético)	2,86	1,14324	-1,03548	2,31	1,87434	-0,86732	1,08673	2,32	0,17662	0,04073	-0,42582	1,98	0,97253	0,90545	-0,03212
44	Formaldeído	0,93	0,57884	0,79421	0,71	0,96463	-0,26951	2,26252	0,71	-0,41695	1,06995	-0,66950	0,66	0,38329	0,93048	0,16022
45	Acetaldeído	0,38	0,73655	0,48432	0,47	1,18735	-0,13024	1,76244	0,47	-0,26139	0,72696	-0,49479	0,43	0,58139	0,95205	0,11231
46	Dimetil-éter	0,82	0,65903	0,39393	0,71	1,02028	0,17760	0,74728	0,71	-0,10459	0,28105	-0,18340	0,71	0,58558	0,98889	0,06960
47	Propanona (acetona)	0,28	0,81690	0,24615	0,36	1,22539	0,58118	0,08711	0,18	0,00910	-0,00595	-0,00218	0,38	0,79853	1,00677	0,03290
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	1,33	0,84537	0,34151	1,09	1,31193	0,29251	0,95156	1,10	-0,11777	0,31850	-0,21796	1,10	0,75918	0,98293	0,06948
49	Butanona (metil-etil-cetona)	0,31	0,83946	0,25908	0,28	1,26906	0,54038	0,25107	0,30	0,00004	-0,00012	0,00008	0,30	0,80797	1,00128	0,03885
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	1,20	0,89557	0,30984	0,94	1,39116	0,32268	0,99785	0,94	-0,11831	0,32146	-0,22544	0,94	0,80601	0,98088	0,06765
51	Dietil-éter	0,74	0,76122	0,51359	0,30	1,23164	-0,14655	1,93444	0,30	-0,29260	0,80102	-0,54096	0,33	0,59934	0,95201	0,11799
52	Tetraclorometano	0,64	0,64430	0,45318	0,30	1,06591	-0,40619	1,99890	0,30	-0,29637	0,85193	-0,60374	0,24	0,46760	0,92602	0,11852
53	Triclorometano	0,95	0,70018	0,28438	0,91	1,05636	0,39518	0,18882	0,90	-0,00004	0,00009	-0,00007	0,89	0,67316	1,00540	0,03959
54	Metanamina (metil-amina)	0,51	0,72642	0,83001	0,65	1,12286	0,46443	1,30767	0,65	-0,27204	0,60430	-0,29216	0,68	0,63286	1,00910	0,12149
55	Etanamina (etil-amina)	0,42	0,74598	0,69242	0,43	1,14037	0,52490	0,94538	0,42	-0,19277	0,41238	-0,18665	0,47	0,67193	1,00899	0,09968
56	Amônia	0,12	0,74380	0,24465	0,12	1,11580	0,48244	0,04605	0,13	0,03270	-0,07882	0,04991	0,12	0,72828	1,00775	0,03090
	DRMT (%)	**0,69**			**0,49**				**0,49**				**0,49**			

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	TWU				SO3			GAS				COQ			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	TW1	TW2	TW3	DRM (%)	SO4	SO5	DRM (%)	GA1	GA2	GA3	DRM (%)	CO1	CO2	CO3
1	Metano	0,18	0,07678	0,91527	2,67771	0,29	0,40279	0,50411	0,21	2,77905	1,88164	0,08756	0,18	0,41264	0,17169	0,71803
2	Etano	0,25	0,06245	0,91151	3,80633	0,36	0,52487	0,83068	0,36	1,80379	0,75096	0,20529	0,24	0,53990	0,18128	0,82504
3	Propano	0,44	0,18406	0,84514	1,93256	0,54	0,58907	1,14219	0,44	4,09423	2,16236	0,09563	0,41	0,60564	0,74796	-0,68220
4	Butano	0,45	0,22811	0,84127	1,91674	0,55	0,66175	1,25097	0,45	4,32931	2,64385	0,09612	0,43	0,67624	0,55193	-0,37509
5	Pentano	0,21	0,11891	0,87051	3,30729	0,51	0,73943	1,37087	0,36	4,39831	2,99722	0,10081	0,27	0,75841	-0,06885	1,29842
6	Hexano	0,86	0,21855	0,83477	2,36700	1,12	0,80533	1,61288	0,94	1,77398	0,71853	0,32624	0,86	0,82122	0,21773	0,37850
7	Heptano	0,44	0,24357	0,83014	2,40377	0,62	0,87602	1,77297	0,80	3,15758	2,22578	0,16554	0,45	0,89019	0,08716	0,60710
8	Octano	0,60	1,00681	0,92667	0,91964	0,57	0,92685	2,08324	0,47	3,84207	2,49121	0,14822	0,60	0,93591	0,62336	-0,97140
9	Nonano	0,42	1,04800	0,93269	0,94310	0,38	0,98833	2,24252	0,36	3,62800	2,40905	0,16541	0,41	0,99474	0,52596	-0,81639
10	Decano	0,69	1,09522	0,94233	0,96527	0,59	1,05735	2,40984	0,46	3,59137	2,58841	0,17283	0,68	1,05977	0,41177	-0,63618
11	Etino (acetileno)	0,49	2,08309	4,47285	0,11394	0,46	0,67126	0,98082	0,44	3,81904	2,95396	0,09934	0,33	0,69033	-1,82292	9,25832
12	Eteno (etileno)	0,20	0,04245	0,92332	4,59473	0,43	0,49736	0,89513	0,38	1,08214	0,13140	0,40698	0,23	0,51992	0,12725	1,41147
13	Propeno (propileno)	0,82	2,55075	2,82863	0,10131	0,84	0,54149	1,40307	0,68	4,98945	1,43511	0,08629	0,63	0,58371	0,37615	1,54803
14	1-Buteno	0,86	1,62780	0,88314	0,38424	1,06	0,58359	1,83979	0,89	4,99961	0,85548	0,10281	0,79	0,63881	0,73700	0,90772
15	trans-2-Buteno	0,27	0,09014	0,89945	4,14812	0,65	0,70909	1,07116	0,60	3,71937	2,99081	0,10612	0,37	0,72665	-0,68090	2,85557
16	cis-2-Buteno	0,26	0,66863	0,87118	0,92111	0,35	0,66168	1,28748	0,27	3,88137	2,03339	0,11278	0,29	0,67275	0,84420	-1,06521
17	2-Metil-propano (isobutano)	0,11	0,06899	0,89950	4,18220	0,63	0,63952	1,19318	0,46	4,75681	2,91026	0,08441	0,20	0,66349	-0,07188	1,64623
18	Benzeno	0,54	0,04996	0,91398	5,52349	0,80	0,66484	1,40501	0,70	4,99003	2,64719	0,08828	0,59	0,69899	-0,20956	2,33095
19	Ciclohexano	0,77	0,03178	0,92893	7,17386	1,21	0,64403	1,62992	1,07	4,98915	1,84378	0,09622	0,81	0,68828	0,07988	2,07073
20	Tolueno	0,25	0,19906	0,83945	2,34424	0,42	0,75119	1,48533	0,63	1,01068	-0,01760	0,74903	0,24	0,76785	0,31075	0,21872
21	Estireno	0,76	0,11294	0,86961	3,68284	1,28	0,80098	1,59934	1,10	4,43958	2,99544	0,10881	0,90	0,82033	0,01386	1,04827
22	Etil-benzeno	0,39	0,21968	0,83453	2,36859	0,63	0,80854	1,62031	0,47	3,92515	2,66036	0,12445	0,39	0,82437	0,21199	0,38849
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	0,18	0,14095	0,85640	3,21534	0,48	0,81728	1,63183	0,36	4,39377	2,99923	0,11154	0,22	0,83841	-0,11374	1,38387
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	0,40	0,57812	0,86346	1,33476	0,40	0,84941	1,57090	0,31	3,61060	2,70083	0,13556	0,38	0,85285	0,34570	-0,35713
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	0,26	0,14290	0,86245	3,37150	0,58	0,84395	1,56718	0,66	1,18607	0,26279	0,58513	0,33	0,86064	-0,29844	1,71694
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	0,32	0,21964	0,83453	2,36887	0,59	0,80853	1,62035	0,43	4,37703	2,99890	0,11088	0,32	0,82437	0,21187	0,38893
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	0,26	0,13394	0,85192	3,31644	0,68	0,83317	1,81349	0,87	3,31693	1,44735	0,17269	0,27	0,85909	-0,00858	1,22547
28	Naftaleno	0,71	0,21880	0,83470	2,36823	0,93	0,80635	1,61535	1,16	4,99998	2,97836	0,10039	0,71	0,82223	0,21583	0,38210

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	TWU				SO3			GAS				COQ			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	TW1	TW2	TW3	DRM (%)	SO4	SO5	DRM (%)	GA1	GA2	GA3	DRM (%)	CO1	CO2	CO3
29	Água	0,21	0,32621	0,86443	2,19808	0,26	0,91291	1,20564	0,44	2,30945	2,09104	0,20503	0,27	0,90396	-0,54383	1,57931
30	Monóxido de carbono	0,36	2,08021	2,89523	0,10473	0,43	0,43046	0,90542	0,34	3,93734	1,30866	0,08340	0,23	0,45530	0,59636	0,72661
31	Dióxido de carbono	0,20	2,29535	4,45798	0,10142	0,19	0,69132	1,29114	0,17	1,73206	0,57872	0,29959	0,08	0,70831	-1,33536	11,85026
32	Hidrogênio	0,11	0,15215	1,09631	1,34144	0,10	0,09500	-0,46325	1,78	0,18949	2,98953	0,01391	0,11	0,08259	-8,10695	5,74744
33	Sulfeto de hidrogênio	0,12	0,24939	0,82099	1,30498	0,25	0,49343	1,08104	0,10	2,87932	0,91203	0,13262	0,15	0,51269	1,34051	-1,84686
34	Monóxido de nitrogênio	0,12	0,53850	0,77481	1,80158	0,13	1,14879	3,11741	0,12	2,93897	1,38604	0,26762	0,10	1,16173	0,50075	-0,64392
35	Nitrogênio	0,17	0,08722	0,89885	2,48573	0,32	0,43455	0,65629	0,23	3,18708	1,78048	0,08845	0,17	0,44687	0,47817	0,06791
36	Oxigênio	0,28	0,13550	0,89206	1,83038	0,30	0,41281	0,58086	0,31	2,47367	1,36228	0,10851	0,26	0,42103	0,69618	-0,71339
37	Dióxido de enxofre	0,82	2,94704	3,27440	0,09169	0,64	0,66118	2,02720	0,55	1,00182	-0,30892	0,94722	0,63	0,69003	2,27443	-4,34086
38	Metanol	0,72	2,46954	5,93765	0,12300	0,61	1,27087	1,44000	0,51	1,22215	0,78071	0,61938	0,90	1,20124	-0,49518	0,33663
39	Etanol	0,94	2,77881	5,87247	0,10810	1,47	1,27027	2,75127	1,13	1,25047	0,00027	0,99966	1,13	1,25031	-0,00011	0,00042
40	1-Propanol	1,98	2,99689	2,09154	0,21982	1,72	1,10656	4,23690	2,19	3,74348	1,09176	0,23807	1,87	1,14455	2,02639	-4,40758
41	1-Butanol	1,67	0,99940	0,59352	1,05981	1,12	1,00654	4,72468	1,73	3,89368	0,33102	0,25188	1,38	1,09386	2,05451	-3,50237
42	Ácido metanoico (ác. fórmico)	0,56	2,02722	3,43575	0,18615	0,62	0,88911	0,77681	0,64	1,28354	1,09874	0,36746	0,15	0,85295	-0,08976	-0,48400
43	Ácido etanoico (ác. acético)	2,37	0,28740	0,90205	3,45569	2,44	1,20821	0,25656	2,89	0,87508	1,04303	0,61233	2,76	1,14804	-2,59772	5,84623
44	Formaldeído	0,67	0,01768	0,94754	9,43809	0,99	0,57032	1,66791	0,82	4,99481	1,08998	0,09641	0,74	0,62034	0,58170	1,18991
45	Acetaldeído	0,40	1,98663	1,83804	0,26014	0,38	0,73618	1,60712	0,37	4,99918	2,82217	0,09552	0,55	0,76674	0,01970	1,45692
46	Dimetil-éter	0,72	0,16634	0,85007	2,31717	0,80	0,65968	1,26050	0,74	4,62187	2,80977	0,08992	0,72	0,67658	0,44844	-0,01194
47	Propanona (acetona)	0,37	0,79871	0,92845	1,00463	0,36	0,82160	1,48265	0,31	1,48857	0,58655	0,39841	0,36	0,82341	0,45504	-0,68190
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	1,11	0,23407	0,83173	2,38962	1,28	0,84923	1,71317	1,22	3,25965	1,97540	0,16286	1,11	0,86416	0,13735	0,51911
49	Butanona (metil-etil-cetona)	0,30	0,57753	0,86403	1,32967	0,28	0,84518	1,55948	0,25	3,42438	2,49937	0,14365	0,27	0,84869	0,35127	-0,36805
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	0,98	0,25223	0,82886	2,41849	1,17	0,90101	1,82770	1,09	4,07877	2,99775	0,12849	1,01	0,91437	0,03914	0,69217
51	Dietil-éter	0,26	0,07720	0,88273	4,38157	0,76	0,76018	1,72812	0,58	1,59184	0,43349	0,38315	0,30	0,79456	-0,04460	1,69018
52	Tetraclorometano	0,31	0,04687	0,92024	5,77333	0,66	0,64475	1,30395	0,57	2,00289	0,79985	0,23421	0,40	0,67801	-0,33032	2,66110
53	Triclorometano	0,90	0,53378	0,88056	1,19270	0,90	0,70358	1,19863	0,79	3,63211	2,47873	0,11580	0,91	0,70914	0,52962	-0,70056
54	Metanamina (metil-amina)	0,44	2,84426	2,94339	0,11318	0,43	0,71367	2,16306	0,79	2,30921	0,26797	0,28229	0,69	0,75541	1,30040	-1,51674
55	Etanamina (etil-amina)	0,43	0,33527	0,77287	1,54974	0,44	0,73735	1,99554	0,44	2,59175	0,67155	0,23095	0,42	0,76757	1,20343	-1,65612
56	Amônia	0,13	0,76730	0,94469	0,95356	0,11	0,74866	1,25303	0,17	3,41959	2,53337	0,12664	0,13	0,75041	0,49142	-0,75956
	DRMT (%)	**0,54**				**0,66**			**0,67**				**0,54**			

