

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

**EQUAÇÕES DE ESTADO PARA COMPOSTOS AUTO-ASSOCIATIVOS:
MODIFICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE REDLICH-KWONG-SOAVE POR MEIO
DA ABORDAGEM QUÍMICA**

PEDRO DE ALCÂNTARA PESSÔA FILHO

ORIENTADOR: PROF. DR. RAHOMA SADEG MOHAMED

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Março de 1998

981497

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	Unicamp
	P439e
V.º	
TELEF. BC	33788
PREÇO	395,98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/05/98
N.º CPD	

CM-00111153-1

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

P439e

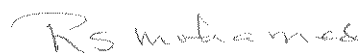
Pessoa Filho, Pedro de Alcântara

Equações de estado para compostos auto-associativos: modificação da equação de Redlich-Kwong-Soave por meio da abordagem química. / Pedro de Alcântara Pessoa Filho.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

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

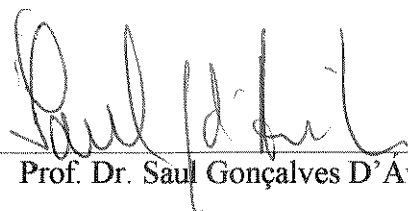
1. Termodinâmica. 2. Equações de estado. 3. Equilíbrio líquido-vapor. 4. Ligação de hidrogênio. I. Mohamed, Rahoma Sadeg. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 13 de março de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

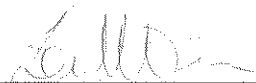


Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

Orientador




Prof. Dr. Saul Gonçalves D'Ávila



Prof. Dr. Luiz Roberto Terron

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Pedro de Alcântara Pessoa Filho e aprovada pela Comissão Julgadora em 13 / 03 / 1998.



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

Orientador

Aos meus pais, Pedro de Alcântara e Maria José,
e à minha irmã, Maria Betânia,
dedico este trabalho.

“Nada mais importante para chamar a atenção sobre uma verdade do que exagerá-la. Mas também, nada mais perigoso, porque um dia vem a reação indispensável e a relega injustamente para a categoria do erro, até que se efetue a operação difícil de chegar a um ponto de vista objetivo, sem desfigurá-la de um lado nem de outro.”

Antônio Cândido

Agradecimentos

Nenhum trabalho dessa monta é, obviamente, fruto exclusivo do trabalho de seu autor. Lembrando-me disso, não me poderia furtar a agradecer aqui a colaboração de todos os meus professores, pertencentes ou não ao Departamento de Termofluidodinâmica, no paulatino construir do arcabouço científico subjacente a esta dissertação; tampouco poderia esquecer-me do apoio de todos os meus parentes e amigos, que tiveram comigo imerecida benevolência, suportando um temperamento oscilante ao sabor da evolução deste trabalho. Agradecimento especial, entretanto, cabe aqui ao meu orientador, o professor Rahoma Sadeg Mohamed: muito mais do que a qualquer outra pessoa, a ele deve esta dissertação o ter sido escrita.

Resumo

Neste trabalho é apresentada uma modificação da equação de Soave, feita de modo a levar em conta o efeito da auto-associação que ocorre por meio de ligações de hidrogênio; tal modificação é feita considerando-se que o composto auto-associativo seja uma mistura de agregados em equilíbrio químico. O critério de equilíbrio de fases foi estabelecido como a igualdade da fugacidade do monômero em todas as fases coexistentes, não requerendo a obtenção de potenciais, ou fugacidades, que já não houvessem sido obtidos na resolução do equilíbrio químico.

O modelo foi aplicado a álcoois puros, utilizando-se dados de hidrocarbonetos para aproximar os do homomorfo e obtendo-se as constantes de equilíbrio por meio do ajuste de dados de pressão de saturação. Os resultados obtidos mostraram uma melhora no cálculo da pressão de saturação, especialmente a baixas temperaturas, de 14 alcanóis e do fenol. O tratamento foi posteriormente estendido a misturas binárias que contenham um álcool e um composto inerte, e utilizado no ajuste de dados de pressão de bolha de 46 sistemas binários álcool / hidrocarboneto, totalizando 133 isotermas. A aplicação do modelo mostrou uma melhora em todos os aspectos, diminuindo sensivelmente os desvios no cálculo do ponto de bolha e composição da fase vapor saturada e correlacionando corretamente os azeótropos presentes.

O desenvolvimento de um modelo para compostos que se dimerizam foi feito alterando-se minimamente as hipóteses que fundamentavam o desenvolvimento para álcoois. Dados de pressão de saturação foram bem ajustados, obtendo-se valores coerentes para a entalpia de associação, e houve um acréscimo considerável na qualidade da correlação dos 8 sistemas binários estudados (totalizando 19 isotermas) pela incorporação do efeito da associação, embora ainda haja uma clara possibilidade de melhora.

Palavras-chave: termodinâmica, equações de estado, equilíbrio líquido-vapor, ligação de hidrogênio.

Abstract

In this work, a modification of the Soave equation of state that accounts for self-association occurring through hydrogen bonding is presented. The modified equation considers the self-associating fluid as a mixture of linear clusters in chemical equilibrium. The phase equilibrium criterion used was the equality of monomer fugacities in all coexisting phases. No other expressions for the chemical potential or fugacity coefficients of multimers are required in these calculations.

Using hydrocarbons as homomorphs, the model was successfully applied to pure alcohols. Equilibrium constants were obtained through fitting vapor pressure data. Results obtained revealed significant improvements in calculated vapor pressures, particularly at low temperatures, of 14 alkanols and phenol. The model was subsequently extended to mixtures composed of a self-associating compound and inert ones, and used to correlate Pxy envelops of 46 alcohol / hydrocarbon binary systems at 133 temperatures. Bubble point pressures and vapor phase compositions obtained by the model were found in excellent quantitative agreement with experimental data. Excellent qualitative and quantitative description of azeotropic systems was also obtained.

For systems where only dimerization occurs, a new model was developed and applied to two pure carboxylic acids and binary systems composed of those acids and inert components. The model was able to correlate pure component vapor pressures as well as bubble points for 8 binary systems at 19 temperatures fairly well. The predictions, however, were not as accurate as those obtained in infinite linear association systems.

Keywords: thermodynamics, equations of state, liquid-vapor equilibrium, hydrogen bonding.

Sumário

<i>Resumo</i>	ii
<i>Abstract</i>	iii
<i>Sumário</i>	iv
<i>Lista de Figuras</i>	vi
<i>Lista de Tabelas</i>	x
<i>1. Introdução</i>	1
<i>2. Revisão Bibliográfica</i>	4
2.1. Conceitos preliminares	4
2.2. Primeiros estudos	6
2.3. Equações de estado	8
2.4. A teoria da perturbação de Wertheim	17
2.5. Outras abordagens	18
<i>3. Modelo de associação linear infinita I (substâncias puras)</i>	20
3.1. Lemas fundamentais sobre a abordagem química	20
3.2. Expressão da pressão	23
3.3. Resolução do equilíbrio de fases	31
3.4. Resultados	36
3.5. Conclusões	50
<i>4. Modelo de associação linear infinita II (mistura com compostos inertes)</i>	51
4.1. Conceitos preliminares	51
4.2. Expressão da pressão	52

4.3. Resolução do equilíbrio de fases	58
4.4. Resultados	61
4.5. Conclusões	101
<i>5. Modelo monômero-dímero</i>	102
5.1. Substâncias puras	102
5.2. Misturas com compostos inertes	106
5.3. Resultados	110
5.4. Conclusões	122
<i>6. Excurso: extensões da abordagem química</i>	124
6.1. Sistemas aquosos	124
6.2. Sistemas com associação cruzada	132
<i>Apêndice A: A equação de Soave</i>	135
<i>Apêndice B: Desvios no cálculo do ponto de bolha</i>	136
<i>Nomenclatura</i>	151
<i>Referências Bibliográficas</i>	155

Lista de Figuras

Figura 3.4-1	Pressão de saturação do etanol.	45
Figura 3.4-2	Volume molar macroscópico da fase líquida saturada do etanol.	46
Figura 3.4-3	Pressão em função do volume molar macroscópico para o etanol a 400K.	47
Figura 3.4-4	Fração molar efetiva do monômero para o etanol.	48
Figura 3.4-5	Fração molar efetiva do monômero em função da temperatura reduzida.	49
Figura 4.4-1	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / butano a 323,15K.	64
Figura 4.4-2	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / pentano a 422,6K.	65
Figura 4.4-3	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / hexano a 333,15K.	65
Figura 4.4-4	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / ciclo-hexano a 328,15K.	66
Figura 4.4-5	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / metil-ciclo-hexano a 333,15K.	66
Figura 4.4-6	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / benzeno a 373,15K.	67
Figura 4.4-7	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / pentano a 293,15K.	68
Figura 4.4-8	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / hexano a 328,15K.	69
Figura 4.4-9	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / ciclo-hexano a 338,15K.	69
Figura 4.4-10	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / heptano a 333,15K.	70

Figura 4.4-11	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / metil-ciclohexano a 328,15K.	70
Figura 4.4-12	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / octano a 348,15K.	71
Figura 4.4-13	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / benzeno a 333,15K.	71
Figura 4.4-14	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / tolueno a 358,15K.	72
Figura 4.4-15	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / pentano a 293,15K, com correção do parâmetro atrativo do hidrocarboneto.	73
Figura 4.4-16	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / hexano a 323,15K.	74
Figura 4.4-17	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / ciclohexano a 338,15K.	75
Figura 4.4-18	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / heptano a 333,15K.	75
Figura 4.4-19	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / decano a 368,15K.	76
Figura 4.4-20	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / benzeno a 333,15K.	76
Figura 4.4-21	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / hexano a 328,21K.	78
Figura 4.4-22	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / ciclohexano a 333,15K.	78
Figura 4.4-23	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / heptano a 331,15K.	79
Figura 4.4-24	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / benzeno a 318,15K.	79
Figura 4.4-25	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / hexano a 328,21K, com correção do parâmetro atrativo do álcool para a equação RKS.	80

Figura 4.4-26	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-butanol / ciclo-hexano a 323,15K.	81
Figura 4.4-27	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-butanol / benzeno a 318,15K.	82
Figura 4.4-28	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-butanol / tolueno a 353,44K.	82
Figura 4.4-29	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-butanol / heptano a 338,15K.	84
Figura 4.4-30	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-butanol / benzeno a 318,15K.	84
Figura 4.4-31	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-butanol / tolueno a 353,44K.	85
Figura 4.4-32	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / ciclo-hexano a 298,15K.	86
Figura 4.4-33	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / heptano a 338,15K.	86
Figura 4.4-34	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / benzeno a 318,15K.	87
Figura 4.4-35	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / tolueno a 353,44K.	87
Figura 4.4-36	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-2-propanol / heptano a 338,15K.	88
Figura 4.4-37	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-2-propanol / benzeno a 343,15K.	89
Figura 4.4-38	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-2-propanol / tolueno a 353,44K.	89
Figura 4.4-39	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-pentanol / 3-metil-pentano a 298,15K.	90
Figura 4.4-40	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema fenol / octano a 383,15K.	91

Figura 4.4-41	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema fenol / decano a 393,15K.	92
Figura 4.4-42	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema fenol / benzeno a 353,15K.	92
Figura 4.4-43	q em função de \tilde{z}_A , na fase líquida saturada.	96
Figura 4.4-44	Fração molar em base livre de inertes do monômero.	97
Figura 4.4-45	Fração molar em base livre de inertes do monômero.	98
Figura 5.3-1	Pressão em função do inverso da temperatura, para o ácido acético.	113
Figura 5.3-2	Volume molar macroscópico da fase líquida saturada, para o ácido acético.	113
Figura 5.3-3	Fração molar efetiva do monômero na condição de saturação, para o ácido acético.	114
Figura 5.3-4	Pressão em função do volume molar macroscópico, para o ácido acético a 400K.	115
Figura 5.3-5	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / heptano a 313,15K.	116
Figura 5.3-6	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / benzeno a 323,15K.	117
Figura 5.3-7	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / tolueno a 373,15K.	117
Figura 5.3-8	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / etilbenzeno 333,15K.	118
Figura 5.3-9	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido propiônico / heptano a 323,15K.	118
Figura 5.3-10	Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido propiônico / benzeno a 313,15K.	119
Figura 5.3-11	Gráfico de q para o sistema ácido acético / benzeno.	122
Figura 6.1-1	Pressão de saturação para a água.	130
Figura 6.1-2	Volume molar da fase líquida saturada para a água.	131
Figura 6.1-3	Fração de moléculas livres.	132

Lista de Tabelas

Tabela 3.4-1	Propriedades dos álcoois.	39
Tabela 3.4-2	Propriedades dos homomorfos.	40
Tabela 3.4-3	Razão entre parâmetros da equação de estado.	41
Tabela 3.4-4	Entalpia e entropia de associação.	42
Tabela 3.4-5	Entalpia de associação. Dados de Hofman e Nagata (1986b).	43
Tabela 3.4-6	Média dos valores absolutos dos desvios relativos no cálculo de pressão de saturação e volume da fase líquida saturada.	44
Tabela 5.3-1	Propriedades dos homomorfos.	111
Tabela 5.3-2	Entalpia e entropia de associação.	111
Tabela 5.3-3	Média dos valores absolutos dos desvios relativos no cálculo de pressão de saturação e volume da fase líquida saturada.	112
Tabela 6.1-1	Valores ótimos dos parâmetros da equação modificada.	129
Tabela B-1	Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária: equação ARKS e modelo de associação linear infinita	136
Tabela B-2	Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária: equação ARKS e modelo monômero-dímero.	142
Tabela B-3	Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária em sistemas álcool / inerte: equação RKS.	143
Tabela B-4	Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária em sistemas ácido carboxílico / inerte: equação RKS.	149

1. Introdução

O conhecimento das propriedades físico-químicas e do comportamento de fases de substâncias e misturas é fundamental para o correto projeto e operação de processos industriais. Entretanto, a desejada disponibilidade de informações experimentais para todas as propriedades em todas as situações envolvidas em um processo é impraticável, seja pelo grande número de situações, substâncias e misturas possíveis, seja pelo custo elevado da obtenção dessas informações. Para preencher essa lacuna, são utilizados modelos que correlacionam dados experimentais ou, em sua ausência completa, métodos que os procuram predizer.

No estudo do comportamento volumétrico e de equilíbrio de fases, as equações de estado na forma $P=P(V,T)$ representam uma ferramenta poderosa e largamente empregada. Grande parte dessas equações é derivada da equação de van der Waals (1873), aliando à simplicidade da forma cúbica a possibilidade de representar, com um só conjunto de parâmetros, o comportamento tanto de líquidos quanto de gases. Sua utilização, entretanto, é restrita a sistemas formados por compostos apolares, pois a presença de compostos polares faz com que se prevejam desvios acentuados com respeito ao experimentalmente observável, situação que se agrava quando estão presentes compostos auto-associativos.

Compostos auto-associativos são aqueles cujas moléculas são capazes de se associar em agregados por meio de ligações (ou pontes) de hidrogênio, como a água, os álcoois e os ácidos carboxílicos. Neles, um átomo de hidrogênio ligado a um átomo fortemente eletronegativo (F, O, N) liga-se a outro átomo também eletronegativo (usualmente F, O ou N) de uma molécula vizinha por meio de uma ligação que, embora tenha entalpia (em módulo) menor que a de ligações covalentes (de 2 a 10 kcal/mol, contra 50-100 kcal/mol dessas últimas (Prausnitz, 1969)), forma agregados estáveis (Haughney, Ferrario e McDonald, 1987).

Um modo possível de modelar o comportamento desses compostos é simplesmente ignorar a existência de associação e acrescentar parâmetros ajustáveis a equações de estado (Kabadi e Danner, 1985; Robinson, Peng e Chung, 1985); outro, é incorporar à equação de estado (ou ao modelo de coeficientes de atividade) diretamente o efeito das ligações de hidrogênio, eventualmente reconhecendo na realização das

ligações de hidrogênio a formação de novas espécies independentes.

A utilização de equações de estado que lidem especificamente com o fenômeno da auto-associação apresenta, entretanto, grandes dificuldades além daquelas inerentes ao problema: não somente há discordâncias sérias entre os diversos pesquisadores, devido à presença (por vezes reconhecida pelos mesmos) de inconsistências termodinâmicas, como também quase nunca é apresentada toda a metodologia utilizada, e o que é óbvio na termodinâmica com que usualmente se trabalha nem sempre o é quando os agregados formados são tratados como novas espécies.

O objetivo do presente trabalho é contribuir para o estudo do equilíbrio de fases de compostos auto-associativos, puros ou em mistura com compostos inertes, modelando-os por meio da equação de estado de Redlich-Kwong (1949), modificada por Soave (1972) e Graboski e Daubert (1978), e tratando a ligação de hidrogênio como uma ligação química. O desenvolvimento será feito de maneira analítica, partindo de hipóteses fundamentais sobre as quais será inteiramente construído; o respeito a essas hipóteses e às expressões da termodinâmica clássica garantirá a coerência interna e a consistência do modelo. Espera-se que a incorporação do efeito da associação resulte em uma melhora no cálculo de equilíbrio de fases multicomponente.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, precedida de alguns conceitos fundamentais que procurarão nortear o leitor no restante do capítulo. Atenção especial é dada aos trabalhos que tratam a associação por meio da resolução do equilíbrio químico. Procura-se mostrar as deficiências presentes em alguns estudos, e que justificam que ainda hoje seja possível acrescentar algo a esse tipo de abordagem.

No capítulo 3 é mostrado o desenvolvimento do modelo para compostos que se auto-associam formando cadeias lineares, o chamado modelo de associação linear infinita. São enunciadas as hipóteses sobre as quais será estabelecido o modelo, derivando-se delas alguns lemas e chegando-se à equação da pressão e à resolução do equilíbrio de fases. Os resultados de sua aplicação para alguns álcoois são apresentados.

O capítulo 4 estende o desenvolvimento do capítulo 3 para misturas em que somente um composto é capaz de se auto-associar. O modelo assim obtido é utilizado no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor (cálculo do ponto de bolha) de sistemas álcoois / hidrocarbonetos a baixas pressões, uma situação bastante desfavorável e em que equações de estado não são utilizadas. A incorporação do modelo de associação

linear infinita faz com que haja uma melhora substancial nesse tipo de cálculo.

No capítulo 5 é apresentado o desenvolvimento de um modelo semelhante, mas que parte da consideração de que a auto-associação se restringe à formação de dímeros: é o chamado modelo monômero-dímero, próprio para a modelagem de sistemas que contenham ácidos carboxílicos. O modelo é aplicado aos ácidos acético e propiônico e suas misturas com hidrocarbonetos.

O capítulo 6, finalmente, apresenta de maneira sucinta as fronteiras abertas da abordagem utilizada: o tratamento de sistemas aquosos e a modelagem de sistemas que contenham dois compostos auto-associativos, ou em que haja equilíbrio de solvatação.

2. Revisão Bibliográfica

Na revisão bibliográfica serão apresentados os principais trabalhos que tratam da modelagem termodinâmica da auto-associação. Conceitos preliminares serão definidos na seção inicial e servirão de subsídio para as seções posteriores. Os primeiros estudos sobre o tema serão apresentados de maneira sucinta, seguindo-se uma discussão mais detalhada sobre os trabalhos em que equações de estado são utilizadas, encerrando o capítulo a apresentação de trabalhos que utilizam a teoria da perturbação.

2.1. Conceitos preliminares

Definir-se-á composto auto-associativo, no escopo deste trabalho, como aquele cujas moléculas são capazes de formar ligações (ou pontes) de hidrogênio com outra(s) molécula(s) do mesmo composto; são exemplos de compostos auto-associativos a água, a amônia, os álcoois e os ácidos carboxílicos. Os agregados formados por meio dessas ligações podem ser cadeias lineares (no caso dos álcoois), redes tridimensionais (no caso da água) ou somente dímeros (no caso dos ácidos carboxílicos).

Denominar-se-á genericamente abordagem química aquela em que os agregados formados são considerados novas espécies químicas¹. À pergunta sobre a razoabilidade de tal consideração, dada a baixa energia da ligação de hidrogênio em comparação à covalente, pode-se responder invertendo a questão: não é a ligação química que define a formação de um novo composto, mas o contrário. Conforme Pauling (1960):

"Diremos que há uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos no caso em que as forças atuantes entre eles são tais que levam à formação de um agregado com estabilidade suficiente para tornar conveniente ao químico considerá-lo como uma espécie molecular independente."

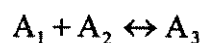
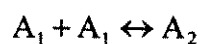
A adoção da abordagem química no estudo de compostos auto-associativos não é uma posição dogmática. Há uma ampla gama de fatos que a justificam, como dados de espectroscopia de absorção e ressonância magnética nuclear, o valor de propriedades

¹ Economou e Donohue (1991b), ao classificar os estudos sobre equações de estado para compostos capazes de formar ligações de hidrogênio, usam o termo teoria química, preterido para evitar confusão com a teoria química tal como definida por Prausnitz (1969).

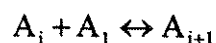
como temperatura normal e entalpia de ebulição desses compostos e os desvios do comportamento ideal dos ácidos carboxílicos em fase vapor mesmo a pressões baixas (Vinogradov e Linell, 1971); há, também, argumentos contrários a ela, dos quais o mais forte é a impossibilidade de isolar os agregados. Como exemplo da dubiedade possível de abordagem, em simulações de dinâmica molecular dessa classe de compostos, embora se realize estatística de agregados formados, no algoritmo de simulação somente espécies isoladas são consideradas (não se consideram vínculos entre as moléculas que formam um agregado; confira Rahman e Stillinger (1971) e Haughney, Ferrario e McDonald (1987)).

O presente trabalho diz respeito à abordagem química, de modo que serão aqui introduzidos seus conceitos principais. Denominar-se-á indistintamente multímero qualquer agregado formado por meio de ligações de hidrogênio: monômero, a unidade fundamental, e i-mero, o multímero formado por i monômeros. Um composto será classificado como puro quando somente multímeros estiverem presentes.

Em um estado de equilíbrio estável, as diversas reações de auto-associação:



.....



.....

(2.1-1)

estarão em equilíbrio, com constantes $K_1, K_2, \dots, K_i, \dots$

Define-se propriedade molar estequiométrica (Redlich e Kister, 1947), macroscópica (Prigogine e Defay, 1954) ou formal (Acree, 1984) como aquela obtida, em um estudo em que a abordagem química seja utilizada, pela consideração de que novas espécies não sejam formadas. Assim, dada uma amostra qualquer com n_{A1} monômeros, n_{A2} dímeros, etc., o número de moles macroscópico será $\tilde{n} = n_{A1} + 2n_{A2} + \dots + in_{Ai} + \dots$, pois cada dímero é contado como dois monômeros, cada trímero, três, etc.; o volume molar macroscópico será dado pela divisão do volume total de uma amostra pelo número de moles macroscópico dessa amostra, isto é, $\tilde{V} = \underline{V} / \tilde{n}$.