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	HAG				SZA			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	HT1	HT2	HT3	DRM (%)	SZ1	SZ2	SZ3
1	Metano	0,21	-1,62000	1,71634	0,88483	0,23	0,00119	0,10670	0,99819
2	Etano	0,26	-1,59505	1,69378	0,85095	0,23	0,00411	0,04906	1,09622
3	Propano	0,41	-1,21568	1,33811	0,79101	0,48	0,00099	0,09610	1,35718
4	Butano	0,39	-1,76266	1,99985	0,83632	0,50	0,00119	0,17314	1,64871
5	Pentano	0,33	-1,11457	1,68232	0,76535	0,32	0,00640	0,11478	1,62323
6	Hexano	0,91	-1,19975	1,83525	0,76422	1,11	0,00211	0,26909	2,11013
7	Heptano	0,53	-0,98615	1,81489	0,72878	0,45	0,00245	0,33863	2,38074
8	Octano	0,92	-1,10065	1,81445	0,72625	0,66	0,00059	0,38344	2,59775
9	Nonano	0,45	-0,96270	1,89970	0,70519	0,52	0,00071	0,45353	2,85384
10	Decano	0,59	-0,70505	1,76785	0,65013	0,80	0,00086	0,54074	3,15656
11	Etino (acetileno)	0,43	-0,88510	1,48495	0,75307	0,30	0,00371	0,17524	1,62034
12	Eteno (etileno)	0,30	-1,80808	1,59909	0,86198	0,30	0,00270	0,00602	0,97522
13	Propeno (propileno)	0,64	-2,15732	1,30199	0,85120	0,61	0,00390	-0,19791	0,66000
14	1-Buteno	0,74	-2,08700	1,08505	0,82563	0,79	0,00398	-0,31800	0,51873
15	trans-2-Buteno	0,62	-1,12613	1,81988	0,78572	0,62	0,00418	0,25148	1,85048
16	cis-2-Buteno	0,18	-1,72260	1,83207	0,82820	0,36	0,00067	0,13657	1,57676
17	2-Metil-propano (isobutano)	0,46	-0,87556	1,30840	0,74137	0,37	0,00353	0,08950	1,41180
18	Benzeno	0,71	-1,32261	1,49163	0,78625	0,58	0,00430	0,01810	1,31688
19	Ciclohexano	1,09	-2,13656	1,54910	0,83685	1,01	0,00435	-0,12599	0,99960
20	Tolueno	0,29	-0,71650	1,32547	0,68802	0,30	0,00188	0,22163	1,91321
21	Estireno	1,05	-0,96672	1,61052	0,73006	0,87	0,00700	0,13677	1,78675
22	Etil-benzeno	0,39	-1,17381	1,83035	0,76115	0,53	0,00212	0,27206	2,12208
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	0,33	-1,00361	1,67817	0,73475	0,46	0,00317	0,25307	2,08860
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	0,34	-0,87388	1,76912	0,72229	0,49	0,00106	0,40517	2,47150
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	0,39	-0,77011	1,62338	0,70028	0,47	0,00426	0,30248	2,22089
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	0,37	-0,96266	1,54881	0,72381	0,46	0,00212	0,27204	2,12205
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	0,54	-0,47847	1,10090	0,58953	0,57	0,00323	0,21188	2,04340
28	Naftaleno	0,69	-1,07381	1,76854	0,74931	0,85	0,00706	0,13913	1,80433

Tabela A1. Parâmetros das funções alfa (continuação).

	Função Alfa	HAG				SZA			
	Componente / Parâmetros	DRM (%)	HT1	HT2	HT3	DRM (%)	SZ1	SZ2	SZ3
29	Água	0,37	-0,70566	1,99951	0,71556	0,43	0,00282	0,62264	2,98233
30	Monóxido de carbono	0,32	-2,06577	1,26779	0,87649	0,32	0,00204	-0,09651	0,65018
31	Dióxido de carbono	0,17	-1,60105	1,82909	0,81632	0,12	0,00131	0,13778	1,62478
32	Hidrogênio	0,10	0,86442	1,98511	0,91918	0,13	0,00007	0,44429	1,06933
33	Sulfeto de hidrogênio	0,12	-2,99979	1,94931	0,90246	0,18	0,00038	-0,02504	0,93961
34	Monóxido de nitrogênio	0,31	-0,83079	1,73464	0,63812	0,13	0,00081	0,54656	3,37064
35	Nitrogênio	0,18	-1,84426	1,62813	0,88142	0,23	0,00107	0,07604	1,00458
36	Oxigênio	0,28	-2,20776	1,99974	0,90535	0,20	0,00136	0,07711	0,95985
37	Dióxido de enxofre	1,10	-2,99881	1,70927	0,86409	0,76	-0,00160	-0,07723	1,21630
38	Metanol	0,90	0,09743	1,28329	0,36028	1,01	0,00033	1,33081	5,05899
39	Etanol	1,13	-0,00009	1,25045	0,36795	1,03	0,00146	0,88442	4,22151
40	1-Propanol	2,22	-0,94409	1,71189	0,64072	1,67	-0,00473	0,26273	2,85035
41	1-Butanol	1,97	-2,99734	1,93421	0,80283	1,50	-0,00090	-0,22246	1,69318
42	Ácido metanoico (ác. fórmico)	0,74	-0,36473	1,72912	0,65959	0,13	-0,00038	0,84784	3,40574
43	Ácido etanoico (ác. acético)	3,09	-0,00060	1,99995	0,56702	2,30	0,01114	1,32245	4,76198
44	Formaldeído	0,81	-1,37556	0,88976	0,77124	0,73	0,00401	-0,26825	0,58476
45	Acetaldeído	0,38	-1,31988	1,65282	0,77673	0,35	0,00400	0,07997	1,58514
46	Dimetil-éter	0,71	-1,39521	1,70540	0,80520	0,73	0,00572	0,09004	1,43926
47	Propanona (acetona)	0,35	-0,81961	1,65030	0,71476	0,41	0,00005	0,49100	2,61155
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	1,03	-0,92812	1,72071	0,72221	1,21	0,00231	0,31132	2,27650
49	Butanona (metil-etil-cetona)	0,27	-0,23754	1,03452	0,51372	0,29	0,00104	0,40164	2,45642
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	1,10	-0,97295	1,86702	0,72529	1,00	0,00258	0,36511	2,47969
51	Dietil-éter	0,51	-1,44277	1,72054	0,78283	0,60	0,00384	0,08036	1,63691
52	Tetraclorometano	0,42	-1,04869	1,28755	0,75597	0,32	0,00440	0,02190	1,28137
53	Triclorometano	0,90	-0,00005	0,60359	0,31207	0,93	0,00601	0,10051	1,51708
54	Metanamina (metil-amina)	0,68	-2,99992	1,92067	0,86018	0,53	0,00098	-0,10307	1,23914
55	Etanamina (etil-amina)	0,53	-2,43552	1,99982	0,84242	0,37	0,00140	0,00357	1,48361
56	Amônia	0,20	-1,20025	1,94224	0,78616	0,19	0,00054	0,35508	2,17930
	DRMT (%)	**0,63**				**0,59**			

APÊNDICE A2: COMENTÁRIOS SOBRE AS FUNÇÕES DE TRANSLAÇÃO VOLUMÉTRICA E DE CO-VOLUME E PARÂMETROS ESTIMADOS

A2.1 – A Função de Jhaveri-Youngren (1984)

Nessa função, os autores relacionaram o parâmetro *c* com o co-volume, este calculado como originalmente proposto por Peng e Robinson. Essa função depende apenas da massa molar MM_i e das propriedades críticas dos compostos, de modo que é constante ao longo de todo intervalo de temperaturas. A função possui dois parâmetros ajustáveis (*JY1* e *JY2*). No trabalho original, a função foi ajustada a dados experimentais para hidrocarbonetos C_1 – C_6 (JHAVERI; YOUNGREN, 1984).

A2.2 – A Função de Mathias-Naheiri-Oh (1989)

Nessa função, v_c é o volume crítico experimental e o valor $3{,}946\,b$ é equivalente ao volume crítico obtido com a equação PR. Essa função possui apenas um parâmetro ajustável (*MNO1*), mas é uma importante referência para autores que defendem a dependência das funções de translação com a densidade (ABUDOUR *et al.*, 2012; FREY *et al.*, 2007).

A dependência com a temperatura e com a densidade está no parâmetro δ, que é descrito como uma quantidade adimensional relacionada ao inverso da compressibilidade isotérmica, como mostrado na Equação 37. Esse novo parâmetro é similar ao utilizado no trabalho de Chou and Prausnitz (1989). O valor 0,41 foi obtido por regressão para várias substâncias. A função de Mathias-Naheiri-Oh como descrita aqui assegura a obtenção do volume crítico real (observado) das substâncias.

Com essa função, há um visível aumento na complexidade do modelo, porque a equação transladada deixa de ser efetivamente cúbica no volume. Mas, de acordo com Frey *et al*. (2007), ela ainda retém a característica extremamente útil de possuir uma única raiz real quando $T_R > 1$ e três raízes reais quando

$T_R < 1$. Todas as raízes adicionais são números complexos e podem facilmente ser descartadas.

A2.3 – A Função de Magoulas-Tassios (1990)

Nessas equações, $Z_{C,i}$ é o fator de compressibilidade crítico da substância *i* e 0,3074 é o valor do fator de compressibilidade crítico obtido para toda substância, com a equação de Peng-Robinson. Essa função possui dois parâmetros ajustáveis (*MT1* e *MT2*) e depende da temperatura e das propriedades críticas das substâncias. A função foi aplicada por Magoulas e Tassios no cálculo de volume de líquido saturado para n-alcanos C_1 – C_{20} e, de acordo com os autores, apresentou desvios menores que 5,0 % para todos os compostos (MAGOULAS; TASSIOS, 1990).

A mesma função foi adotada posteriormente por Lin e Duan (2005) e foi usada na predição de densidade de líquido saturado para 91 substâncias puras, de diversos tipos químicos. Foi obtido um desvio relativo médio total de 1,01 %. Entretanto, nem álcoois, ácidos orgânicos e aldeídos, que normalmente apresentam mais altos desvios volumétricos, nem éteres, ésteres e cetonas foram avaliados.

A2.4 – A Função de Ungerer-Batut (1997)

Essa função de translação de volume é apresentada aqui como uma função de dois parâmetros ajustáveis (*UB1* e *UB2*). No trabalho original, porém, os dois parâmetros são obtidos como funções lineares da massa molar. Entretanto, eles foram ajustados apenas para hidrocarbonetos parafínicos (C_1 – C_{12}), naftênicos (C_6) e aromáticos a elevadas pressões (UNGERER; BATUT, 1997).

A mesma expressão foi utilizada posteriormente por Baled *et al*. (2012) na proposição de uma nova função, mas, nesse caso, os parâmetros foram generalizados como funções não apenas da massa molar, mas também do fator acêntrico. Com essa nova proposta, os resultados melhoraram, atingindo um desvio relativo médio de 2,01 % a altas pressões. De acordo com os autores, não

houve, em toda a região de interesse do trabalho, nenhuma inconsistência termodinâmica relacionada à predição de volume molar ou de alguma propriedade derivativa.

A2.5 – A Função de Tsai-Chen (1998)

Essa é uma função com três parâmetros ajustáveis (*TC1*, *TC2* e *TC3*), embora no artigo original os autores tenham indicado uma correlação entre os parâmetros *TC2* e *TC3*. A função depende da temperatura e das propriedades críticas dos compostos. Ela foi aplicada no cálculo de volume molar para mais de 100 substâncias, polares e apolares, apresentando desvio relativo médio total de 0,92 %, o que pode ser considerado um resultado muito bom (TSAI; CHEN, 1998).

A2.6 – A Função de Ahlers-Gmehling (2001)

Essa função possui três parâmetros ajustáveis (*AG1*, *AG2* e *AG3*) e depende da temperatura e das propriedades críticas dos compostos. O parâmetro C_C é o mesmo usado na função de Magoulas-Tassios e corresponde ao valor da correção volumétrica c no ponto crítico. A dependência com a temperatura é dada pela função β, cujo valor se aproxima de 1 conforme a temperatura se aproxima da temperatura crítica e tende a zero conforme a temperatura se distancia da temperatura crítica. Seus parâmetros *AG1* e *AG2*, foram ajustados no trabalho original com base na densidade de líquido saturado de vários compostos, polares e apolares. O parâmetro *AG3* foi ajustado como uma função do fator acêntrico, com exatamente o mesmo formato apresentado para a função alfa original da equação PR (PENG; ROBINSON, 1976). O desvio relativo médio total apresentado por essa correção volumétrica foi de 2,04 %, de acordo com os autores (AHLERS; GMEHLING, 2001).

Uma função com o mesmo formato foi usada para translação volumétrica por Ji e Lempe (1997). Nesse trabalho, translação de volume foi aplicada à equação SRK e esta obteve excelentes resultados na correção da densidade de

líquido saturado de 36 substâncias, de diversos tipos químicos, com um desvio relativo médio total de 0,96 %, de acordo com os autores.

A2.7 – A Função de Abudour *et al*. (2012)

A estrutura dessa função é bastante similar à da função de Mathias-Naheiri-Oh, entretanto ela incorpora o parâmetro C_C visto em outras funções. Outras modificações também podem ser notadas. O valor de 0,41 foi substituído por 0,35, que também aparece na função de Ahlers-Gmehling. O parâmetro s é definido como uma função das propriedades críticas e de δ. E, diferentemente da proposta original, o parâmetro δ não aparece como uma função direta da temperatura, mas representa a distância entre o ponto crítico e a isoterma densidade-pressão. Assim, essa função depende da temperatura, das propriedades críticas das substâncias e da densidade. Ela possui um único parâmetro ajustável (*AB1*).

A função foi testada na correção da densidade de líquido saturado calculada pela equação PR para diferentes substâncias, de diversos tipos químicos, não incluindo ácidos orgânicos, aldeídos, éteres e ésters, obtendo um desvio relativo médio total de 0,60 %.

Similarmente à função de Mathias-Naheiri-Oh, embora a EdE transladada resultante não seja cúbica, ela resulta em uma ou três raízes reais, apesar do aumento de complexidade que lhe é inerente (ABUDOUR *et al.*, 2012).

A2.8 – A Função de Pellegrini *et al*. (2012)

Esse formato foi proposto alguns anos antes por Hoyos (2004). Ele possui três parâmetros ajustáveis (*PE1*, *PE2* e *PE3*) e, com esta forma simples, depende somente da temperatura. Essa simplicidade adquirida com o formato geral da função permitiu aos autores generalizar os três parâmetros como funções complexas do ponto de ebulição normal reduzido e da temperatura reduzida (PELLEGRINI *et al.*, 2012).

O modelo foi testado pare hidrocarbonetos, CO_2 e H_2S, apresentando bons resultados para ambas as regiões monofásica e de líquido saturado, mas a temperaturas reduzidas sempre inferiores a 0,95 (PELLEGRINI *et al.*, 2012).

Hoyos (2004) testou a função na predição de volume molar de líquido saturado para n-alcanos C_1 – C_8 e obteve um desvio relativo médio total de 3,89 % na faixa de temperaturas analisada. O autor propôs ainda uma correlação entre dois dos parâmetros ajustáveis, mas maior robustez pode ser alcançada com três parâmetros livres para estimação.

A2.9 – A Função de Trebble-Bishnoi (1987)

Essa função foi desenvolvida como parte de uma EdE cúbica de quatro parâmetros, que foi aplicada em predições de condições de equilíbrio para vários compostos.

A2.10 – A Função de Amorim *et al*. (2007)

Essa função, cujo formato é o mesmo na função alfa originalmente usada na equação PR, foi testada em uma equação PR preditiva aplicada na predição da densidade de ciclohexano e n-hexadecano.

A2.11 – A Função de Haghtalab (2011)

Essa função foi desenvolvida para a equação de estado de Peng-Robinson, aplicada à modelagem de gás natural sintético liquefeito e de misturas de condensados de gás natural.

A2.12 – Parâmetros Estimados para as Funções de Translação Volumétrica

Tabela A2. Parâmetros das funções de translação volumétrica.

		DRM (%)	JY1	JY2	DRM (%)	MNO1	DRM (%)	MT1	MT2	DRM (%)	UB1	UB2	DRM (%)	TC1	TC2	TC3
1	Metano	4,36	2,98466	0,36227	0,73	4,72155	0,39	-0,01246	-13,28745	2,29	0,03912	8,70956	1,31	-0,00763	0,16096	-0,30623
2	Etano	4,24	3,48145	0,35240	0,88	5,34986	0,33	-0,00845	-16,00134	2,33	0,03002	9,87896	1,37	-0,00956	0,14989	-0,29168
3	Propano	4,50	2,83433	0,26933	0,95	5,91488	0,42	-0,00645	-16,22756	2,50	0,03317	11,97928	1,49	-0,01192	0,15483	-0,30404
4	Butano	4,74	0,67138	-0,09840	0,91	6,00621	0,45	-0,00499	-15,99876	2,55	0,02038	9,99974	1,56	-0,01387	0,15840	-0,31034
5	Pentano	4,93	6,03875	0,42679	0,84	4,84396	0,38	-0,00281	-16,30180	2,67	0,04494	15,88519	1,60	-0,01617	0,15812	-0,30767
6	Hexano	5,29	3,01867	0,26064	0,85	3,02406	0,40	-0,00089	-16,38764	2,84	0,05169	16,93613	1,72	-0,01882	0,16403	-0,31894
7	Heptano	5,25	0,91185	-0,00364	1,00	1,56697	0,41	0,00067	-17,93321	2,88	0,05040	15,04190	1,77	-0,01950	0,15917	-0,31372
8	Octano	5,39	2,97956	0,25184	1,21	-1,27133	0,46	0,00261	-19,27998	3,00	0,05089	12,20373	1,85	-0,02116	0,15926	-0,31693
9	Nonano	5,42	5,87806	0,38864	1,23	-3,88925	0,49	0,00363	-19,55132	3,04	0,05171	10,25765	1,89	-0,02180	0,15707	-0,31456
10	Decano	5,45	5,52814	0,37119	1,26	-7,38107	0,53	0,00475	-19,82206	3,09	0,05185	7,13257	1,94	-0,02250	0,15466	-0,31193
11	Etino (acetileno)	5,45	0,95679	-0,00174	0,58	2,58862	0,31	-0,00382	-16,70342	2,46	0,04969	12,20358	1,37	-0,02118	0,25444	-0,62473
12	Eteno (etileno)	4,18	1,39462	0,08500	0,83	4,73169	0,35	-0,00853	-15,40932	2,28	0,02882	8,82214	1,34	-0,00931	0,14793	-0,28733
13	Propeno (propileno)	4,21	0,39023	-0,25863	0,81	5,14565	0,42	-0,00661	-15,00441	2,30	0,03041	10,94181	1,35	-0,01082	0,14423	-0,28017
14	1-Buteno	4,45	2,19960	0,19464	0,80	5,33736	0,40	-0,00506	-15,04847	2,40	0,03606	13,37648	1,41	-0,01287	0,14778	-0,28610
15	trans-2-Buteno	4,49	1,63086	0,12127	0,91	5,33145	0,40	-0,00460	-16,84264	2,50	0,03284	12,40399	1,51	-0,01305	0,14937	-0,29405
16	cis-2-Buteno	5,21	7,42649	0,50387	0,84	4,00412	0,44	-0,00362	-14,66740	2,75	0,04086	13,69416	1,63	-0,01705	0,16877	-0,32465
17	2-Metil-propano (isobutano)	4,84	3,27503	0,28896	0,83	6,58036	0,46	-0,00625	-14,09864	2,56	0,04671	17,13559	1,51	-0,01364	0,16167	-0,31026
18	Benzeno	4,70	0,06566	-0,61927	0,92	4,57033	0,32	-0,00289	-17,28992	2,53	0,03015	12,90917	1,51	-0,01538	0,15165	-0,29403
19	Ciclohexano	4,70	4,91548	0,35824	0,80	7,67014	0,32	-0,00526	-16,25364	2,52	0,03887	18,91477	1,50	-0,01365	0,15774	-0,30811
20	Tolueno	5,34	8,38717	0,48427	0,93	2,40989	0,40	-0,00040	-16,78145	2,87	0,03791	13,90601	1,74	-0,01946	0,16574	-0,32266
21	Estireno	11,84	2,53166	0,21868	1,66	0,77624	0,49	0,00226	-21,62329	2,69	0,02904	8,01550	1,67	-0,01880	0,14411	-0,28787
22	Etil-benzeno	5,18	2,69383	0,22814	0,97	1,54772	0,40	0,00046	-17,17210	2,82	0,03888	13,50542	1,72	-0,01934	0,15834	-0,31084
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	5,35	2,64311	0,22420	0,81	1,31845	0,37	0,00037	-16,54776	2,84	0,04240	15,50605	1,72	-0,01999	0,16247	-0,31450
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	5,75	2,49232	0,21715	0,83	-0,68792	0,38	0,00183	-16,49539	3,03	0,04678	14,51282	1,83	-0,02255	0,17056	-0,32984
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	5,42	0,05617	-0,59586	0,86	-0,92093	0,36	0,00226	-17,57530	2,87	0,04399	12,96117	1,75	-0,02160	0,16037	-0,31058
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	5,06	4,23272	0,30892	0,99	8,98421	0,40	-0,00347	-17,39035	2,80	0,05635	24,23269	1,71	-0,01584	0,16291	-0,32113
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	4,73	1,46590	0,09328	1,10	2,16555	0,43	0,00032	-18,26313	2,67	0,03565	12,61560	1,64	-0,01732	0,14572	-0,29102
28	Naftaleno	5,39	0,17487	-0,34118	0,88	-0,35151	0,42	0,00135	-16,01941	2,87	0,03802	14,90273	1,73	-0,02091	0,16216	-0,31469

Tabela A2. Parâmetros das funções de translação volumétrica (continuação).