Propriedades molares mensuradas experimentalmente são macroscópicas, do ponto de vista da abordagem química, e serão identificadas no texto por um til (~).

2.2. Primeiros Estudos

O primeiro estudo sobre a associação química, mas não sobre a auto-associação tal como definida anteriormente, é devido a Dolezalek (1908). A abordagem de Dolezalek, entretanto, é reconhecidamente falha, pois tentava explicar todos os desvios da lei de Raoult em termos da ocorrência de associação entre as espécies envolvidas, e, após um período de ríspidas discussões, foi suplantada pelo modelo de coeficientes de atividade de van Laar (Hildebrand e Scott, 1964).

Na década de 30, vários estudos procuraram associar o comportamento anômalo de soluções de compostos polares à formação de agregados, tratando principalmente da dimerização de ácidos carboxílicos (Lassetre, 1937). Kempter e Mecke (1940), no estudo de dados espectroscópicos de soluções alcoólicas, propuseram um modelo em que as moléculas do álcool se auto-associariam conforme a série de reações (2.1-1), e as constantes de auto-associação escritas em termos de frações volumétricas (Φ_{Ai}):

$$K_i^{KM}(T) = \frac{\Phi_{Ai+1}}{\Phi_{A1}\Phi_{Ai}} \quad (2.2-1)$$

independeriam da dimensão da cadeia i . Isso equivale a dizer que, tomando como estado padrão o multímero puro não orientado, o valor de ΔG_i^0 independeria do valor de i . Flory (1944), em estudo sobre a termodinâmica da polimerização, propôs que fosse adotado como estado de referência a estrutura cristalina (moléculas orientadas), o que levaria a constantes de auto-associação independentes de i somente se escritas em termos de concentrações molares, ou seja:

$$K_i^F(T) = \frac{c_{Ai+1}}{c_{A1}c_{Ai}} \quad (2.2-2)$$

Tobolsky e Blatz (1945) demonstraram que o uso do multímero puro não orientado como referência, base do trabalho de Kempter e Mecke (1940), poderia ser fundamentado na termodinâmica estatística. Redlich e Kister (1947), utilizando aproximações para propriedades excedentes parciais molares (seriam proporcionais à dimensão do multímero), concluíram que a constante de equilíbrio escrita em termos de

frações molares (e não de concentrações molares):

$$K_i^{RK}(T) = \frac{z_{Ai+1}}{z_{Ai}z_{A1}} \quad (2.2-3)$$

poderia ser considerada independente da dimensão da cadeia, em flagrante desacordo com os trabalhos de Kempster e Mecke (1940) e Flory (1944).

Kretschmer e Wiebe (1954) e Renon e Prausnitz (1967) expandiram o trabalho de Flory (1944), tratando especificamente de sistemas álcoois / hidrocarbonetos: a auto-associação era levada em conta por meio da inclusão de um termo adicional na expressão da energia livre de Gibbs excedente, que era obtido por meio da estatística do lattice e previa um desvio da distribuição aleatória.

No estudo específico da fase vapor, Wooley (1953) demonstrou que desvios do comportamento ideal em regiões de baixa pressão, que ocorrem, por exemplo, com o ácido acético, podem ser explicados pela ocorrência da auto-associação; supondo que tal comportamento possa ser descrito como uma série de potências do volume, à semelhança da equação do virial, o segundo coeficiente dessa série será:

$$B_A = -RTK_2 \quad (2.2-4)$$

em que K_2 é a constante de dimerização escrita em função de pressões parciais. Trabalhando independentemente, Lambert (1953) arbitrou que o segundo coeficiente do virial para um fluido auto-associativo poderia ser escrito como a soma de duas parcelas: uma obtida a partir do princípio dos estados correspondentes e outra devida somente à auto-associação:

$$B = B_0 + B_A \quad (2.2-5)$$

em que B_A assume o mesmo valor que B calculado por Wooley (eq. 2.2-4). Prausnitz (1969) demonstrou a expressão de Lambert para compostos que somente dimerizam e cujo grau de auto-associação é baixo.

Marek e Standart (1954) apresentaram uma resolução rigorosa, por meio de abordagem γ - ϕ , do equilíbrio líquido-vapor de misturas em que um dos compostos presentes dimeriza-se. De acordo com esses autores, uma vez resolvido o equilíbrio químico em uma fase, o equilíbrio de fases deve ser resolvido substituindo-se a fugacidade do composto auto-associativo pela fugacidade do monômero; desse modo, aplicam-se fatores de correção às frações molares macroscópicas e aos coeficientes de

fugacidade e atividade.

2.3. Equações de estado

2.3.1. O estudo de Heidemann e Prausnitz

Heidemann e Prausnitz (1976) incorporaram pela primeira vez o efeito da auto-associação a uma equação de estado, em uma abordagem que serviu de base para muitos estudos posteriores. Tomando por base uma equação de estado geral com a estrutura da equação de van der Waals (1873):

$$P = \frac{nRT}{\underline{V}} Z_{hs}(\xi) - \frac{a}{b^2} \pi_{att}(\xi) \quad (2.3-1)$$

em que a densidade reduzida é dada por:

$$\xi = \frac{nb}{\underline{V}} \quad (2.3-2)$$

os autores fizeram as seguintes hipóteses:

i. o fluido auto-associativo seria uma mistura de multímeros em equilíbrio e as constantes de auto-associação, tendo como referência os multímeros puros no estado de gás ideal e fugacidade unitária, independeriam da dimensão dos multímeros envolvidos.

ii. para um multímero de dimensão i , os parâmetros a_{Ai} e b_{Ai} seriam dados por:

$$a_{Ai} = a_{A1} i^2 \quad (2.3-3)$$

$$b_{Ai} = b_{A1} i \quad (2.3-4)$$

iii. seriam válidas as regras de mistura:

$$a = \sum_j \sum_k z_{Aj} z_{Ak} \sqrt{a_{Aj} a_{Ak}} \quad (2.3-5)$$

$$b = \sum_j z_{Aj} b_{Aj} \quad (2.3-6)$$

Com essas hipóteses, os autores concluíram que:

i. a densidade reduzida, tal como definida, é independente da auto-associação;

ii. somente o termo repulsivo é dependente da associação;

iii. a equação de estado, aplicada a essa mistura, torna-se:

$$P = \left(\frac{n}{\tilde{n}} \right) \frac{RT}{b_{A1}\xi} Z_{hs}(\xi) - \frac{a_{A1}}{b_{A1}^2} \pi_{att}(\xi) \quad (2.3-7)$$

iv. a razão entre os números efetivo e macroscópico de moles de uma amostra é dada por:

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{b_{A1}\xi} e^g}} \quad (2.3-8)$$

O termo exponencial vem da razão entre os coeficientes de fugacidade:

$$g = \ln(\phi_{Ai}) + \ln(\phi_{A1}) - \ln(\phi_{Ai+1}) + \ln Z \quad (2.3-9)$$

e pode ser escrito, no caso específico:

$$g = \int_0^{\xi} \frac{Z_{hs} - 1}{\xi} d\xi \quad (2.3-10)$$

Utilizando o termo de esferas rígidas de Carnahan e Starling (1969) e propondo um termo atrativo próprio, os autores conseguiram representar bem as isotermas críticas da água, da acetonitrila e do argônio.

2.3.2. Modelos derivados

Apesar da elegância da abordagem de Heidemann e Prausnitz (1976), seu valor não foi imediatamente reconhecido: os primeiros trabalhos imediatamente posteriores a tentar utilizar uma equação de estado na modelagem de fluidos auto-associativos limitavam seu escopo à formação de somente alguns multímeros, como, por exemplo, dímeros (Gmehling, Liu e Prausnitz (1979) e Grenzheuser e Gmehling 1986)), ou multímeros entre 2 e 14 (Wenzel, Moorwood e Baumgärtner, 1982). Os parâmetros dos multímeros eram relacionados aos do monômero e o equilíbrio resolvido multímero a multímero. Hu et al. (1984) propuseram um modelo para sistemas em que dois compostos se associam formando multímeros mistos na proporção 1:1. Baseados na série dos alcanos, os autores afirmaram que o expoente 2 da equação (2.3-3) é superestimado, e em seu lugar propuseram um expoente $1+w$, em que w é um parâmetro de ajuste ($0 \leq w \leq 1$) a ser substituído somente na forma final da equação de estado. Outros autores propunham ainda correções puramente empíricas, entre os quais Kabadi e Danner (1985), que desenvolveram uma equação de estado própria para misturas água

/ hidrocarbonetos em altas temperaturas e pressões, e Robinson, Peng e Chung (1985), que aplicaram a equação de Peng e Robinson (1976) a sistemas formados por metanol e um inerte.

Ikonomou e Donohue (1986) foram os primeiros a utilizar a abordagem de Heidemann e Prausnitz no estudo de equilíbrio de fases de fluidos auto-associativos puros e de misturas de um composto auto-associativo com inertes. A base de seu desenvolvimento é equação da teoria da cadeia perturbada anisotrópica (PACT), de Vimalchand e Donohue (1985). As expressões assumidas para os parâmetros dos multímeros e as regras de mistura utilizadas levavam à separação da razão entre os números de moles efetivo e macroscópico na equação de estado:

$$\frac{PV}{\tilde{n}RT} = \frac{n}{\tilde{n}} + Z_{hs} + Z_{att} \quad (2.3-11)$$

e a uma expressão mais simples dessa razão, em virtude de g (eq. 2.3-9) se anular:

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{\tilde{V}}}} \quad (2.3-12)$$

Para misturas, os autores obtiveram:

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \frac{2\tilde{z}_A}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\tilde{z}_A KRT}{\tilde{V}}}} + 1 - \tilde{z}_A \quad (2.3-13)$$

Os autores também deduziram termos próprios para sistemas em que o composto auto-associativo somente se dimeriza.

Para misturas em que há mais de um composto auto-associativo, Ikonomou e Donohue (1988) propuseram o seguinte termo empírico:

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \sum_{j=1}^i \frac{2\tilde{z}_{Aj}}{1 + \sqrt{1 + \frac{4RTK_j}{\tilde{V}}}} + \sum_{k=1}^m \tilde{z}_{Dk} \quad (2.3-14)$$

em cuja dedução a constante de associação cruzada (entre o j -mero de um composto e o k -mero de outro) foi tomada como a média geométrica entre as constantes de auto-associação:

$$K_{jk} = \sqrt{K_j K_k} \quad (2.3-15)$$

termo que, em virtude de manipulação algébrica, não aparece na equação (2.3-14). Os mesmos autores (1987) modificaram a equação simplificada da cadeia rígida perturbada (SPHCT), de Lee, Lombardo e Sandler (1985), da mesma forma que à PACT, conseguindo resultados um pouco inferiores, mas com equações mais facilmente manipuláveis.

Economou et al. (1990) estenderam a APACT de Ikonou e Donohue (1986) para misturas de compostos auto-associativos com ácidos e bases de Lewis, tratando o equilíbrio de solvatação. Esses autores também utilizaram a mesma equação para o estudo de sistemas em que dois compostos se auto-associam linearmente, sem, entretanto, utilizar a equação (2.3-15). Economou e Donohue (1991b) relaxaram a hipótese que levava às expressões simples das equações (2.3-12) e (2.3-13), conseguindo resultados melhores que o modelo anterior para densidades mais altas.

Anderko (1989ab), baseando-se no trabalho de Ikonou e Donohue (1986), afirmou que o fator de compressibilidade poderia ser sempre separado em termos químico e físico:

$$Z = Z^{ph} + Z^{ch} - 1 \quad (2.3-16)$$

em que o termo químico seria simplesmente a razão entre o número de moles efetivo e o macroscópico:

$$Z^{ch} = \frac{n}{\bar{n}} \quad (2.3-17)$$

Acrescentando que os dois termos seriam totalmente independentes, Anderko utilizou o trabalho de Wooley (1953) como base de sua dedução de Z^{ch} , chegando às mesmas equações (2.3-12) e (2.3-13)². Anderko, além disso, utilizou a equação de Yu e Lu (1987) para a parcela física do fator de compressibilidade (Z^{ph}); segundo ele, essa parcela deveria ser calculado para o homomorfo, um composto com a mesma forma mas incapaz de se auto-associar. Anderko (1989c) também propôs um termo empírico para misturas em que há mais de um composto auto-associativo:

² Anderko (1989a) também deduz a expressão de Z^{ch} para o que chama modelo de Kretschmer e Wiebe (1954). Entretanto, tal modelo é apenas uma extensão do trabalho de Flory (1944) e diz respeito a qual o estado de referência escolhido (Painter, Park e Coleman, 1989a). Não é possível, nesse caso, obter uma expressão analítica para a razão do número de moles efetivo e macroscópico, de modo que Anderko abandonou-o nos estudos posteriores.

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \sum_{j=1}^l \frac{2\tilde{z}_{Aj}}{1 + \sqrt{1 + \frac{4RT \sum_{k=1}^l K_{jk} \tilde{z}_{Aj}}{\tilde{V}}}}} + \sum_{k=1}^m \tilde{z}_{Dk} \quad (2.3-18)$$

Segundo Anderko (1990b), esse termo corrigiria as deficiências do termo proposto por Ikonou e Donohue (1988), equação (2.3-14), na dependência do segundo coeficiente do virial com a composição e no fato de não se reduzir à expressão correta no limite em que somente um composto auto-associativo estiver presente. Para soluções aquosas, Anderko (1991b) propôs o seguinte termo empírico:

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \frac{\tilde{z}_A}{1 + \left(\frac{\tilde{z}_A RTK}{\tilde{V}}\right) + \alpha \left(\frac{\tilde{z}_A RTK}{\tilde{V}}\right)^2} + 1 - \tilde{z}_A \quad (2.3-19)$$

em que α é um parâmetro de ajuste.

Em todos os seus artigos nesse assunto, Anderko (1989abc, 1990a, 1991b) utilizou a separação do fator de compressibilidade indicada na equação (2.3-16). Essa separação, em um primeiro momento colocada arbitrariamente (1989ab), foi posteriormente justificada (1990a) com base na teoria da cadeia perturbada, de Prigogine (1957): quando a expressão da função de partição canônica sugerida por essa teoria é utilizada, por mais gerais que sejam as expressões para o volume excluído e o termo atrativo, é possível propor uma regra de mistura que leve à equação (2.3-12). Embora essa afirmação seja procedente, as hipóteses feitas restringem sua validade a equações como a PACT (Vimalchand e Donohue, 1985), que é derivada da teoria da cadeia perturbada; embora em equações como essa a separação possa ser feita, ela não é possível para uma equação qualquer da forma de van der Waals, que não possui um termo de grau de liberdade da cadeia.

Para Anderko (1989a), a hipótese de que o fator de compressibilidade pudesse ser separado conduziria naturalmente à afirmação de que eles podem ser calculados independentemente, utilizando equações de estado diferentes; com isso, utilizando o trabalho de Wooley (1953), deduziu a expressão para o número de moles efetivo para uma mistura de gases ideais e utilizou-a, não obstante, para modelar a fase líquida. Tal expressão não resolve o equilíbrio químico fora da condição de gás ideal, conforme demonstrado por Economou e Donohue (1992b). A expressão utilizada para a auto-associação da água (Anderko, 1991b) também parte da equação do gás ideal para

expansão em série do termo auto-associativo.

O último ponto a ser levantado diz respeito à expressão do coeficiente de fugacidade. Seja uma equação de estado genérica semelhante à equação (2.3-7), aplicada à modelagem de um composto auto-associativo. A substituição do quociente entre o número de moles efetivo e o número de moles aparente leva a uma equação da forma:

$$P = P(\tilde{V}, T) \quad (2.3-20)$$

Conforme Anderko (1989c, 1991b), o coeficiente de fugacidade poderia ser calculado por meio de:

$$\ln(\phi_i) = - \int_{\infty}^{\tilde{V}} \left(\frac{\partial P(\tilde{V}, T)}{\partial \tilde{n}_i} \right)_{T, \tilde{V}, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{\tilde{V}} d\tilde{V} - RT \ln Z \quad (2.3-21)$$

Analise-se a expressão acima. Quando se substitui a razão entre os números de moles macroscópico e efetivo na expressão da pressão, diz-se como variará a pressão com o volume macroscópico e (simultaneamente, por meio das relações de equilíbrio utilizadas em sua dedução) como variará o número de moles efetivo (e o número de moles de cada multímero) com o volume macroscópico. Entretanto, segundo a termodinâmica clássica, a integral que determina o coeficiente de fugacidade deve ser calculada mantendo-se a composição constante (Modell e Reid, 1983). É pela expressão da termodinâmica clássica que Heidemann e Prausnitz (1976) resolveram o equilíbrio químico entre os diversos multímeros no seio de uma fase. Procedendo-se da maneira acima indicada, se está integrando a expressão que fornece a composição com respeito ao volume macroscópico³.

Wenzel e Krop (1990), identificando corretamente o monômero ao homomorfo, propuseram unificar os modelos de Anderko e de Heidemann e Prausnitz sob uma

³ Ou seja, permite-se que termos que deveriam ser mantidos constantes variem. Poder-se-ia justificar a abordagem de Anderko como se ele partisse de uma equação de referência - representada pela parte física - e a ela acrescentasse um termo de correção de associação. Essa é uma justificativa possível *a posteriori*, mas não é dessa maneira que ele procede. Para este autor, essa é a principal inconsistência do conjunto do trabalho de Anderko; entretanto, ela passou despercebida da análise de Economou e Donohue (1992a). O procedimento de Anderko se deve à utilização da equação do gás ideal para a resolução do equilíbrio químico: seria impossível, mantendo a coerência, utilizá-la também no cálculo do equilíbrio de fases. A questão da resolução do equilíbrio de fases será retomada na seção 3.3.

mesma expressão:

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b_{A1}} - \frac{a_{A1}}{\tilde{V}^2 + ub_{A1}\tilde{V} + wb_{A1}^2} - \frac{RT}{\beta_1}(1 - n_r) \quad (2.3-22)$$

em que:

$$n_r = \frac{2\tilde{z}_A}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\tilde{z}_A KRT}{\beta_2}}} + 1 - \tilde{z}_A \quad (2.3-23)$$

Para os autores, a escolha de β_1 e β_2 , ambos funções do volume aparente, diferenciaria os modelos em questão; assim sendo, eles criaram seu próprio modelo, assumindo que o termo de associação fosse o mesmo dado por Anderko e utilizando para β_1 a expressão empírica:

$$\beta_1 = \tilde{V} - fb_{A1} \quad (2.3-24)$$

Deve-se notar que os autores obtiveram as expressões da razão das composições nas duas fases de maneira similar a Anderko: integrando a expressão da composição.

Elliott, Suresh e Donohue (1990) propuseram uma nova equação de estado, baseada em simplificações da PACT, à qual o efeito da auto-associação pôde ser incorporado de modo a também levar à separação do fator de compressibilidade (eq. 2.3-11). Suresh e Elliott (1991) estenderam o modelo de Elliott, Suresh e Donohue (1990) para a situação em que há dois compostos auto-associativos.

Economou e Donohue (1992b) baseados no trabalho de Chapman et al. (1990) propuseram para a água:

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \frac{4KRTe^g \rho}{1 + 3KRTe^g \rho + \sqrt{1 + 6KRTe^g \rho + (KRTe^g \rho)^2}} \quad (2.3-25)$$

em que g é definido pela equação (2.3-11).

Economou e Donohue (1992a), após uma discussão com Anderko (Anderko, 1991b; Economou e Donohue, 1991a) sobre a maneira de se calcular o equilíbrio de solvatação, escreveram um artigo apontando inconsistências (algumas das quais já aqui apresentadas) nos trabalhos daquele autor (1989abc, 1991b) e, por extensão, de Wenzel e Krop (1990):

i. a separação do fator de compressibilidade não é uma hipótese que pode ser tomada a

priori, e ocorre no caso específico da equação da PACT em virtude das regras de mistura utilizadas.

ii. no cálculo de n_r não pode ser feita a hipótese de comportamento de gás ideal, e a adoção dessa expressão por parte de Anderko (1989a) e Wenzel e Kropp (1990) faz com que a condição de equilíbrio entre os vários multímeros não seja satisfeita.

Campbell, Economou e Donohue (1992) apresentaram expressões gerais para a razão entre o número de moles efetivo e macroscópico para misturas de dois compostos auto-associativos. Como observaram os autores, não é possível obter uma expressão analítica geral para todos os casos, e a possibilidade da obtenção de uma solução está ligada às hipóteses feitas sobre o comportamento das constantes de auto-associação.

Anderko e Prausnitz (1994) corrigiram a hipótese de igualdade das constantes de auto-associação por meio da função de distribuição de Poisson. Seguindo a mesma abordagem de Anderko (1989a), no que diz respeito à separação do fator de compressibilidade e à utilização da mistura de gases ideais para a resolução do equilíbrio, e utilizando a equação de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) para representar a parte física do fator de compressibilidade, os autores obtiveram uma expressão própria para a modelagem do HF, que se auto-associa formando hexâmeros. Apesar de sua complexidade, que fazia com que a resolução do equilíbrio tivesse de ser feita numericamente, o modelo somente apresentou bons resultados nas situações em que a auto-associação fosse baixa.

Shinta e Firoozabadi (1995) estenderam a abordagem de Anderko (1991b) para sistemas aquosos. Os autores apresentaram uma argumentação alternativa em favor da separação do fator de compressibilidade. Truncando a equação do virial no segundo termo:

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} \quad (2.3-26)$$

utilizando a separação demonstrada por Prausnitz (1969):

$$B = B_0 + B_A \quad (2.3-27)$$

ter-se-ia:

$$\tilde{Z} = \left(1 + \frac{B_0}{\bar{V}}\right) + \left(1 + \frac{B_A}{\bar{V}}\right) - 1 \quad (2.3-28)$$

expressão que se poderia rescrever como:

$$\tilde{Z} = \tilde{Z}_0 + \tilde{Z}_A - 1 \quad (2.3-29)$$

Há que se notar que a equação do virial truncada foi escrita em termos do volume molar macroscópico, quando seria de se esperar que houvesse sido escrita em função do volume molar efetivo. Deve-se também lembrar que a demonstração de Prausnitz (1969) é válida para compostos que somente dimerizam, e o truncamento da equação do virial limita a validade de todo o desenvolvimento; mesmo assim, os autores utilizaram a equação obtida também para a modelagem da fase líquida⁴. Para o cálculo de Z^{ph} foi utilizada a equação de Peng-Robinson e para Z^{ch} a expressão:

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \frac{\zeta \tilde{z}_A}{\sqrt{\zeta} + \left(\frac{\tilde{z}_A RTK}{\tilde{V}} \right) + \alpha \left(\frac{\tilde{z}_A RTK}{\tilde{V}} \right)^2} + 1 - \tilde{z}_A \quad (2.3-30)$$

Essa proposta, entretanto, leva a uma equação de estado que não respeita o limite do gás ideal:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \tilde{Z} = 1 + \tilde{z}_A (\sqrt{\zeta} - 1) \quad (2.3-31)$$

o que já foi sugerido por Pires (1995). A provável razão de os autores não terem percebido essa inconsistência é que sua dedução do coeficiente de fugacidade, baseada na de Anderko (1991b), apresenta problemas matemáticos, levando até à possibilidade de ocorrência de termos imaginários: não houvesse esses problemas, a integral que determina o coeficiente de fugacidade divergiria. Se ζ for igual a 1, retornando à expressão de Anderko (1991b) como fez Pires (1995), essa inconsistência desaparece; os autores usaram ζ igual a 1,06.