		DRM (%)	JY1	JY2	DRM (%)	MNO1	DRM (%)	MT1	MT2	DRM (%)	UB1	UB2	DRM (%)	TC1	TC2	TC3
29	Água	9,39	1,56753	0,28524	1,06	-3,80177	1,54	0,01569	-13,47718	3,46	0,01567	2,28548	2,15	-0,04430	0,19668	-0,32490
30	Monóxido de carbono	3,84	4,37252	0,41153	1,04	4,28016	0,83	-0,01339	-10,83749	2,07	0,04450	7,70839	1,18	-0,00464	0,14879	-0,29464
31	Dióxido de carbono	10,72	0,60165	-0,12272	0,48	2,40526	0,28	-0,00472	-16,56873	2,31	0,07188	18,15497	1,16	-0,02314	0,35203	-1,10741
32	Hidrogênio	4,83	1,48202	0,20678	0,95	6,41350	0,56	-0,03082	-7,84761	2,15	0,24888	11,13225	1,13	0,00157	0,20354	-0,35885
33	Sulfeto de hidrogênio	4,35	0,41209	-0,26460	0,87	3,36348	0,55	-0,00865	-13,97855	2,37	0,01692	6,74361	1,38	-0,01006	0,15501	-0,30256
34	Monóxido de nitrogênio	8,85	4,06500	0,50352	0,54	1,55252	0,59	-0,00547	-16,95337	3,66	0,07167	10,15744	2,10	-0,02858	0,33536	-0,79100
35	Nitrogênio	6,38	1,97900	0,17359	0,87	4,48133	0,50	-0,01306	-14,62384	2,20	0,04134	7,12050	1,28	-0,00466	0,14841	-0,29125
36	Oxigênio	5,28	6,74158	0,55778	0,80	3,52694	0,48	-0,01264	-13,50844	2,26	0,03240	6,18294	1,30	-0,00653	0,15613	-0,30074
37	Dióxido de enxofre	6,02	0,03805	-0,72865	0,93	1,03001	0,51	-0,00098	-15,59518	2,81	0,01887	5,26456	1,66	-0,01864	0,16354	-0,31903
38	Metanol	9,70	0,54921	-0,07775	0,46	-6,76003	0,91	0,01396	-17,18234	4,46	0,03426	3,37252	2,75	-0,04287	0,22746	-0,42027
39	Etanol	8,44	4,23701	0,42593	1,00	-3,62381	0,53	0,00572	-15,69000	4,06	0,04325	9,50443	2,50	-0,03369	0,22196	-0,41502
40	1-Propanol	7,94	0,57721	-0,10490	1,31	-0,87899	0,53	0,00114	-14,04160	3,92	0,04874	14,66814	2,39	-0,02911	0,22316	-0,42191
41	1-Butanol	6,86	1,79742	0,15670	0,99	0,49092	0,46	0,00002	-15,29671	3,52	0,04688	15,80283	2,15	-0,02440	0,19877	-0,38103
42	Ácido metanoico (ác. fórmico)	16,05	1,53273	0,40294	2,91	-37,78504	5,28	0,04684	-14,90202	8,16	0,09058	-7,14256	4,79	-0,09270	0,31434	-0,51457
43	Ácido etanoico (ác. acético)	10,00	4,28971	0,46836	0,58	-16,54573	1,74	0,02131	-19,29396	4,34	0,04801	-0,58033	2,66	-0,04859	0,21009	-0,37845
44	Formaldeído	14,13	2,18865	0,45304	3,30	-12,74379	4,94	0,02838	-17,20786	6,12	0,08689	7,53457	3,56	-0,07491	0,32836	-0,54457
45	Acetaldeído	9,09	1,39152	0,22474	0,96	-9,48948	1,26	0,01569	-16,84041	3,89	0,05141	3,67728	2,30	-0,04374	0,21181	-0,37797
46	Dimetil-éter	4,51	0,45277	-0,20740	0,97	3,96476	0,44	-0,00472	-16,81748	2,53	0,02451	8,76916	1,52	-0,01305	0,15114	-0,29854
47	Propanona (acetona)	7,46	6,85168	0,53813	1,28	-8,52537	0,69	0,01141	-18,18393	3,57	0,04532	3,74798	2,15	-0,03537	0,19093	-0,35653
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	5,77	4,75277	0,38873	0,82	-1,31414	0,37	0,00304	-17,14483	3,01	0,03482	7,91616	1,83	-0,02342	0,16822	-0,32428
49	Butanona (metil-etil-cetona)	5,55	0,88069	0,00907	1,52	-4,83899	0,48	0,00710	-20,19955	3,01	0,03062	2,24595	1,85	-0,02533	0,15568	-0,30693
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	5,72	0,05292	-0,62947	0,92	-2,04796	0,40	0,00357	-18,12480	3,04	0,03990	8,57860	1,86	-0,02337	0,16547	-0,32161
51	Dietil-éter	5,24	12,96127	0,60766	0,85	2,91524	0,35	-0,00101	-17,27345	2,78	0,04418	13,48709	1,68	-0,01863	0,16259	-0,31419
52	Tetraclorometano	4,71	2,79081	0,20512	0,82	6,02549	0,33	-0,00436	-16,26918	2,53	0,03377	15,67942	1,51	-0,01436	0,15484	-0,29958
53	Triclorometano	4,04	0,25584	-0,29204	1,35	5,78105	1,13	-0,00688	-12,60450	2,37	0,01953	11,65636	1,42	-0,00937	0,14048	-0,28327
54	Metanamina (metil-amina)	5,36	1,27909	0,10236	4,65	-1,99622	3,29	0,00296	-997,37559	2,63	0,02414	5,06102	1,48	-0,02233	0,15691	-0,29285
55	Etanamina (etil-amina)	4,21	3,85756	0,36701	2,51	-0,16155	2,43	-0,00522	-0,18278	2,37	0,01917	5,46244	1,38	-0,01515	0,13310	-0,26416
56	Amônia	7,20	0,65315	-0,06112	0,74	-2,69346	0,46	0,01084	-16,07269	3,43	0,01889	1,36999	2,04	-0,03461	0,18700	-0,34752
	DRMT (%)	**6,21**			**1,10**		**0,77**			**3,00**			**1,79**			

Tabela A2. Parâmetros das funções de translação volumétrica (continuação).

		DRM (%)	AG1	AG2	AG3	DRM (%)	AB1	%DRM	PE1	PE2	PE3
1	Metano	8,74	17,51952	2,14947	1,29760	0,36	0,01317	1,22	59,11394	-75,51389	19,48020
2	Etano	6,29	14,61512	1,92980	1,60450	0,57	0,01002	1,28	85,70533	-110,88277	30,83373
3	Propano	5,01	10,10516	1,83877	1,98890	0,66	0,00806	1,39	124,46058	-161,82161	46,99078
4	Butano	4,09	15,60605	1,82172	0,67258	0,63	0,00644	1,46	163,40217	-212,19205	63,02294
5	Pentano	2,66	11,68813	1,71356	0,74545	0,61	0,00429	1,50	201,43940	-260,62198	79,54710
6	Hexano	1,46	5,13706	1,60853	1,94652	0,68	0,00239	1,57	248,04005	-329,21860	106,32907
7	Heptano	0,62	8,41016	1,76445	0,65609	0,89	0,00126	1,61	287,68635	-383,61249	126,96476
8	Octano	0,43	4,88268	1,76508	-4,05472	1,16	-0,00027	1,74	342,47939	-448,45102	149,02928
9	Nonano	0,35	4,44792	1,62249	-4,18250	1,21	-0,00136	1,78	387,12973	-508,59314	171,81057
10	Decano	0,34	4,08814	1,48785	-4,26057	1,26	-0,00255	1,82	433,66158	-571,79071	196,59601
11	Etino (acetileno)	2,79	9,10406	1,64375	1,45993	0,35	0,00610	1,30	135,36845	-192,90910	66,78766
12	Eteno (etileno)	6,29	21,62729	2,02316	0,68381	0,51	0,00991	1,25	75,42670	-97,48368	26,98919
13	Propeno (propileno)	4,97	18,30281	2,02999	0,58170	0,49	0,00769	1,26	104,24289	-134,73931	38,46107
14	1-Buteno	3,95	14,76596	1,93777	0,65000	0,53	0,00614	1,28	116,80205	-153,87736	45,73058
15	trans-2-Buteno	3,81	15,69219	1,82172	0,69746	0,65	0,00613	1,42	144,66126	-188,34072	56,18418
16	cis-2-Buteno	3,14	11,71451	1,76665	0,67502	0,64	0,00475	1,52	157,33556	-202,26924	60,85754
17	2-Metil-propano (isobutano)	4,75	15,18174	1,93777	0,64856	0,65	0,00703	1,41	162,59284	-208,74719	60,14644
18	Benzeno	2,66	12,65952	1,65991	0,82093	0,75	0,00490	1,42	158,48941	-204,65143	62,12736
19	Ciclohexano	4,19	14,08012	1,78632	0,98626	0,53	0,00675	1,40	195,20147	-261,04683	80,03049
20	Tolueno	1,26	7,05205	1,57367	1,14434	0,77	0,00228	1,60	215,31450	-280,17153	89,11585
21	Estireno	0,47	5,65085	1,70900	-4,02566	1,61	0,00097	1,57	225,74887	-296,19611	98,23374
22	Etil-benzeno	0,58	4,42233	1,76611	1,97262	0,85	0,00140	1,60	246,20593	-320,11203	103,04972
23	1,2-Dimetil-benzeno (o-xileno)	0,67	4,11517	1,61286	1,92467	0,67	0,00123	1,61	249,51111	-321,90720	102,49847
24	1,3-Dimetil-benzeno (m-xileno)	0,49	5,63088	1,86178	-3,36170	0,72	-0,00009	1,72	270,06248	-348,22906	113,05275
25	1,4-Dimetil-benzeno (p-xileno)	0,43	5,42112	1,75657	-3,52350	0,79	-0,00023	1,60	256,07675	-338,36957	113,62704
26	2,2,4-Trimetil-pentano (isoctano)	3,21	13,93103	1,61331	0,81785	0,77	0,00517	1,61	320,06893	-417,01317	127,41182
27	1-Metil-etil-benzeno (cumeno)	0,64	6,10155	1,84849	1,35627	0,99	0,00161	1,54	270,71030	-355,13562	114,99467
28	Naftaleno	0,52	5,49943	2,05082	-3,35352	0,77	0,00014	1,62	273,43650	-353,25697	114,18989

Tabela A2. Parâmetros das funções de translação volumétrica (continuação).

		DRM (%)	AG1	AG2	AG3	DRM (%)	AB1	%DRM	PE1	PE2	PE3
29	Água	0,35	4,80408	0,87611	-2,05246	0,60	-0,01434	1,97	43,12863	-50,67959	18,50805
30	Monóxido de carbono	9,41	22,32509	2,67659	0,44835	0,87	0,01299	1,09	51,85748	-67,61684	17,59019
31	Dióxido de carbono	2,64	8,81675	1,80060	1,52002	0,24	0,00665	1,11	187,98855	-290,17713	110,34358
32	Hidrogênio	19,35	50,49626	2,92766	0,02892	1,11	0,02850	1,04	41,27328	-50,25943	8,93677
33	Sulfeto de hidrogênio	6,31	12,02761	2,08541	1,52984	0,54	0,00943	1,28	59,00074	-76,43455	21,37666
34	Monóxido de nitrogênio	4,99	9,84392	1,30198	1,96223	0,75	0,00661	2,00	95,63239	-134,21178	45,50716
35	Nitrogênio	9,51	31,87163	2,29762	0,43240	0,43	0,01393	1,17	50,75580	-66,56217	17,49720
36	Oxigênio	8,99	29,00292	2,26244	0,40875	0,40	0,01328	1,21	43,06454	-55,39959	14,33076
37	Dióxido de enxofre	1,44	4,79146	1,68520	1,96151	0,74	0,00252	1,55	82,02366	-106,26531	33,38575
38	Metanol	0,38	3,35061	1,04696	-3,44770	0,49	-0,01198	2,58	124,23771	-156,05363	55,43952
39	Etanol	0,29	4,79804	1,45715	-3,20739	0,99	-0,00479	2,35	162,06401	-204,99608	67,69544
40	1-Propanol	0,62	13,28319	1,83527	-0,19980	1,31	-0,00078	2,22	196,24182	-256,54301	84,40915
41	1-Butanol	1,41	4,26498	1,45413	1,99825	0,99	0,00067	1,97	225,64164	-293,75834	94,63106
42	Ácido metanoico (ác. fórmico)	0,84	1,95090	0,68834	-2,48829	1,38	-0,04225	4,48	238,69744	-276,24304	117,70379
43	Ácido etanoico (ác. acético)	0,47	2,77141	0,78495	-3,28912	1,07	-0,01823	2,50	179,89514	-222,46818	85,41178
44	Formaldeído	0,13	9,83695	0,74430	-1,56412	3,21	-0,02183	3,32	157,98892	-184,46570	67,43296
45	Acetaldeído	0,21	3,40105	0,92055	-3,09103	1,32	-0,01245	2,12	145,01906	-183,82906	68,49811
46	Dimetil-éter	3,89	9,82633	1,79736	1,66236	0,71	0,00640	1,42	104,77342	-136,65262	40,81349
47	Propanona (acetona)	0,24	3,41152	1,08338	-3,69028	1,46	-0,00780	2,02	180,37345	-228,00362	80,93899
48	Metil-etanoato (metil-acetato)	0,35	4,88411	1,68741	-3,61332	0,76	-0,00103	1,70	163,35950	-211,11602	69,71246
49	Butanona (metil-etil-cetona)	0,33	3,72795	1,23762	-4,07986	1,62	-0,00381	1,74	187,36877	-244,15150	85,55680
50	Etil-etanoato (etil-acetato)	0,32	4,69092	1,61178	-3,79799	0,89	-0,00136	1,74	204,19401	-264,02999	87,73626
51	Dietil-éter	1,66	9,89397	1,54330	0,78684	0,70	0,00295	1,58	189,09890	-243,73303	76,02464
52	Tetraclorometano	3,57	8,06316	1,73389	1,99076	0,58	0,00596	1,42	171,42217	-221,09326	65,61212
53	Triclorometano	5,38	12,31635	2,44329	0,70358	1,17	0,00695	1,33	131,21802	-172,98746	50,46409
54	Metanamina (metil-amina)	5,46	81,22524	3,60556	1,19233	4,30	-0,00417	1,37	78,67185	-99,38442	32,05153
55	Etanamina (etil-amina)	2,41	3,33892	4,99708	-2,46077	2,30	-0,00022	1,29	101,19808	-132,30675	42,16950
56	Amônia	0,30	3,08284	1,12152	-3,56148	0,93	-0,00799	1,86	59,42259	-76,29266	27,38492
	DRMT (%)	**2,97**				**0,95**		**1,67**			

APÊNDICE A3: DEDUÇÃO DA METODOLOGIA DE HEIDEMANN-KOKAL

Seja um processo isotérmico de mistura de componentes puros como mostrado na Figura A3.1. Neste processo, os componentes puros com volume molar v_i^0 e temperatura T são misturados, resultando em um sistema final com volume molar v e mesma temperatura T. Dois casos serão discutidos: (1) pressão dos componentes puros P_i^0 igual à pressão da mistura P; (2) pressão dos componentes puros diferente da pressão da mistura.