Pires (1995) aplicou abordagem semelhante a Anderko (1991b), inclusive no que concerne à expressão do coeficiente de fugacidade, utilizando a equação cúbica da teoria da cadeia rígida perturbada simplificada (CSPHCT) de Wang e Guo (1993) na descrição do termo físico. O autor modelou misturas água-hidrocarbonetos em situações de altas temperaturas e pressões, obtendo bons resultados.

Touba e Mansoori (1996) apresentaram um modelo simplificado de auto-associação (escrevendo a constante em termos de frações molares), em conjunto com a

⁴ Wenzel e Krop (1990) reputam argumentação semelhante a Anderko (1989a), o que não é correto: Anderko apenas cita o trabalho de Lambert (1953), mas não o utiliza para demonstração.

equação de estado de Redlich-Kwong (1949); nesse modelo, a equação mantém a forma cúbica. Deve-se lembrar que já Flory (1944) afirmava ser inconsistente essa abordagem, que, no caso específico de uma equação de estado que descreva tanto a fase vapor quanto a líquida, leva à projeção da mesma composição para duas fases à mesma temperatura, e a que a composição não mude sequer quando $\underline{V} \rightarrow \infty$. A dedução da equação de estado foi feita a partir da expressão da energia livre de Helmholtz de partida, em procedimento inverso ao usualmente adotado; nesse caso, a expressão da composição foi diferenciada. Os autores não diferenciaram volumes molares macroscópicos e efetivos.

Góral (1996) utilizou a equação de Redlich-Kwong (1949) para modelagem de sistemas em que há dois compostos auto-associativos. Para a constante de associação cruzada o autor utilizou a expressão (2.3-15), e conseguiu prever bem o comportamento de sistemas ternários. Góral, entretanto, entendeu que as relações entre os parâmetros dos multímeros e da mistura quereriam dizer que se pudesse utilizar os parâmetros obtidos diretamente da equação de Redlich-Kwong, de modo que precisou introduzir desnecessariamente parâmetros ajustáveis.

2.4. A teoria da perturbação de Wertheim

Wertheim (1984a,b, 1986a,b) aplicou a teoria da perturbação à modelagem de compostos auto-associativos, utilizando como potencial de referência o potencial de esferas rígidas. Nesse caso, e considerando somente o termo de perturbação de primeira ordem, o efeito de associação pôde ser separado na expressão da energia livre de Helmholtz. Embora Wertheim tenha utilizado um potencial intermolecular do tipo poço quadrado, a forma final é flexível com respeito a esse aspecto.

Jackson, Chapman e Gubbins (1988) realizaram simulações Monte Carlo para moléculas esféricas com um e dois sítios de associação (representando ácidos carboxílicos e álcoois, respectivamente) e compararam os resultados obtidos com aqueles preditos pelo modelo de perturbação de Wertheim, encontrando muito boa concordância. Chapman et al. (1990) propuseram uma equação de estado baseada nos resultados desse trabalho: a equação lidava diretamente com o número de sítios livres, e não com frações molares. Usando formalismo semelhante, Huang e Radosz (1990) apresentaram sua equação de estado para fluidos puros, estendendo-a posteriormente

para misturas (Huang e Radosz, 1991). Suresh e Elliott (1992) usaram a equação de Elliott, Suresh e Donohue (1990) em conjunto com as expressões de Chapman et al. (1990). Fu, Sandler e Orbey (1995) utilizaram-se do mesmo formalismo para modificar o modelo de coeficientes de atividade UNIQUAC.

Embora boa concordância com dados experimentais fosse obtida em todos esses trabalhos, a forma final das equações ainda era bastante difícil de se lidar. Kontogeorgis et al. (1996) simplificaram o termo resultante, agrupando fatores comuns, e utilizaram-no em conjunto com a equação de Soave (1972) para substâncias puras.

Ainda que utilize conceitos pouco usuais em engenharia, a utilização da teoria de perturbação apresenta-se como uma nova e promissora abordagem no estudo de equações de estado para fluidos auto-associativos.

2.5. Outras abordagens

Ao lado desses desenvolvimentos, outras abordagens têm sido tentadas. Panayiotou (1988) propôs um modelo que combinava o trabalho de Flory (1944) com o modelo lattice de Sanchez e Lacombe (1976), aplicando-o ao estudo de soluções álcoois / alcanos. O trabalho de Flory também foi retomado por Painter, Park e Coleman (1989ab) no estudo da mistura de álcoois / soluções poliméricas, e Hofman (1990) no estudo da auto-associação de álcoois puros.

Al Mutawa et al. (1993) aplicaram a termodinâmica contínua na descrição da composição de fluidos auto-associativos puros, utilizando a função de distribuição gama:

$$\chi(i) = \frac{(i - i_0)^{\kappa-1} e^{-\frac{i-i_0}{\eta}}}{\eta^{\kappa} \Gamma(\kappa)} \quad (2.5-1)$$

e fazendo η e κ funções de temperatura e volume reduzido. Embora a abordagem parecesse promissora, alguns problemas inviabilizam sua utilização tal como indicada pelos autores. Assim, o conjunto de parâmetros escolhido apresenta problemas de convergência na resolução do problema de otimização não linear de obtenção dos valores ótimos (Bazaraa, Sherali e Shetty, 1993), e os valores dos parâmetros apresentados pelos autores fazem com que a auto-associação prevista para a fase líquida seja menor que na fase vapor. Também não foi feita a diferenciação entre volumes

molares e macroscópicos. Esforços empreendidos por este autor (Filho et al., 1997) para sanar essas deficiências não lograram estabelecer um modelo totalmente consistente.

Aghamiri, Mansoori e Modarres (1997) tentaram corrigir algumas deficiências do trabalho de Touba e Mansoori (1996), estendendo-o para uma abordagem γ - ϕ do equilíbrio líquido-vapor. Os autores introduziram o conceito de propriedade macroscópica e escreveram coerentemente a constante de equilíbrio utilizando a atividade dos multímeros. Entretanto, o fato de a composição de um fluido auto-associativo puro ser função de temperatura e pressão foi interpretado de maneira um tanto questionável: segundo os autores, isso levaria automaticamente a que a razão:

$$\Gamma(T,P) = \sqrt{\frac{\gamma_{AI}^i}{\gamma_{Ai}}} \quad (2.5-2)$$

fosse independente da dimensão da cadeia. Essa hipótese, que dificilmente pode ser sustentada quando se trabalha com compostos puros, é estendida sem mais considerações para misturas de mais de um composto auto-associativo, e compromete todo o desenvolvimento.

3. Modelo de associação linear infinita I (substâncias puras)

Conforme mencionado na seção 2.1, pode-se distinguir três principais maneiras pelas quais há a agregação em multímeros por meio de pontes de hidrogênio: pela formação de cadeias lineares, de dímeros e de redes tridimensionais. Nesse capítulo é abordado o primeiro tipo, na situação mais simples do ponto de vista da modelagem termodinâmica: quando o composto é puro.

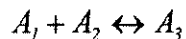
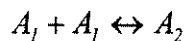
Por se tratar da primeira parte do desenvolvimento (propriamente dito) deste trabalho, abre o capítulo uma introdução em que se apresentam lemas gerais para a abordagem química, válidos independentemente do tipo de multímero formado e de quaisquer hipóteses sobre o seu comportamento ou sobre as constantes de equilíbrio. Segue-se o desenvolvimento do modelo de associação linear infinita, nome derivado do tipo de agregado formado e do comportamento suposto para as constantes de associação, para compostos puros, objetivando a obtenção da expressão da pressão em função de variáveis macroscópicas. Finalmente, é discutida a maneira pela qual o equilíbrio de fases deve ser resolvido, o que constitui a principal diferença desse trabalho em relação à maioria dos que antes dele atacaram o problema pela mesma abordagem. São apresentados e analisados os resultados obtidos no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor para 15 álcoois (14 alcanóis e o fenol).

3.1. Lemas fundamentais sobre a abordagem química

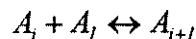
Nesse capítulo, como nos que se seguem, procurar-se-á proceder de maneira analítica, enunciando as hipóteses básicas sobre as quais será fundamentado o modelo. O objetivo desse procedimento é nortear o desenvolvimento e evitar desvios de interpretação dos conceitos manipulados.

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

Hipótese 1. O fluido auto-associativo puro é uma mistura de multímeros em equilíbrio conforme a série de reações:



.....



.....

(3.1-1)

com constantes de equilíbrio $K_1, K_2, \dots, K_i, \dots$

É possível derivar dessa hipótese os seguintes lemas:

Lema 1. Em um estado de equilíbrio, o potencial químico dos multímeros em solução relaciona-se ao potencial químico do monômero pela equação $\mu_{A_i} = i\mu_{A_1}$ (Prigogine e Defay, 1954).

Demonstração¹: A reação de dimerização estará em equilíbrio quando:

$$\mu_{A_2} = 2\mu_{A_1} \quad (3.1-2)$$

enquanto a reação de formação do trímero requererá:

$$\mu_{A_3} = \mu_{A_2} + \mu_{A_1} = 3\mu_{A_1} \quad (3.1-3)$$

A repetição do raciocínio acima até a reação de formação de um i-mero leva a

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1} \quad (3.1-4)$$

Lema 2. O potencial químico macroscópico do fluido auto-associativo é igual ao potencial químico do monômero no fluido auto-associativo (Prigogine e Defay, 1954).

Demonstração: A forma diferencial da energia livre de Gibbs é:

¹ A proposição pode ser provada com maior rigor por indução finita. Ela é válida para $i=1$ (trivial). Supondo-a válida para k qualquer, a k -ésima relação de equilíbrio garante que $\mu_{A_k} + \mu_{A_1} - \mu_{A_{k+1}} = 0$, do que segue imediatamente que $\mu_{A_{k+1}} = (k+1)\mu_{A_1}$.

$$d\underline{G} = -\underline{S}dT + \underline{V}dP + \sum_j \mu_{A_j} dn_{A_j} \quad (3.1-5)$$

A T e P constantes:

$$d\underline{G} = \sum_j \mu_{A_j} dn_{A_j} \quad (3.1-6)$$

Substituindo-se $\mu_{A_i} = i\mu_{A1}$:

$$d\underline{G} = \mu_{A1} \sum_j j dn_{A_j} \quad (3.1-7)$$

Como o número total de monômeros de uma amostra qualquer é $\tilde{n} = \sum_j j n_{A_j}$,

tem-se:

$$d\underline{G} = \mu_{A1} d\tilde{n} \quad (3.1-8)$$

da qual vem que:

$$\mu_{A1} = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial \tilde{n}} \right)_{T,P} \quad (3.1-9)$$

e, pela definição de propriedade macroscópica, $\tilde{\mu} = \mu_{A1}$.

Lema 3. A adoção da abordagem química não acrescenta nenhum grau de liberdade a sistemas formados por fluidos auto-associativos puros.

Demonstração: Seja p o tamanho do maior multímero de fração molar não nula. Para as π fases presentes em equilíbrio, há $\pi(p+1)$ variáveis intensivas necessárias para descrever o sistema, $(\pi-1)*(p+2)$ relações de equilíbrio multifásico (igualdades de temperatura, pressão e potenciais químicos) e p-1 relações de equilíbrio químico independentes, fornecendo $F=3-\pi$, que é a expressão para um componente puro.