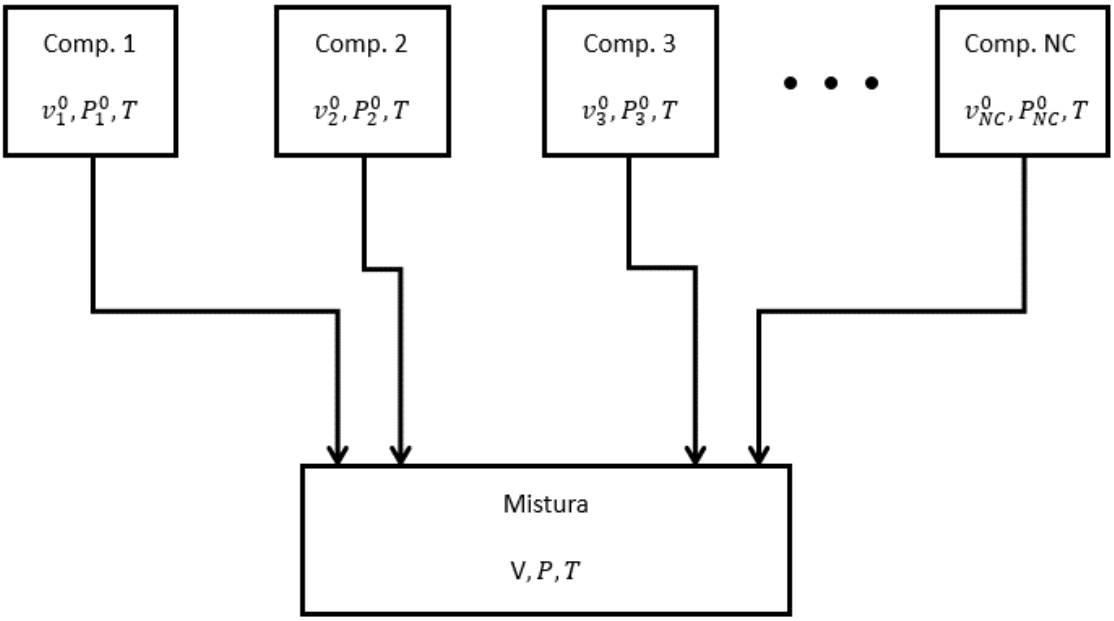

Figura A3.1. Processo de mistura de diversos componentes

Primeiro, vamos considerar que a pressão da mistura é igual à pressão de cada componente antes da mistura, ou seja: $P_i^0 = P$ onde $i = 1, \ldots, NC$. Sabe-se da termodinâmica clássica que:

$$A^t = G^t - PV^t \quad (A3.1)$$

onde A^t é a energia livre de Helmholtz total do sistema, G^t é a energia livre de Gibbs total do sistema, P é a pressão e V^t é o volume total do sistema. A mesma equação pode ser escrita na forma:

$$\Delta A^t = \Delta G^t - P\Delta V^t \quad (A3.2)$$

onde ΔM^t significa uma variação na propriedade M^t total do sistema após o processo de mistura.

Dividindo-se a Equação A3.2 por RT e rearranjando, obtém-se:

$$\frac{\Delta G^t}{RT} = \frac{\Delta A^t}{RT} + \frac{P\Delta V^t}{RT} \quad (A3.3)$$

Aplicando a definição de propriedades de mistura para o volume molar, obtém-se:

$$\Delta V^t = V^t - \sum n_i v_i \quad (A3.4)$$

onde ΔV^t é variação de volume no processo de mistura, V^t é o volume da solução, v_i são os volumes molares das espécies puras e n_i é o número de mols do componente i na solução final.

A Equação A3.4 pode ser reescrita para o fator de compressibilidade:

$$\frac{P\Delta V^t}{RT} = nZ - \sum n_i Z_i \quad (A3.5)$$

Substituindo a Equação A3.5 na Equação A3.3 e rearranjando, chega-se a:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta A}{RT} + Z - \sum x_i Z_i \quad (A3.6)$$

onde x_i é a fração molar do componente i na mistura. Essa é a *Equação 3* do artigo original e corresponde à variação da energia livre de Gibbs no processo de mistura (HEIDEMANN; KOKAL, 1990).

Os conceitos de atividade e fugacidade podem ser obtidos da termodinâmica clássica pela Equação A3.7.

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum x_i \ln a_i = \sum x_i \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \sum x_i \ln f_i - \sum x_i \ln f_i^0 \quad (A3.7)$$

onde f_i^0 é a fugacidade no estado padrão para a espécie i pura à pressão e temperatura da mistura. Da termodinâmica clássica, pode-se escrever:

$$\frac{P\Delta V}{RT} = \sum \left[x_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln P} \right)_{T,x} \right] = P \sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,x} - P \sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (A3.8)$$

Reescrevendo a Equação A3.3 em base molar, tem-se:

$$\frac{\Delta A^t}{RT} = \frac{n\Delta G}{RT} - \frac{nP\Delta V}{RT} \quad (A3.9)$$

Substituindo as Equações A3.7 e A3.8 na Equação A3.9, obtém-se:

$$\frac{\Delta A^t}{RT} = \sum x_i \ln f_i - \sum x_i \ln f_i^0 - P \sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,x} + P \sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (A3.10)$$

A fugacidade da mistura pode ser calculada como:

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{f_i}{x_i} \quad (A3.11)$$

Derivando a Equação A3.11 em relação a P com temperatura e composição constantes, chega-se a:

$$\sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (A3.12)$$

Substituindo as Equações A3.11 e A3.12 na Equação A3.10, obtém-se:

$$\frac{\Delta A^t}{RT} = n \ln f + n \sum x_i \ln x_i - n \sum x_i \ln f_i^0 - nP \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x}$$
$$+nP \sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P}\right)_{T,x} \qquad (A3.13)$$

Da termodinâmica clássica se extrai a seguinte relação:

$$\ln f = \int_V^\infty \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{V}\right) dV + (Z-1) + \ln \frac{RT}{V} \qquad (A3.14)$$

Para a espécie i pura à mesma pressão e temperatura da mistura, tem-se que:

$$\ln f_i^0 = \int_{V_i^0}^\infty \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{v_i}\right) dV_i + (Z_i - 1) + \ln \frac{RT}{v_i} \qquad (A3.15)$$

Define-se:

$$I = \int_V^\infty \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{V}\right) dV \qquad (A3.16)$$

$$I_i = \int_{V_i^0}^\infty \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{v_i}\right) dv_i \qquad (A3.17)$$

Substituindo as Equações A3.16 e A3.17 nas Equações A3.14 e A3.15, chega-se a, respectivamente:

$$\ln f = I + (Z-1) + \ln \frac{RT}{V} \qquad (A3.18)$$

$$\ln f_i^0 = I_i + (Z_i - 1) + \ln \frac{RT}{v_i} \qquad (A3.19)$$

Multiplicando a Equação A3.19 por x_i e aplicando o somatório sobre todas as espécies, obtém-se:

$$\sum x_i \ln f_i^0 = \sum x_i I_i + \sum x_i (Z_i - 1) + \sum x_i \ln \frac{RT}{v_i} \quad (A3.20)$$

Subtraindo-se a Equação A3.20 da Equação A3.18, obtém-se:

$$\ln f - \sum x_i \ln f_i^0 = I + (Z - 1) - \sum x_i \ln \frac{V}{v_i} - \sum x_i I_i - \sum x_i (Z_i - 1) \quad (A3.21)$$

Substituindo a Equação A3.21 na Equação A3.13, chega-se a:

$$\frac{\Delta A^t}{RT} = n\left(I - \sum x_i I_i - \sum x_i \ln \frac{V}{x_i v_i}\right) + n\left(Z - \sum x_i Z_i\right)$$
$$-nP\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} + nP \sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P}\right)_{T,x} \quad (A3.22)$$

Da termodinâmica clássica, sabe-se que:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V}{RT} \quad (A3.23)$$

Multiplicando-se a Equação A3.23 por n obtém-se:

$$n\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{nV}{RT} = \frac{V^t}{RT} \quad (A3.24)$$

Pode-se fazer o mesmo para a espécie i pura:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{v_i}{RT} \quad (A3.25)$$

Substituindo as Equações A3.24 e A3.25 na Equação A3.22, encontra-se:

$$\frac{\Delta A}{RT} = I - \sum x_i I_i - \sum x_i \ln \frac{V}{x_i v_i} \quad (A3.26)$$

que é a *Equação 1* do artigo original e corresponde à variação de energia livre de Helmholtz no processo de mistura (HEIDEMANN; KOKAL, 1990).

A partir da Equação 4 aplicada a uma solução ideal e da definição de propriedades em excesso:

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (A3.27)$$

pode-se obter:

$$\Delta A^E = \Delta A - \Delta G^{id} + P\Delta V^{id} \quad (A3.28)$$

É de conhecimento geral que $\Delta V^{id} = 0$ e $\Delta G^{id} = RT \sum x_i \ln x_i$. Então, dividindo-se a Equação A3.28 por RT obtém-se:

$$\frac{\Delta A^E}{RT} = \frac{\Delta A}{RT} - \sum x_i \ln x_i \quad (A3.29)$$

Substituindo-se a Equação A3.26 na Equação A3.29:

$$\frac{\Delta A^E}{RT} = I - \sum x_i I_i - \sum x_i \ln \frac{V}{v_i} \quad (A3.30)$$

Essa é a *Equação 4* do artigo original (HEIDEMANN; KOKAL, 1990). Substituindo-se a expressão para ΔG^{id} na definição de propriedades em excesso e dividindo-se por RT obtém-se:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum x_i \ln x_i \quad (A3.31)$$

A substituição da Equação A3.26 na Equação A3.6 resulta em:

$$\frac{\Delta G}{RT} = I - \sum x_i I_i - \sum x_i \ln \frac{V}{x_i v_i} + Z - \sum x_i Z_i \quad (A3.32)$$

Substituindo-se as Equações A3.30 e A3.32 na Equação A3.31, obtém-se:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta A^E}{RT} + Z - \sum x_i Z_i \quad (A3.33)$$

onde $\Delta G^E/RT$ e $\Delta A^E/RT$ são as variações das energias livres em excesso no processo de mistura. Esta equação corresponde à *Equação 5* do artigo original (HEIDEMANN; KOKAL, 1990).

Analisando o comportamento das Equações A3.30 e A3.33 constata-se que:

- para gases, a densidade é pequena (ou o volume é grande), o que faz com que I e I_i sejam pequenos e consequentemente $\Delta G^E/RT$ e $\Delta A^E/RT$ sejam pequenos. Desse modo, a contribuição do modelo de G^E na equação de estado é pequena na fase vapor.

- para líquidos, a grandeza $(P/RT - 1/V)$ não será um número pequeno irrisório e dependerá fortemente da densidade. Se a densidade for baixa, a contribuição do modelo de G^E será pequena e a equação de estado independerá da regra de mistura. Se a densidade for elevada, por outro lado, a contribuição do modelo de G^E será maior.

É importante frisar que em nenhum momento se estabelece que todas as P_i^0 são iguais, nem se especifica a pressão final. A única restrição é que a temperatura dos componentes puros seja a mesma da mistura final. Para se calcular $\Delta G^E/RT$, deve-se calcular V e v_i e, portanto, deve-se especificar a pressão na qual eles devem ser calculados.

Agora vejamos o caso em que a pressão da mistura é diferente das pressões de cada componente antes da mistura, ou seja: $P_i^0 \neq P$, onde

$i = 1, \ldots, NC$. Neste caso, a pressão da mistura P pode ter qualquer valor e admite-se que as pressões das espécies i puras, P_i^0, sejam diferentes entre si. Do processo de mistura mostrado na Figura A3.1, obtém-se:

$$\Delta A = A - \sum x_i A_i^0 \quad (A3.34)$$

onde A_i^0 é a energia livre de Helmholtz da espécie i pura no estado padrão, à T da mistura. Dividindo-se a Equação A3.34 por RT obtém-se:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \frac{A}{RT} - \sum x_i \frac{A_i^0}{RT} \quad (A3.35)$$

Como na Equação A3.1, verifica-se que $A = G - PV$ e $A_i^0 = G_i^0 - P_i^0 v_i^0$. Substituindo essas expressões na Equação A3.35 chega-se a:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \frac{G}{RT} - \frac{PV}{RT} - \frac{1}{RT} \sum x_i (G_i^0 - P_i^0 v_i^0) \quad (A3.36)$$

A partir da definição de grandezas parciais molares ($\bar{M}_i$), a Equação A3.36 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \frac{1}{RT} \sum x_i (\bar{G}_i - G_i^0) - \frac{P}{RT} \sum x_i \bar{v}_i + \frac{1}{RT} \sum x_i P_i^0 v_i^0 \quad (A3.37)$$

Somando-se e subtraindo-se o termo $P/RT \sum x_i v_i^0$ no lado direito da Equação A3.37 e rearranjando, pode-se escrever:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \frac{1}{RT} \sum x_i (\bar{G}_i - G_i^0) - \frac{P}{RT} \sum x_i (\bar{v}_i - v_i^0) - \frac{P}{RT} \sum x_i v_i^0 + \frac{1}{RT} \sum x_i P_i^0 v_i^0 \quad (A3.38)$$

Sabe-se que $\bar{v}_i = (\partial \bar{G}_i / \partial P)_{T,x}$ e $v_i^0 = (\partial G_i^0 / \partial P)_T$. Desse modo, substituindo essas expressões na Equação A3.38 chega-se a:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \frac{1}{RT}\sum x_i(\bar{G}_i - G_i^0) - \frac{P}{RT}\sum x_i \frac{\partial}{\partial P}(\bar{G}_i - G_i^0)_{T,x} - \frac{P}{RT}\sum x_i v_i^0 + \frac{1}{RT}\sum x_i P_i^0 v_i^0 \qquad (A3.39)$$

Tomando-se a Equação A3.40:

$$\bar{G}_i - G_i^{0*} = RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^{0*}}\right) \qquad (A3.40)$$

na qual o índice '0*' denota a condição de espécie pura à pressão e temperatura da mistura, obtém-se:

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^{0*}}\right) + G_i^{0*} - G_i^0 \qquad (A3.41)$$

Substituindo-se a Equação A3.41 na Equação A3.39 e rearranjando a expressão resultante, obtém-se:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \sum x_i \ln f_i - \sum x_i \ln f_i^{0*} + \frac{1}{RT}\sum x_i(G_i^{0*} - G_i^0) - P\sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,x} + P\sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^{0*}}{\partial P}\right)_{T,x} - \frac{P}{RT}\sum x_i \frac{\partial}{\partial P}(G_i^{0*} - G_i^0)_{T,x} - \frac{P}{RT}\sum x_i v_i^0 + \frac{1}{RT}\sum x_i P_i^0 v_i^0 \qquad (A3.42)$$

Analogamente, pode-se escrever:

$$G_i^{0*} - G_i^0 = RT \ln\left(\frac{f_i^{0*}}{f_i^0}\right) \qquad (A3.43)$$

ou

$$\sum x_i(G_i^{0*} - G_i^0) = \sum x_i RT \ln f_i^{0*} - \sum x_i RT \ln f_i^0 \qquad (A3.44)$$

de modo que:

$$\left[\frac{\partial(G_i^{0*} - G_i^0)}{\partial P}\right]_{T,x} = RT\left[\frac{\partial \ln f_i^{0*}}{\partial P}\right]_{T,x} - RT\left[\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P}\right]_{T,x} \qquad (A3.45)$$

Substituindo-se as Equações A3.11, A3.12, A3.44 e A3.45 na Equação A3.42, obtém-se:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \ln f + \sum x_i \ln f_i - \sum x_i \ln f_i^0 - P\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} + P\sum x_i\left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P}\right)_{T,x}$$
$$-\frac{P}{RT}\sum x_i v_i^0 + \frac{1}{RT}\sum x_i P_i^0 v_i^0 \qquad (A3.46)$$

Definindo:

$$I_i = \int_{V_i^0}^{\infty}\left(\frac{P_i^0}{RT} - \frac{1}{v_i^0}\right) dv_i^0 \qquad (A3.47)$$

a Equação A3.19 fica:

$$\ln f_i^0 = I_i + (Z_i^0 - 1) + \ln\frac{RT}{v_i^0} \qquad (A3.48)$$

Desse modo:

$$\sum x_i \ln f_i^0 = \sum x_i I_i + \sum x_i (Z_i^0 - 1) + \sum x_i \ln\frac{RT}{v_i^0} \qquad (A3.49)$$

Substituindo as Equações A3.18 e A3.49 na Equação A3.46, obtém-se:

$$\frac{\Delta A}{RT} = I + Z - \sum x_i \ln\left(\frac{V}{x_i v_i^0}\right) - \sum x_i I_i - \sum x_i Z_i^0 - P\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} +$$
$$P\sum x_i\left(\frac{\partial \ln f_i^{0*}}{\partial P}\right)_{T,x} - \frac{P}{RT}\sum x_i v_i^0 + \frac{1}{RT}\sum x_i P_i^0 v_i^0 \qquad (A3.50)$$

Como $PV = ZRT$, a Equação A3.23 fica:

$$P\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} = Z \quad (A3.51)$$

O mesmo pode ser dito para as propriedades das substâncias puras. Substituindo essa informação, juntamente com as Equações A3.25 e A3.51, na Equação A3.50, chega-se à Equação A3.26, que aqui é reescrita.

$$\frac{\Delta A}{RT} = I - \sum x_i I_i - \sum x_i \ln \frac{V}{x_i v_i^0} \quad (A3.26b)$$

Nesta equação, que equivale à *Equação 1* do artigo original, v_i^0 é o volume molar do componente i puro à temperatura da mistura e a uma pressão P_i^0 qualquer.

Rearranjando-se a Equação A3.36, obtém-se:

$$\frac{\Delta A}{RT} = \frac{G}{RT} - \sum x_i \frac{G_i^0}{RT} - \left\{\frac{PV}{RT} - \frac{1}{RT}\sum x_i (P_i^0 v_i^0)\right\} \quad (A3.36b)$$

Da definição de fator de compressibilidade e de propriedade de mistura, pode-se transformar este novo formato da Equação A3.36 na Equação A3.6, que é reescrita aqui e equivale à *Equação 3* do artigo original.

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta A}{RT} + Z - \sum x_i Z_i^0 \quad (A3.6b)$$

Usando-se a definição de solução ideal como:

$$f_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (A3.52)$$

onde f_i^0 é a fugacidade do componente i puro a pressão P_i^0 e temperatura da mistura, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^{id}}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln f_i^{0}}{\partial P}\right)_{T,x} \qquad (A3.53)$$

Reescrevendo-se a Equação A3.42 para a solução ideal e substituindo-se as Equações A3.52 e A3.53, obtém-se:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta A^{id}}{RT} = &\sum x_i \ln x_i + \sum x_i \ln f_i^0 - \sum x_i \ln f_i^{0*} + \frac{1}{RT}\sum x_i (G_i^{0*} - G_i^0) - \\ &P\sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^{id}}{\partial P}\right)_{T,x} + P\sum x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^{0*}}{\partial P}\right)_{T,x} \\ &-\frac{P}{RT}\sum x_i \frac{\partial}{\partial P}(G_i^{0*} - G_i^0)_{T,x} - \frac{P}{RT}\sum x_i v_i^0 + \frac{1}{RT}\sum x_i P_i^0 v_i^0 \qquad (A3.54)\end{aligned}$$

Substituindo-se as Equações A3.44 e A3.45, a Equação A3.54 reduz-se a:

$$\frac{\Delta A^{id}}{RT} = \sum x_i \ln x_i \qquad (A3.55)$$

As variações das energias livres em excesso no processo de mistura são:

$$\Delta A^E = \Delta A - \Delta A^{id} \qquad (A3.56)$$

$$\Delta G^E = \Delta G - \Delta G^{id} \qquad (A3.57)$$

Substituindo-se as Equações A3.26 e A3.55 na Equação A3.56, obtém-se a Equação A3.30, que equivale à *Equação 4* do artigo original e é aqui reescrita:

$$\frac{\Delta A^E}{RT} = I - \sum x_i I_i - \sum x_i \ln \frac{V}{v_i^0} \qquad (A3.30b)$$

Sabe-se que $\Delta G = G - \sum x_i G_i^0$ e $G = \sum x_i \bar{G}_i$. Logo:

$$\Delta G = \sum x_i (\bar{G}_i - G_i^0) \qquad (A3.58)$$

Substituindo a Equação A3.41 na Equação A3.58, obtém-se:

$$\Delta G = \sum x_i \left(RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^{0*}} \right) + G_i^{0*} - G_i^0 \right) \quad (A3.59)$$

Substituindo as Equações A3.44 e A3.52 na Equação A3.59 e reescrevendo-a para solução ideal, obtém-se:

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum x_i \ln x_i \quad (A3.60)$$

E substituindo as Equações A3.6, A3.26, A3.30 e A3.60 na Equação A3.57, recupera-se a Equação A3.33, que equivale à *Equação 5* do artigo original e é aqui reescrita.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta A^E}{RT} + Z - \sum x_i Z_i^0 \quad (A3.33b)$$

Desse modo, chega-se ao mesmo resultado obtido para o caso anterior, a menos da escolha do estado padrão, que pode ser a pressão de mistura ou pressões variadas para cada componente puro. Os modelos de G^E estão, portanto, ligados à escolha do estado padrão e, na maioria das vezes, envolvem algum tipo de extrapolação da informação dos componentes puros em estados hipotéticos. O estado padrão adotado por Heidemann e Kokal é o limite de pressão tendendo a zero, como proposto por Mollerup (1986).

Resta agora aplicar as equações deduzidas na equação de estado cúbica. Em geral, para uma EdE cúbica do tipo:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + c_1 b)(V + c_2 b)} \quad (A3.61)$$

existe raiz real para o volume a $P = 0$ se:

$$\frac{a}{bRT} \geq (c_1 + c_2 + 2) + 2\sqrt{(c_1 + 1)(c_2 + 1)} \quad (A3.62)$$

Isso pode ser mostrado da seguinte forma:

- Multiplique a Equação A3.61 por V e rearrange para obter:

$$RT(1 + c_1\xi\ )(V + c_2\ b) - a(1 - \xi) = 0 \quad (A3.63)$$

- Nesse caso, a razão $\xi = b/V$ pode ser calculada pela equação:

$$\xi = \frac{\left(-D_1 + \sqrt{D_1^2 - 4D_2}\right)}{2D_2} \quad (A3.64)$$

$$D_1 = (c_1 + c_2) - \frac{a}{bRT} \quad (A3.65)$$

$$D_2 = (c_1c_2) + \frac{a}{bRT} \quad (A3.66)$$

- Divida a Equação A3.63 por RTV:

$$(1 + c_1\xi\ )(1 + c_2\xi) - \left(\frac{a}{RTV}\right)(1 - \xi) = 0 \quad (A3.67)$$

- Definindo $\alpha = a/bRT$ e rearranjando a Equação A3.67:

$$(c_1c_2 + \alpha)\xi^2 + (c_1 + c_2 - \alpha)\xi + 1\ = 0 \quad (A3.68)$$

- Resolvendo para ξ:

$$\xi = \frac{[-D_1 \pm \sqrt{(D_1^2 - 4D_2)}]}{2D_2} \quad (A3.69)$$

- Logo, a equação cúbica tem solução real apenas se $D_1^2 - 4D_2 \geq 0$. Substituindo nesta expressão a definição de D_1 e D_2 e rearranjando, obtém-se:

$$\alpha^2 - 2(c_1 + c_2 + 2)\alpha + c_1^2 + c_2^2 \geq 0 \quad (A3.70)$$

- Resolvendo para α, recupera-se a Inequação A3.62, como queria-se demonstrar.