Corolário: Para um fluido auto-associativo puro, a T e P constantes, $d\mu_{A_i} = 0$.

Demonstração: Pela equação de Gibbs-Duhem (Modell e Reid, 1983), a T e P constantes:

$$\sum_j n_{A_j} d\mu_{A_j} = 0 \quad (3.1-10)$$

Pela relação entre os potenciais dos multímeros (eq. 3.1-4) vem que:

$$d\mu_{A_i} = id\mu_{A_i} \quad (3.1-11)$$

Relações que conduzem imediatamente a:

$$\left(\sum_i i n_{A_i} \right) d\mu_{A_i} = 0 \quad (3.1-12)$$

ou seja, $d\mu_{A_i} = 0$, o que, em conjunto com a mesma equação (3.1-4), conduz ao resultado desejado.

Compostos auto-associativos comportam-se macroscopicamente como substâncias puras: têm pontos de ebulição e fusão definidos, por exemplo. O resultado do lema 3 permite que eles sejam estudados microscopicamente como misturas sem que isso afronte a realidade física; seu corolário é, na verdade, uma redação alternativa escrita em termos de diferenciais.

3.2. Expressão da pressão

O objetivo do presente desenvolvimento é a obtenção de uma equação de estado escrita somente em termos de variáveis macroscópicas, a temperatura e o volume molar macroscópico. Parte-se de uma equação de estado determinada, a equação de Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949) com as modificações do termo atrativo de Soave (1972) e Graboski e Daubert (1978), conforme apêndice A, e, com o auxílio de hipóteses sobre o comportamento dos multímeros e das constantes de equilíbrio, incorpora-se a essa equação o efeito da auto-associação, isto é, dados valores de pressão e temperatura, torna-se possível o cálculo do volume macroscópico e da composição (entendida como as frações molares dos diversos multímeros). Essa parte do desenvolvimento segue de perto as idéias de Heidemann e Prausnitz (1976).

Fazem-se as seguintes hipóteses:

Hipótese 2. O fluido auto-associativo comporta-se de acordo com uma equação da forma geral de Redlich-Kwong (1949):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (3.2-1)$$

em que a e b são funções dos parâmetros a_{Ai} e b_{Ai} dos diversos multímeros, com $a_{Ai} = a_{Ai}(T, \omega_{Ai})$, e de suas frações molares, e são válidas as seguintes regras de mistura:

$$a = \sum_j \sum_k z_{Aj} z_{Ak} a_{AjAk} \quad (3.2-2)$$

$$b = \sum_j z_{Aj} b_{Aj} \quad (3.2-3)$$

com $a_{AjAk} = \sqrt{a_{Aj} a_{Ak}}$.

Fazer tal hipótese é equivalente a dizer que se fosse possível isolar um multímero e medir suas propriedades críticas e seu fator acêntrico, uma equação de estado como a equação (3.2-1) preveria seu comportamento. Entretanto, não há como fazê-lo, de modo que se deve adotar hipóteses sobre o comportamento dos parâmetros em função do tamanho da cadeia.

Hipótese 3. Os parâmetros dos multímeros são dados por² (Heidemann e Prausnitz, 1976):

$$a_{Ai} = a_{Ai} i^2 \quad (3.2-4)$$

$$b_{Ai} = b_{Ai} i \quad (3.2-5)$$

Com essas hipóteses, já é possível obter expressões gerais para a pressão e os potenciais químicos dos multímeros em função dos parâmetros do monômero e de sua composição.

3.2.1. Expressões gerais da pressão e dos potenciais

O valores de a e b podem ser calculados com as expressões dos parâmetros da

² A expressão utilizada para a regra de mistura está intimamente ligada àquelas utilizadas para o comportamento dos multímeros: a par de (algum) senso físico, delas depende também a possibilidade de resolução analítica das equações obtidas. Veja a nota 3.

mistura, equações (3.2-2) e (3.2-3), e dos multímeros em função do tamanho da cadeia, equações (3.2-4) e (3.2-5):

$$n^2 a = \sum_j \sum_k n_{A_j} n_{A_k} \sqrt{a_{A_j} a_{A_k}} = a_{A1} \left(\sum_j j n_{A_j} \right)^2 \quad (3.2-6)$$

$$nb = \sum_j n_{A_j} b_{A_j} = b_{A1} \left(\sum_j j n_{A_j} \right) \quad (3.2-7)$$

Os somatórios que aparecem nessas equações correspondem precisamente ao número macroscópico de moles. Definir-se-á q como a razão entre o número macroscópico e o número efetivo de moles:

$$q = \frac{\tilde{n}}{n} \quad (3.2-8)$$

No caso de compostos auto-associativos puros:

$$q = \frac{\sum_j j n_{A_j}}{n} = \sum_j j z_{A_j} \quad (3.2-9)$$

Os valores de a e b , portanto, ficam:

$$a = a_{A1} q^2 \quad (3.2-10)$$

$$b = b_{A1} q \quad (3.2-11)$$

Pode-se rescrever a equação da pressão:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V(V + nb)} \quad (3.2-12)$$

Substituindo-se as expressões do monômero:

$$P = \frac{nRT}{V - \tilde{n} b_{A1}} - \frac{\tilde{n}^2 a_{A1}}{V(V + \tilde{n} b_{A1})} \quad (3.2-13)$$

Ou, mais simplesmente³:

$$P = \frac{RT}{q(\tilde{V} - b_{A1})} - \frac{a_{A1}}{\tilde{V}(\tilde{V} + b_{A1})} \quad (3.2-14)$$

A energia livre de Helmholtz de partida pode ser escrita como (Modell e Reid, 1983):

$$\underline{A}(T, \underline{V}, n) - \underline{A}^0(T, \underline{V}^0, n) = - \int_{\infty}^{\underline{V}} \left(P - \frac{nRT}{\underline{V}} \right) d\underline{V} + nRT \ln \left(\frac{\underline{V}^0}{\underline{V}} \right) \quad (3.2-15)$$

em que:

$$\underline{V}^0 = \frac{nRT}{P} \quad (3.2-16)$$

Integrando, obtém-se:

$$\underline{A}(T, \underline{V}, n) - \underline{A}^0(T, \underline{V}^0, n) = nRT \ln \left(\frac{\underline{V}^0}{\underline{V} - nb} \right) + n \frac{a}{b} \ln \left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + nb} \right) \quad (3.2-17)$$

Observe-se que a integração da equação (3.2-15) deve ser feita mantendo-se a composição constante. Esse fato é consequência da equação da termodinâmica clássica:

$$P = - \left(\frac{\partial \underline{A}}{\partial \underline{V}} \right)_{T, n_{A_i}} \quad (3.2-18)$$

Para os monômeros em solução, vale a equação:

³ Aqui fica clara a ligação entre as expressões adotadas para os parâmetros dos multímeros e a possibilidade de resolução matemática das equações. Por exemplo, no que concerne ao termo repulsivo, a presença do termo $q\tilde{V}$ no denominador sugere que b deva ser escrito na forma $b = qf(b_{A1})$, de modo a que q possa ser posto em evidência. Seja, sem perda de generalidade, $b_{A1} = b_{A1}g_1(i)$. A adoção da regra de mistura de van der Waals leva imediatamente à expressão $b_{A1} = b_{A1} \sum_i z_{A1} g_1(i)$, de modo que se deve ter $q = \sum_i z_{A1} g_1(i)$, o que somente será válido para quaisquer valores de z_{A1} se $g_1(i) = i$. Essa expressão também preserva o senso físico de b_{A1} , pois o volume excluído deve guardar proporcionalidade com o tamanho da cadeia. Raciocínio semelhante aplica-se a a_{A1} .

Nota-se que as expressões utilizadas são muito próximas daquelas com que Cotterman (1985) ajusta dados de alcanos, analogia recorrente no estudo de fluidos auto-associativos. Essas expressões limitam a utilização do modelo a compostos que se auto-associam formando cadeias lineares; os parâmetros de multímeros de compostos como a água, que se auto-associam formando redes tridimensionais, não podem ser dados por expressões tão simples (veja o capítulo 6).

$$\mu_{A1} - \mu_{A1}^0 = \left(\frac{\partial}{\partial n_{A1}} (\underline{A} - \underline{A}^0) \right)_{T, V, n_{A1} \neq A1} \quad (3.2-19)$$

expressando-se em termos de fugacidade, tem-se:

$$\ln \left(\frac{f_{A1}}{z_{A1} P} \right) = \ln \left(\frac{RT}{P(V-b)} \right) + \frac{b_{A1}}{V-b} - \frac{2 \sum_j z_{Aj} a_{A1Aj}}{bRT} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) + \frac{ab_{A1}}{RTb^2} \left(\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) \quad (3.2-20)$$

Com as regras de mistura adotadas, obtém-se a expressão:

$$\sum_j z_{Aj} a_{A1j} = \sum_j z_{Aj} \sqrt{a_{A1} a_{Aj}} = a_{A1} \sum_j j z_{Aj} = a_{A1} q \quad (3.2-21)$$

cuja substituição na equação (3.2-20) resulta em:

$$\ln \left(\frac{f_{A1}}{z_{A1} P} \right) = \ln \left(\frac{RT}{P(V-b)} \right) + \frac{b_{A1}}{V-b} - \frac{2a_{A1}q}{RTb} \ln \left(\frac{V+b}{V} \right) + \frac{ab_{A1}}{RTb^2} \left(\ln \left(\frac{V+b}{V} \right) - \frac{b}{V+b} \right) \quad (3.2-22)$$

explicitando-se somente os termos dos monômeros:

$$\ln \left(\frac{f_{A1}}{z_{A1} P} \right) = \ln \left(\frac{RT}{qP(\tilde{V}-b_{A1})} \right) + \frac{b_{A1}}{q(\tilde{V}-b_{A1})} - \frac{2a_{A1}}{RTb_{A1}} \ln \left(\frac{\tilde{V}+b_{A1}}{\tilde{V}} \right) + \frac{a_{A1}}{RTb_{A1}} \left(\ln \left(\frac{\tilde{V}+b_{A1}}{\tilde{V}} \right) - \frac{b_{A1}}{\tilde{V}+b_{A1}} \right) \quad (3.2-23)$$

Para os multímeros, o raciocínio é semelhante e, partindo-se de:

$$\mu_{Ai} - \mu_{Ai}^0 = \left(\frac{\partial}{\partial n_{Ai}} (\underline{A} - \underline{A}^0) \right)_{T, V, n_{Ai} \neq i} \quad (3.2-24)$$

chega-se a:

$$\ln \left(\frac{f_{Ai}}{z_{Ai} P} \right) = \ln \left(\frac{RT}{qP(\tilde{V}-b_{Ai})} \right) + i \left[\frac{b_{Ai}}{q(\tilde{V}-b_{Ai})} - \frac{2a_{Ai}}{RTb_{Ai}} \ln \left(\frac{\tilde{V}+b_{Ai}}{\tilde{V}} \right) + \frac{a_{Ai}}{RTb_{Ai}} \left(\ln \left(\frac{\tilde{V}+b_{Ai}}{\tilde{V}} \right) - \frac{b_{Ai}}{\tilde{V}+b_{Ai}} \right) \right] \quad (3.2-25)$$

Todas as expressões acima são independentes do modelo adotado para o

comportamento das constantes de associação com respeito ao tamanho da cadeia, e pode-se nelas substituir soluções analíticas para q e z_{Ai} desde que o modelo que se deseje utilizar permita obtê-las.