A Tabela A3.1 mostra os valores de c_1 e c_2 correspondentes as EdEs cúbicas de van der Waals, Redlich-Kwong e Peng-Robinson. As soluções em $P = 0$ são possíveis para substâncias puras em temperaturas reduzidas menores que 0,85.

Tabela A3.1. Valores paras as constantes c_1 e c_2 na Equação 62.

	vdW	RK	PR
c_1	0	1	$1+\sqrt{2}$
c_2	0	0	$1-\sqrt{2}$

Multiplicando a Equação A3.61 por V/RT e rearranjando, chega-se à Equação A3.71, que corresponde à *Equação 14* do artigo original.

$$h(\xi) = \frac{1}{1-\xi} - \frac{\alpha\xi}{(1+c_1\xi)(1+c_2\xi)} = 0 \quad (A3.71)$$

Em temperaturas próximas ou acima do ponto crítico do componente puro, a Inequação A3.62 não será satisfeita para que se possa calcular ξ_i pela Equação A3.64. Nesse caso, os autores propõem o seguinte:

- se α_i for maior que um dado limite (α_{lim}), o estado padrão será $P = 0$, onde α_{lim} satisfaz a Inequação A3.62 com tolerância de 15 %.

- se α_i for menor que α_{lim}, usa-se uma extrapolação para ξ_i do tipo:

$$\xi_i = 1 + \beta{\alpha_i}^2 + \delta{\alpha_i}^3 \quad (A3.72)$$

A pressão do estado padrão da mistura é escolhida de forma que, no processo de mistura:

$$Z - \sum x_i Z_i = 0 \quad (A3.73)$$

ou

$$h(\xi) = \sum x_i h_i(\xi_i) \quad (A3.74)$$

A Equação A3.72 faz com que v_i se aproxime de b_i no estado padrão para altas temperaturas. Isso é, na prática, o mesmo que adotar o estado padrão de Huron-Vidal para as substâncias puras, ou seja, v_i é calculado a $P \to \infty$.

Os coeficientes β e δ são obtidos de modo que ξ_i e $d\xi_i/d\alpha_i$ sejam iguais nas Equações A3.63 e A3.72, o que resulta em um sistema algébrico com duas equações e duas incógnitas. Os resultados para as três equações de estado são mostrados na Tabela A3.2.

Tabela A3.2. Valores calculados para os coeficientes da Equação A3.72.

	α_{lim}	β	δ
vdW	4,60	-0,07373	0,012747
RK	$3{,}45 + 2{,}3\sqrt{2}$	-0,0414	0,004861
PR	$4{,}60 + 2{,}3\sqrt{2}$	-0,03008	0,003042

Se a Equação A3.73 é verdadeira, então $\Delta G^E = \Delta A^E$ e a equação pode ser reescrita como $PV = \sum x_i P_i^0 v_i^0$. Se $P = 0$, todos os P_i^0 são iguais a zero e a Equação A3.73 é satisfeita trivialmente. Se ΔG^E e ΔA^E são idênticos, pode-se obter da Equação A3.30 que:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta A^E}{RT} = I - \sum x_i I_i - \sum x_i \ln\left(\frac{V}{v_i^0}\right) \quad (A3.75)$$

$$I = \int_V^\infty \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{V}\right) dV \quad (A3.76)$$

$$I_i = \int_V^\infty \left(\frac{P_i}{RT} - \frac{1}{v_i}\right) dv_i \quad (A3.77)$$

Substituindo a definição $P/RT = h(\xi)/V$ nas Equações A3.76 e A3.77, obtém-se:

$$I = \int_V^{\infty} \left(\frac{1}{[(1-\xi)V]} - \frac{\alpha\xi}{[V(1+c_1\xi)(1+c_2\xi)]} - \frac{1}{V} \right) dV \quad (A3.78)$$

$$I_i = \int_V^{\infty} \left(\frac{1}{[(1-\xi_i)v_i]} - \frac{\alpha_i\xi_i}{[v_i(1+c_1\xi_i)(1+c_2\xi_i)]} - \frac{1}{v_i} \right) dv_i \quad (A3.79)$$

Ou, em termos de ξ e ξ_i:

$$I = -\int_{\xi}^{0} \frac{d\xi}{(1-\xi)} + \int_{\xi}^{0} \frac{\alpha d\xi}{(1+c_1\xi)(1+c_2\xi)} \quad (A3.80)$$

$$I = -\ln(1-\xi) - \frac{\alpha}{c_2 - c_1} \ln\left[\frac{1+c_2\xi}{1+c_1\xi}\right] \quad (A3.81)$$

$$I_i = -\int_{\xi_i}^{0} \frac{d\xi_i}{(1-\xi_i)} + \int_{\xi_i}^{0} \frac{\alpha_i d\xi_i}{(1+c_1\xi_i)(1+c_2\xi_i)} \quad (A3.82)$$

$$I_i = -\ln(1-\xi_i) - \frac{\alpha_i}{c_2 - c_1} \ln\left[\frac{1+c_2\xi_i}{1+c_1\xi_i}\right] \quad (A3.83)$$

Substituindo as Equações A3.81 e A3.83 na Equação A3.75, obtém-se:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = -\ln\left(\frac{1-\xi}{\xi}\right) + \sum x_i \ln\left(\frac{1-\xi_i}{\xi_i}\right) - \alpha\xi g + \sum \alpha_i\xi_i g_i - \sum x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) \quad (A3.84)$$

onde:

$$g(\xi) = \frac{1}{\xi}\left(\frac{1}{c_2 - c_1}\right) \ln\left(\frac{1+c_2\xi}{1+c_1\xi}\right) \quad (A3.85)$$

As equações A3.84 e A3.85 correspondem às *Equações 18 e 19* do artigo original. Com as Equações A3.74 e A3.84 e um modelo de G^E, pode-se obter ξ e α para uma dada temperatura e composição da seguinte forma:

- com as Equações A3.71 e A3.74, obtém-se:

$$\frac{1-\xi}{\xi} - \frac{\alpha\xi}{(1+c_1\xi)(1+c_2\xi)} = \sum x_i h_i \quad (A3.86)$$

$$\alpha = \left[\frac{1-\xi}{\xi} - \sum x_i h_i\right]\frac{(1+c_1\xi)(1+c_2\xi)}{\xi} \quad (A3.87)$$

- substituindo a Equação A3.87 na Equação A3.84, obtém-se:

$$F(\xi) = (1+c_1\xi)(1+c_2\xi)g\left[\frac{1-\xi}{\xi} - \sum x_i h_i\right] + \ln\left[\frac{1-\xi}{\xi}\right] = S \quad (A3.88)$$

onde:

$$S = -\frac{\Delta G^E}{RT} + \sum x_i\left\{\alpha_i\xi_i g_i + \ln\left[\frac{1-\xi_i}{\xi_i}\right] + \ln\left(\frac{b_i}{b}\right)\right\} \quad (A3.89)$$

Conhecendo-se $\Delta G^E/RT$ e b, obtém-se S. Então pode-se achar ξ e depois α. A expressão para $F(\xi)$ na Equação A3.88 tende para infinito quando ξ aproxima-se de zero ou um. O limite mínimo para F depende da equação de estado, pois F depende de c_1 e c_2. Quando $\sum x_i h_i = 0$, que é o que ocorre quando todas as pressões P_i^0 são iguais a zero, o limite mínimo assume os valores mostrados na Tabela A3.3.

Tabela A3.3. Ponto de mínimo para a função $F(\xi)$ quando $\sum x_i h_i = 0$.

	ξ_{min}	F_{min}
vdW	0,500	2,0000
RK	$\sqrt{2}-1$	2,3666
PR	$\sqrt{2}-1$	2,4744

Se $S < F_{min}$, não há raízes onde $S = F$. Se $S > F_{min}$, há duas raízes onde $S = F$. A raiz relativa ao volume molar da fase líquida corresponde àquela que estiver entre ξ_{min} e 1.

Para a situação em que os estados padrões das substâncias puras difiram de zero, i.e. $\alpha_i < \alpha_{lim}$, o que ocorre para temperaturas elevadas, ξ_{min} e F_{min} são funções de $\sum x_i h_i$, de acordo com a Tabela A3.4.

Tabela A3.4. Ponto de mínimo para a função $F(\xi)$ quando $\sum x_i h_i \neq 0$.

	ξ_{min}	F_{min}
vdW	0,500	$2{,}0000 - \sum x_i h_i$
RK	$0{,}414 - 0{,}023 \sum x_i h_i$	$2{,}3666 - 1{,}25 \sum x_i h_i$
PR	$0{,}414 - 0{,}015 \sum x_i h_i$	$2{,}4744 - 1{,}25 \sum x_i h_i$

O coeficiente de fugacidade para o componente i pode, então, ser calculado pela Equação A3.90.

$$\ln \phi_i = \ln\left(\frac{V}{V-b}\right) + \frac{b_i}{V-b} - \frac{\alpha b_i V}{(1+c_1 b)(1+c_2 b)} - \ln\left(\frac{PV}{RT}\right) - \left(\frac{b}{V}\right) g \left[\frac{\partial n\alpha}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \quad (A3.90)$$

A derivada presente no último termo da Equação A3.90 deve ser resolvida implicitamente para as funções usadas no cômputo de ξ e α, como mostrado anteriormente.

APÊNDICE A4: PARÂMETROS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS

Tabela A4. Parâmetros de interação binária e adicionais para os sistemas do Capítulo 4.

	PR		HK				LCVM					WS				
Sistema	δ_{ij}	ψ_{ij}	A_{ij}^0 (1,2)	A_{ij}^T (1,2)	A_{ij}^0 (2,1)	A_{ij}^T (2,1)	λ	A_{ij}^0 (1,2)	A_{ij}^T (1,2)	A_{ij}^0 (2,1)	A_{ij}^T (2,1)	K_{ij}	A_{ij}^0 (1,2)	A_{ij}^T (1,2)	A_{ij}^0 (2,1)	A_{ij}^T (2,1)
Benzeno (1) - Tolueno (2)	0,00039	-0,13694	488,13	-3,99	-342,44	2,62	0,12930	-115,07	6,05	-63,61	-2,15	-0,34444	157,86	1,14	-150,44	1,24
Heptano (1) - Etil-Benzeno (2)	0,00732	0,00909	55,21	-	-26,07	-	0,42021	53,72	-	-25,25	-	-0,11850	117,67	-	-47,74	-
Acetaldeído (1) - Metil-Acetato (2)	-0,00515	-0,09927	-117,78	-0,32	150,04	0,13	0,04328	-90,51	-5,35	103,11	9,14	-0,31226	158,05	-4,76	-19,98	4,63
Dietil-Éter (1) - Acetona (2)	0,02810	0,09270	192,21	-	-77,41	-	0,88616	210,96	-	-78,57	-	-0,46939	298,79	-	10,37	-
Água (1) - Metanol (2)	-0,07376	-0,00020	674,96	-9,12	-489,81	7,16	1,00000	612,61	-6,96	-406,91	6,58	0,43098	538,06	-10,96	-633,15	8,96
Etanol (1) - Água (2)	-0,08738	0,02705	-117,39	-	313,34	-	1,00000	44,33	-	399,96	-	-0,19575	191,82	-	423,02	-
Benzeno (1) - Acetona (2)	0,02208	0,08731	367,04	-5,55	-288,37	4,97	1,00000	143,99	-0,82	-154,80	2,43	-0,47168	-402,74	12,38	554,76	-9,92
Decano (1) - Acetona (2)	0,07978	-0,06637	52,77	-	152,31	-	0,97974	78,54	-	207,30	-	0,64966	331,63	-	-147,94	-
Dietil-Éter (1) - Triclorometano (2)	-0,08308	-0,12454	488,95	-2,84	-318,18	0,05	1,00000	570,09	-3,66	-354,53	0,23	0,29263	-309,65	11,46	48,66	-9,95
Acetona (1) - Metanol (2)	0,00437	0,00713	227,53	-	-51,26	-	1,00000	254,82	-	-22,85	-	-1,40578	776,92	-	544,46	-
Triclorometano (1) - Etanol (2)	0,02736	0,25460	-630,08	35,03	47,96	-6,59	0,04888	-1310,19	55,52	26,34	-6,37	-1,42002	388,01	30,19	198,38	1,31
Etanol (1) - 1-Propanol (2)	-0,01432	-0,22177	-68,71	-	72,35	-	1,00000	141,70	-	-121,27	-	0,43700	-606,97	-	1374,21	-
Cicloexano (1) - 1-Propanol (2)	0,10141	0,19921	-10,24	8,82	-10,28	-1,88	0,00000	1035,33	-11,97	-387,09	5,57	-0,11340	93,92	9,63	-3,24	-0,87
Metanol (1) - Cicloexano (2)	0,07234	-0,00074	30,03	-	702,42	-	0,66606	79,00	-	776,02	-	0,28635	39,78	-	914,49	-
Ác. Fórmico (1) - Ác. Acético (2)	-0,01440	-0,39170	693,18	-12,44	-723,71	19,52	1,00000	622,93	-11,81	567,20	6,60	0,09948	604,83	-12,10	1229,35	2,63
Tetraclorometano (1) - Ác. Acético (2)	0,06723	-0,34933	337,26	-	-60,54	-	1,00000	369,73	-	-56,90	-	-0,42465	504,27	-	22,81	-
Octano (1) - Metanol (2)	0,04135	-0,06022	641,79	-1,54	-1393,66	36,60	0,80377	557,43	4,79	-996,13	29,14	0,37050	1015,23	-1,72	-1062,22	28,95
Cicloexano (1) - Etanol (2)	0,06645	0,10166	452,04	-	-31,71	-	1,00000	520,91	-	-4,02	-	-1,08785	1087,48	-	301,92	-

APÊNDICE A5: PARÂMETROS PARA OS SISTEMAS CONTENDO ELETRÓLITOS FORTES

Tabela A5.1. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura HK, sem termo DH.

A_{ij}^{0}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	359.82	89.48	40.16	-805.19	-538.12	-1594.05	-658.00	0.00	416.05	-50780.70	884.16	1027.59
MetOH	-291.14	0.00	0.00	156.86	3500.00	0.00	654.03	-756.52	0.00	-43.58	0.00	1051.10	9981.54
EtOH	27.88	0.00	0.00	250.26	-449.23	0.64	351.51	-408.74	0.00	-2026.14	-54397.54	-1523.76	246.41
Na^+	-344.50	3696.97	1418.96	0.00	0.00	0.00	0.00	-710.51	0.00	-192.05	-6693.51	99261.80	-26.53
K^+	-167.17	3500.00	4888.04	0.00	0.00	0.00	0.00	94772.13	0.00	4580.13	-11371.63	0.00	-6147.94
Li^+	-700.42	0.00	-476.83	0.00	0.00	0.00	0.00	995.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-943.95	-707.69	5882.89	0.00	0.00	0.00	0.00	1200.00	0.00	0.00	0.00	1663.49	0.00
Cl^-	737.39	2000.00	-62.84	50690.04	-19986.69	7614.86	-1657.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	86083.44	0.00	-20411.91	-4860.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	1060.28	83061.57	77549.47	632.17	73708.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	4028.47	0.00	2711.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	1876.39	97.92	8920.17	-132.35	-1021.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	-1446.78	-820.58	205.27	-179.71	200.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

A_{ij}^{T}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	-3.88	1.63	-0.96	0.00	-15.45	13.81	9.47	0.00	-29.28	802.69	-1.09	-17.65
MetOH	3.87	0.00	0.00	-2.04	0.00	0.00	3.17	8.51	0.00	-26.20	0.00	0.00	0.00
EtOH	-1.09	0.00	0.00	-2.89	0.19	0.00	-9.45	4.04	0.00	8.80	866.71	35.45	-8.45
Na^+	0.00	4.69	27.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.77	100.00	0.00	7.14
K^+	-0.42	0.00	7.43	0.00	0.00	0.00	0.00	-1736.03	0.00	-100.00	82.43	13.49	100.00
Li^+	-1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-1.61	3.79	-1.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-30.13	0.00
Cl^-	-9.46	0.00	46.08	0.00	334.89	0.00	25.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	-1278.47	0.00	346.83	47.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	-14.64	0.00	-297.81	-10.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	-75.19	0.00	-53.73	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	9.62	0.00	-127.18	2.65	-0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	25.32	8.16	2.48	-1.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabela A5.2. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura HK, com termo DH.

A_{ij}^{0}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	359.82	89.48	86.89	3376.07	-591.16	16888.67	-1999.59	0.00	-2066.17	-42815.27	-431.29	-920.71
MetOH	-291.14	0.00	0.00	138.54	1952.86	0.00	-1080.74	-2138.85	0.00	-2001.02	0.00	537.15	1539.63
EtOH	27.88	0.00	0.00	222.40	3216.71	-0.52	16901.21	-1630.23	0.00	-3764.02	-45218.45	-1284.36	-290.61
Na^+	-303.09	2637.01	2333.95	0.00	0.00	0.00	0.00	-1998.31	-1995.76	529.08	-1444.36	2002.73	-12842.26
K^+	-228.61	249.34	-16025.15	0.00	0.00	0.00	0.00	-3299.81	0.00	-87.70	98504.73	5526.45	-893.05
Li^+	-753.67	0.00	-589.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-982.57	-699.22	601.28	0.00	0.00	0.00	0.00	-1539.53	0.00	0.00	0.00	3050.19	0.00
Cl^-	420.33	22565.23	-161.15	205.97	68.52	5568.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	22113.38	0.00	-21357.15	-2000.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	940.30	271.53	2524.66	-32.18	9959.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	-49.97	0.00	1791.69	9177.36	12001.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	2739.96	-45.73	-319.31	-445.63	2684.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	6196.94	248.71	2366.45	1001.32	-1322.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

A_{ij}^{T}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	-3.88	1.63	-19.22	-67.56	-17.13	-409.06	-14.64	0.00	18.51	663.39	17.67	10.71
MetOH	3.87	0.00	0.00	-19.99	0.00	0.00	19.97	-15.45	0.00	15.94	0.00	0.00	-19.98
EtOH	-1.09	0.00	0.00	-19.19	-62.37	0.00	-409.62	-20.00	0.00	42.39	708.46	30.94	-2.39
Na^+	0.51	24.61	28.77	0.00	0.00	0.00	0.00	-20.05	19.94	-4.35	20.00	20.03	288.39
K^+	-0.02	0.00	310.43	0.00	0.00	0.00	0.00	-5.08	0.00	-13.98	0.00	0.00	20.00
Li^+	-0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-1.65	-1.53	-18.28	0.00	0.00	0.00	0.00	20.00	0.00	0.00	0.00	-46.45	0.00
Cl^-	-1.50	0.00	20.00	-16.02	-20.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	-337.89	0.00	365.65	-18.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	-9.78	-2.78	-28.12	-4.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	-3.23	0.00	-36.87	0.00	-224.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	14.62	0.00	9.36	-11.40	-61.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	-73.07	-5.08	-26.34	-31.59	20.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabela A5.3. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura LCVM, com termo DH.

A_{ij}^{0}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	637.80	115.73	-1951.34	4113.38	-592.75	31683.90	-1984.83	8922.19	33.90	-14952.23	-518.00	-97.56
MetOH	-448.02	0.00	0.00	-1218.04	2600.00	0.00	1998.93	-2000.00	0.00	136.10	0.00	1999.83	1428.00
EtOH	27.67	0.00	0.00	-1671.82	3876.15	0.46	-7266.20	-1602.87	3387.59	-2030.12	-13665.50	-593.46	649.28
Na^+	-231.40	3269.72	2542.07	0.00	0.00	0.00	0.00	-2313.14	11466.16	-551.90	0.00	-941.74	-20109.34
K^+	-173.83	1800.00	-74542.71	0.00	0.00	0.00	0.00	-5686.26	0.00	122.66	0.00	4429.38	-109.86
Li^+	-697.55	0.00	-558.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-999.81	-875.84	-78.74	0.00	0.00	0.00	0.00	1501.68	0.00	0.00	0.00	-3220.80	0.00
Cl^-	25.71	487.12	-153.17	-1189.92	-1143.72	1585.00	26494.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	1087.97	0.00	-3146.28	-6705.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	707.88	563.17	2059.29	1618.07	4177.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	973.36	0.00	496.72	0.00	2805.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	1725.97	-144.85	-883.63	-2000.15	3384.49	0.00	86911.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	3664.79	-336.16	3108.18	-432.30	-22421.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

A_{ij}^{T}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	-8.31	1.41	6.09	-82.95	-20.13	-386.82	-15.76	-142.04	-19.98	-30.50	20.00	-3.67
MetOH	6.55	0.00	0.00	-2.54	0.00	0.00	5.13	-16.17	0.00	-22.13	0.00	0.00	-20.00
EtOH	-0.65	0.00	0.00	5.68	-75.30	0.00	146.18	-20.19	-68.55	11.05	-46.60	20.00	-19.38
Na^+	-0.48	161.61	29.22	0.00	0.00	0.00	0.00	-17.54	-190.05	20.00	0.00	20.01	429.55
K^+	-1.08	0.00	1414.46	0.00	0.00	0.00	0.00	22.22	0.00	-20.07	0.00	0.00	-1.17
Li^+	-1.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-2.73	0.32	-10.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	58.74	0.00
Cl^-	5.22	-0.44	20.00	10.88	5.79	0.00	-460.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	-31.51	0.00	46.46	49.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	-3.14	-4.19	-20.66	-19.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	-20.52	0.00	-16.46	20.00	-61.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	21.81	0.00	20.00	13.51	-76.67	0.00	-1470.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	-6.23	3.79	-4.09	-14.58	399.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabela A5.4. Parâmetros de interação binária do UNIQUAC, regra de mistura WS, com termo DH.

A_{ij}^{0}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	-36.08	125.12	113.09	-4386.85	3982.10	-3567.96	-704.98	2000.00	-441.22	2307.30	242.95	89.34
MetOH	-121.12	0.00	0.00	177.94	987.08	0.00	-1369.05	-951.04	0.00	-323.34	0.00	2013.92	5365.03
EtOH	53.86	0.00	0.00	422.11	-4166.96	68.72	-3570.86	-908.94	-225.74	-2373.18	34.81	-621.64	615.32
Na^+	-341.41	2353.28	3561.48	0.00	0.00	0.00	0.00	1964.64	29869.14	2022.88	10680.98	761.94	-36390.03
K^+	-413.35	2699.00	-62793.35	0.00	0.00	0.00	0.00	2078.66	0.00	-427.37	34235.44	-2569.14	-1404.39
Li^+	-755.96	0.00	581.21	0.00	0.00	0.00	0.00	877.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-985.86	-860.12	318.17	0.00	0.00	0.00	0.00	-109.29	0.00	0.00	0.00	5233.88	0.00
Cl^-	-53.57	970.31	1091.59	-236.89	16396.82	-1.11	271.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	183.23	0.00	-2000.00	-7184.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	1262.15	50.21	-3415.55	-34.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	-185.38	0.00	501.43	32374.76	-6809.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	2613.18	-149.61	2.46	-405.36	-5037.82	0.00	27673.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	-95.22	1262.41	1694.34	-1984.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

A_{ij}^{T}													
	H_2O	MetOH	EtOH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{+2}	Cl^-	F^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
H_2O	0.00	1.82	0.91	-19.80	34.52	57.11	10.45	-36.04	19.62	-9.09	15.42	14.83	-8.85
MetOH	-0.87	0.00	0.00	-21.76	0.00	0.00	-27.08	20.00	0.00	-13.17	0.00	0.00	-82.63
EtOH	-0.50	0.00	0.00	-16.79	39.23	0.00	19.14	-30.27	20.00	20.68	7.48	19.96	-20.00
Na^+	0.09	-24.34	170.94	0.00	0.00	0.00	0.00	19.97	-472.67	105.88	-169.70	21.21	744.54
K^+	2.98	0.00	1193.07	0.00	0.00	0.00	0.00	-202.43	0.00	-5.79	-634.85	53.14	20.00
Li^+	-3.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca^{+2}	-2.72	0.53	-6.17	0.00	0.00	0.00	0.00	4.14	0.00	0.00	0.00	-83.41	0.00
Cl^-	24.67	-14.04	75.73	-20.00	-193.04	1.07	28.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F^-	-20.00	0.00	19.29	56.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Br^-	-15.15	20.00	76.30	-7.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I^-	-6.07	0.00	-20.03	-519.75	79.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NO_3^-	0.96	0.00	11.61	-9.85	42.25	0.00	-411.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH_3COO^-	15.93	-19.72	-0.08	19.95	3.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00