3.2.2. Incorporação do modelo de associação infinita

A última hipótese a ser feita diz respeito ao comportamento das constantes de associação. Seja K_i a constante de associação da reação de agregação de um monômero a um i -mero, dada por:

$$\ln K_i = -\frac{\Delta H_i^0}{RT} + \frac{\Delta S_i^0}{R} \quad (3.2-26)$$

em que ΔH_i^0 e ΔS_i^0 são respectivamente a entalpia e a entropia de reação (ou, no caso, de associação) para os compostos em estado padrão. Faz-se a seguinte hipótese:

Hipótese 4. Definido para cada multímero o estado de referência como o gás ideal puro na temperatura do sistema e fugacidade f_{Ai}^0 tal que $f_{A1}^0 = \dots = f_{Ai}^0 = \dots = f^0$, o valor da constante de associação K_i independe de i (Heidemann e Prausnitz, 1976)⁴.

Do fato de que matematicamente as frações molares são dadas por uma

⁴ A igualdade das constantes de auto-associação é feita em analogia a sistemas poliméricos. De acordo com Meyer e van der Wyk (1937) a entalpia de ligação de um monômero a um polímero formado por i monômeros seria a mesma que a de um monômero a um polímero de $i+1$ monômeros, bem como a mudança dos graus de liberdade desse monômero, permanecendo o polímero, nesse sentido, praticamente inalterado, pouco contribuindo para a entropia de ligação. Os próprios autores reconhecem a fragilidade desses argumentos para valores de i baixos. Desde Flory (1944), a hipótese de igualdade das constantes de auto-associação tem sido largamente utilizada, e Heidemann e Prausnitz (1976) apenas deram a essa hipótese uma definição em termos de atividade. De acordo com Prausnitz (1969):

"Têm sido relatados poucos estudos em que essa hipótese não é feita. Entretanto, a complexidade algébrica e a quantidade de dados necessária para um ajuste significativo são muito maiores quando se faz a constante de equilíbrio dependente do grau de associação, e freqüentemente esse trabalho extra não se justifica."

Essa afirmação foi mantida na segunda edição do livro (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1986).

seqüência de valores não nulos deriva o termo “infinita” do nome que se dá ao modelo. Estabelecidas todas as hipóteses necessárias, pode-se obter a forma final da equação de estado para fluidos auto-associativos. Para uma fase genérica, vale a seguinte relação⁵:

$$K = \frac{\alpha_{Ai+1}}{\alpha_{Ai}\alpha_{A1}} \quad (3.2-27)$$

em que α representa a atividade. Em termos de fugacidade:

$$K = \frac{\left(\frac{f_{Ai+1}}{f_{Ai+1}^0}\right)}{\left(\frac{f_{Ai}}{f_{Ai}^0}\right)\left(\frac{f_{A1}}{f_{A1}^0}\right)} \quad (3.2-28)$$

ou, mais simplesmente:

$$K = \frac{f^0 f_{Ai+1}}{f_{Ai} f_{A1}} \quad (3.2-29)$$

Substituindo-se a expressão da fugacidade (eq. 3.2-25):

$$K = \frac{z_{Ai+1} q f^0 (\tilde{V} - b_{A1})}{z_{Ai} z_{A1} RT} \quad (3.2-30)$$

Definindo-se:

$$K' = \frac{z_{Ai+1}}{z_{Ai} z_{A1}} = \frac{KRT}{q f^0 (\tilde{V} - b_{A1})} \quad (3.2-31)$$

nota-se que a razão entre as sucessivas frações molares é independente do tamanho da cadeia⁶.

A fração molar do i-mero, portanto, pode ser escrita como:

$$z_{Ai} = \frac{1}{K'} (K' z_{A1})^i \quad (3.2-32)$$

Como a soma das frações molares de todos os componentes deve igualar-se à

⁵ Resolvendo o equilíbrio químico, não é necessário preocupar-se com o fato de as regras de mistura assegurarem ou não $\mu_{A1} = \tilde{\mu}$, como faz Anderko (1990b), pois essa relação é obtida diretamente dessa resolução.

⁶ Isso não significa que a constante de equilíbrio possa ser escrita em termos de frações molares, como fizeram Redlich e Kister (1947) e Toubá e Mansoori (1996), pois K' é função do volume.

unidade, tem-se:

$$\frac{1}{K'} \sum_j (K' z_{A1})^j = 1 \quad (3.2-33)$$

A partir do cálculo da série geométrica (que convergirá se, e somente se, $K' z_{A1} < 1$, condição que é trivialmente satisfeita, pois as frações molares não podem aumentar indefinidamente), tem-se:

$$\frac{z_{A1}}{1 - K' z_{A1}} = 1 \quad (3.2-34)$$

Explicitando-se z_1 :

$$z_{A1} = \frac{1}{1 + K'} \quad (3.2-35)$$

O valor de q pode ser obtido a partir de z_{A1} :

$$q = \frac{1}{K'} \sum_j j (K' z_{A1})^j = \frac{z_{A1}}{(1 - K' z_{A1})^2} = \frac{1}{z_{A1}} \quad (3.2-36)$$

O objetivo, a partir desse ponto, passa a ser a obtenção de uma expressão de q , que fornecerá imediatamente z_{A1} . Pode-se rescrever K' como:

$$K' = \frac{KRT}{f^0(V-b)} = \frac{KRT}{qf^0(\tilde{V}-b_{A1})} = \frac{K''}{q} \quad (3.2-37)$$

em que K'' , definido como:

$$K'' = \frac{KRT}{f^0(\tilde{V}-b_{A1})} \quad (3.2-38)$$

é independente da extensão da auto-associação. Como:

$$q = \frac{1}{z_{A1}} = 1 + K' \quad (3.2-39)$$

tem-se:

$$q = 1 + \frac{K''}{q} \quad (3.2-40)$$

Resolvendo-se para q , e retendo-se somente a raiz positiva:

$$q = \frac{1 + \sqrt{1 + 4K''}}{2} \quad (3.2-41)$$

Substituindo-se a expressão de K'' (eq. 3.2-38):

$$q = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})}}}{2} \quad (3.2-42)$$

e a expressão da pressão (eq. 3.2-14), escrita somente em termos dos parâmetros do monômero e de variáveis macroscópicas, torna-se:

$$P = \left(\frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})}}} \right) \frac{RT}{\tilde{V} - b_{A1}} - \frac{a_{A1}}{\tilde{V}(\tilde{V} + b_{A1})} \quad (3.2-43)$$

Essa expressão é análoga àquela obtida por Heidemann e Prausnitz (1976) e já sugerida por Meyer e van der Wyk (1937). Note-se que, anulando-se K , de modo a tornar nula a auto-associação, a equação retorna à de Soave.

3.3. Resolução do equilíbrio de fases

Obtida a expressão da pressão, a atenção deve-se voltar para a maneira com que o equilíbrio de fases será resolvido. Em princípio, tal não deveria trazer nenhuma dificuldade; entretanto, dá-se justamente o contrário: muito na literatura é dito sobre a forma das equações para fluidos auto-associativos, pouco, sobre a maneira de utilizá-las. Apesar disso, as hipóteses feitas na obtenção da equação de estado são suficientes para que o equilíbrio de fases seja calculado rigorosamente.

Inicialmente, deve-se verificar que, uma vez que pela hipótese 1 considera-se o fluido auto-associativo como uma mistura de multímeros, a condição de equilíbrio entre duas fases α e β é dada pela igualdade de temperatura, pressão e de potenciais químicos dos componentes (Modell e Reid, 1983), o que equivale a dizer:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (3.3-1)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (3.3-2)$$

$$\mu_{Aj}^\alpha = \mu_{Aj}^\beta \quad (3.3-3)$$

Como, entretanto, o lema 1 diz que o valor de μ_{Ai} é proporcional a i , então o equilíbrio pode ser calculado somente pela relação entre o potencial do monômero nas duas fases:

$$\mu_{Ai}^{\alpha} = \mu_{Ai}^{\beta} \quad (3.3-4)$$

A incorporação do equilíbrio à equação de estado cumpre o papel de garantir que os diversos multímeros estejam em equilíbrio no seio de uma mesma fase. Assim, se for verificado o equilíbrio de um multímero qualquer nas duas fases, o equilíbrio será verificado também para todos os outros multímeros. Isso pode ser visto, por exemplo, pela substituição da fração molar do multímero (eq. 3.2-32) na expressão de sua fugacidade (eq. 3.2-25):

$$\ln\left(\frac{f_{Ai}}{P}\right) = i \ln\left(\frac{f_{Ai}}{P}\right) + (i-1) \ln\left(\frac{KP}{f^0}\right) \quad (3.3-5)$$

Por meio dessa expressão, verifica-se que se $f_{Ai}^{\alpha} = f_{Ai}^{\beta}$, então $f_{Ai}^{\alpha} = f_{Ai}^{\beta}$.

Outra conseqüência da consideração de que o fluido auto-associativo seja uma mistura é o fato de que o equilíbrio de fases não pode ser resolvido pela igualdade do potencial químico do fluido auto-associativo nas duas fases, isto é, pela igualdade da energia livre de Gibbs molar. Esse fato vem da equação (3.1-4) e do fato de que o potencial químico de um componente em solução é o valor de sua energia livre de Gibbs parcial molar, o que leva a:

$$\mu = q\mu_{Ai} \quad (3.3-6)$$

Como μ_{Ai} é o mesmo nas duas fases, em um estado de equilíbrio, e o valor de q é diferente, os potenciais serão diferentes. A igualdade, em um estado de equilíbrio de duas fases, se dá com o potencial macroscópico, isto é:

$$\tilde{\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} \quad (3.3-7)$$

pois esse potencial é igual ao potencial do monômero, conforme o lema 2, demonstrado primeiramente por Prigogine e Defay (1954).

O equilíbrio, portanto, deve ser calculado rigorosamente a partir da expressão da fugacidade do monômero (eq. 3.2-23), que pode ser escrita simplesmente:

$$\ln\left(\frac{f_{A1}}{P}\right) = \ln\left(\frac{z_{A1}RT}{qP(\tilde{V} - b_{A1})}\right) + \frac{b_{A1}}{q(\tilde{V} - b_{A1})} - \frac{a_{A1}}{RTb_{A1}} \ln\left(\frac{\tilde{V} + b_{A1}}{\tilde{V}}\right) - \frac{a_{A1}}{RT(\tilde{V} + b_{A1})} \quad (3.3-8)$$

A opção pelo uso da fugacidade em lugar do potencial, entretanto, torna difícil a utilização de uma abordagem macroscópica, isto é, a utilização de uma fugacidade macroscópica obtida via energia livre de Helmholtz de partida. A razão disso está no fato de que o potencial macroscópico, uma vez utilizada a abordagem química, é uma relação matemática, e não é um potencial em sentido estrito⁷. Se na equação (3.2-15) se utilizassem \tilde{n} (em lugar de n) e \underline{V}^0 pertinente, obter-se-ia:

$$\underline{A}(T, \underline{V}, \tilde{n}) - \underline{A}^0(T, \underline{V}^0, \tilde{n}) = \tilde{n}RT \ln\left(\frac{\underline{V}^0}{\underline{V} - \tilde{n}b_{A1}}\right) + \tilde{n} \frac{a_{A1}}{b_{A1}} \ln\left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + \tilde{n}b_{A1}}\right) \quad (3.3-9)$$

Calculando a fugacidade macroscópica, derivando a equação acima com respeito ao número de moles macroscópico, tem-se:

$$\ln\left(\frac{\tilde{f}_A}{P}\right) = \ln\left(\frac{RT}{P(\tilde{V} - b_{A1})}\right) + \frac{b_{A1}}{(\tilde{V} - b_{A1})} - \frac{a_{A1}}{RTb_{A1}} \ln\left(\frac{\tilde{V} + b_{A1}}{\tilde{V}}\right) - \frac{a_{A1}}{RT(\tilde{V} + b_{A1})} \quad (3.3-10)$$

A fugacidade assim obtida não é equivalente à fugacidade do monômero, e, portanto, os dois conceitos não são intercambiáveis. Também não é possível calcular a energia livre de Helmholtz de partida com base no número de moles efetivo e derivá-la com respeito ao número de moles macroscópico. Nesse caso, a par da incoerência interna ao desenvolvimento (pois em parte dele o fluido seria considerado como uma mistura, e em outra parte, não), a expressão obtida seria:

$$\ln\left(\frac{\tilde{f}_A}{P}\right) = \frac{1}{q} \ln\left(\frac{RT}{qP(\tilde{V} - b_{A1})}\right) + \frac{b_{A1}}{q(\tilde{V} - b_{A1})} - \frac{a_{A1}}{RTb_{A1}} \ln\left(\frac{\tilde{V} + b_{A1}}{\tilde{V}}\right) - \frac{a_{A1}}{RT(\tilde{V} - b_{A1})} \quad (3.3-11)$$

⁷ O que não quer dizer que não se possa definir uma fugacidade macroscópica, mas apenas é impossível calcular um coeficiente macroscópico de fugacidade por meio de uma equação de estado.

expressão que também não é equivalente à fugacidade do monômero.

No caso do modelo de associação linear infinita, a fração molar do monômero pode ser obtida pelas equações (3.2-36) e (3.2-42), fornecendo:

$$z_{A1} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})}}} \quad (3.3-12)$$

O algoritmo para obtenção da pressão de saturação, feitas as alterações pertinentes, é análogo àquele de um composto que não se auto-associa. Para o modelo de associação linear infinita, têm-se os seguintes passos:

- i. estima-se a pressão de vapor a uma dada temperatura;
- ii. calcula-se o volume molar macroscópico para as fases líquida e vapor por meio da equação (3.2-43);
- iii. calcula-se a fração molar do monômero nas duas fases pela equação (3.3-12);
- iv. calcula-se a fugacidade do monômero nas duas fases pela equação (3.3-8);
- v. verifica-se se a igualdade (ou proximidade suficiente) dos valores da fugacidade foi satisfeita. Se foi, o cálculo está terminado e a pressão estimada é a pressão de saturação. Se não foi, altera-se a estimativa da pressão:

$$p^{k+1} = \frac{f_{A1,L}^k}{f_{A1,V}^k} p^k \quad (3.3-13)$$

e retorna-se ao passo ii.

3.3.1. A resolução do equilíbrio de fases na literatura

A resolução do equilíbrio de fases, no caso particular de estudos em que a abordagem química é utilizada, tornou-se, em virtude de desvios de interpretação a que foi submetida, um ponto chave de diferença entre diversos trabalhos, embora não haja suscitado discussões como as aproximações feitas na dedução da equação de estado.

A principal fonte de equívocos é a noção de que o potencial do monômero é igual ao potencial macroscópico do fluido auto-associativo (lema 2). Embora isso seja verdadeiro, uma vez feita a consideração de que os multímeros estão em equilíbrio, é

necessário proceder com cautela ao tirar conclusões:

i. não é possível assumir que a igualdade da fugacidade do composto auto-associativo (entendida, por exemplo, como uma fugacidade de mistura, como em Modell e Reid (1983) ou como uma das expressões para uma fugacidade macroscópica anteriormente cogitadas) automaticamente resolva o equilíbrio de fases para o monômero (e, por extensão, para todos os multímeros); não há relação de consequência entre as afirmações.

ii. embora por facilidade de terminologia se possa referir aos parâmetros do monômero como parâmetros do composto auto-associativo puro, não é possível confundir os dois conceitos. Essa ausência de diferenciação tende a causar alguma confusão na dedução de expressões de fugacidade e potencial.

Anderko (1989c, 1991b) resolveu o equilíbrio de fases como se o efeito da auto-associação apenas fosse acrescentar mais um termo à equação de estado; sua abordagem já foi tratada no capítulo 2.

Ikonomou e Donohue (1987) resolveram o equilíbrio de fases por meio da igualdade da fugacidade (f_A) do composto auto-associativo, entendida como aquela obtida por meio da expressão:

$$\ln\left(\frac{f_A}{\tilde{z}_A P}\right) = \ln(\phi_{A1}) - \ln(q) \quad (3.3-14)$$

O procedimento acima de fato faz com que o equilíbrio de fases seja resolvido para o composto auto-associativo puro, pois quando $\tilde{z}_A = 1$, então $q = 1/z_{A1}$ e

$$\ln\left(\frac{f_A}{P}\right) = \ln\left(\frac{f_{A1}}{P}\right) \quad (3.3-15)$$

Quando há a mistura com um composto inerte, entretanto, a fugacidade obtida pela equação (3.3-14) não corresponde à fugacidade do monômero, que é a condição rigorosa de equilíbrio.

Elliott, Suresh e Donohue (1990) não apresentaram a maneira com que resolvem o equilíbrio de fases. Suresh e Elliott (1991), em artigo sobre sistemas que contêm mais de um composto auto-associativo, resolveram o equilíbrio de fases pelo que chamam, sem definir, de fugacidade do composto auto-associativo. Entretanto, a manipulação algébrica das equações resultantes permite verificar que tal fugacidade é, embora em

nenhum momento isso seja estabelecido, numericamente igual à fugacidade do monômero. Mesmo que outras aproximações comprometam a solução apresentada (como a expressão da fração molar do monômero), é utilizado no cálculo do equilíbrio de fases uma expressão em princípio exata.

Elliott e Lira (1996) apresentaram as deduções provavelmente subjacentes a esses dois artigos: a igualdade da fugacidade do monômero com a do fluido aparece como uma consequência do desenvolvimento, e não seu ponto de partida. Os autores iniciam o desenvolvimento partindo do que chamam, literalmente, "*coeficiente de fugacidade baseado no número efetivo de moles,*" que não é definido em nenhum momento, mas que se demonstra ser igual ao coeficiente de fugacidade do monômero. Os autores não disseram como esse coeficiente de fugacidade foi obtido, nem o que efetivamente entendem por fugacidade do fluido auto-associativo.

Touba e Mansoori (1996) e Aghamiri, Mansoori e Modarres (1997), à parte outras aproximações, fizeram uso do potencial do composto auto-associativo entendido como uma mistura. Góral (1996) também fez uso de argumentação semelhante.

É preciso ressaltar que as inconsistências aqui apontadas não encontram eco em trabalhos que não utilizam equações de estado. Assim, a resolução do equilíbrio de fases por meio do equilíbrio do monômero foi explicitamente adotada, por exemplo, por Marek e Standart (1954), para ácidos carboxílicos, e Panayiotou (1988), para álcoois.

Nos trabalhos em que a teoria da perturbação é utilizada, não se faz a hipótese de formação de agregados independentes, de modo que a resolução do equilíbrio pode ser feita da mesma forma que para compostos inertes, apenas acrescentando-se os termos relacionados à auto-associação na expressão da energia livre de Helmholtz de partida.

A abordagem apresentada neste trabalho abre mão da resolução do equilíbrio de fases por meio de uma propriedade com significado macroscópico; procurou-se o rigor em detrimento de uma maior facilidade de compreensão.

3.4. Resultados

Em todo o desenvolvimento anterior, o fluido auto-associativo foi tratado como uma mistura de multímeros. Na impossibilidade de se obter dados experimentais para os esses multímeros, expressões para os parâmetros a_{Ai} e b_{Ai} em função dos parâmetros do

monômero e da extensão da cadeia foram utilizadas. Estabelecidas todas as hipóteses do modelo e deduzidas todas as suas expressões, resta indagar como serão obtidos os parâmetros do monômero e a constante de equilíbrio.

Como o principal objetivo deste trabalho é a utilização da equação de estado para a resolução do equilíbrio líquido-vapor (por meio da obtenção de expressões para a fugacidade), dados de pressão de saturação serão utilizados para ajustar o valor das incógnitas. Serão procurados os valores que minimizem a média dos valores absolutos (módulo) do desvio relativo no cálculo da pressão de saturação a várias temperaturas, o que é equivalente ao problema de otimização não linear:

$$\min \sum_{j=1}^n \frac{|P_{\text{calc}}^{\text{sat}}(T_j) - P_{\text{exp}}^{\text{sat}}(T_j)|}{P_{\text{exp}}^{\text{sat}}(T_j)} \quad (3.4-1)$$

A constante de equilíbrio a uma temperatura T pode ser escrita como:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.4-2)$$

Os valores de entalpia e entropia de associação no estado padrão serão considerados constantes (independentes da temperatura). Valores encontrados na literatura, como, por exemplo, em Hofman e Nagata (1986b), não podem ser utilizados na aplicação do modelo, pois o estado padrão estabelecido é diferente. Entretanto, o valor da entalpia de associação pode ser utilizado para comparação, pois a variação da constante de equilíbrio com respeito à temperatura deve ser semelhante.

Uma abordagem possível para a obtenção dos parâmetros do monômero é considerá-los como valores ajustáveis. Esse procedimento, que é o mais utilizado em toda a literatura, demonstrou padecer, no caso específico deste trabalho, de alguns problemas:

- i. não se pode utilizar somente o desvio na pressão como função objetivo (eq. 3.4-1), pois o desvio no volume molar macroscópico da fase líquida cresceria muito, comprometendo o cálculo do equilíbrio de fases multicomponente.
- ii. há a possibilidade de ocorrência de vários pontos de mínimo, dificultando o processo de ajuste ou até mesmo impossibilitando que se consiga um mínimo global. Alguns pontos de mínimo podem corresponder a valores sem significação física.

Outra abordagem utilizada é considerar os parâmetros do monômero iguais aos

do homomorfo, um composto (hipotético) totalmente idêntico ao composto auto-associativo, exceto na capacidade de se auto-associar. O homomorfo tem sido aproximado por compostos de peso molecular próximo ou idêntico incapazes de formar ligações de hidrogênio. Hofman e Nagata (1986ab) e Hofman (1990) utilizam éteres para representar os homomorfos dos álcoois; Elliott, Suresh e Donohue (1990) utilizam hidrocarbonetos, e Kontogeorgis et al. (1996) mencionam a possibilidade do uso de aldeídos e cetonas. Apesar da clara desvantagem de corresponder a uma aproximação (em virtude da necessária inexatidão do homomorfo), essa abordagem assegura a ocorrência de um único mínimo, com significação física, no processo de otimização, e evita que se tenha de arbitrar um peso para o desvio no cálculo do volume na função objetivo.

Na implementação do modelo de associação linear infinita serão utilizados os parâmetros do homomorfo como parâmetros do monômero. O homomorfo de um álcool será aproximado pelo hidrocarboneto obtido pela substituição do grupo hidroxila por um grupo metila; assim, o etano representará o homomorfo do metanol, o propano, do etanol, etc. A utilização de éteres ou aldeídos e cetonas traria problemas como a inexistência do composto que aproximaria o homomorfo de alguns álcoois (como exemplo, o éter próximo ao metanol) ou a ausência de dados para os compostos existentes.

Assim, com os dados de pressão e temperatura críticas e fator acêntrico do hidrocarboneto conveniente, e utilizando um algoritmo de otimização não-linear, foram obtidos os valores de entalpia e entropia de associação de 14 alcanóis e do fenol. O algoritmo utilizado é a versão discreta do método de Rosenbrock (Bazaraa, Sherali e Shetty, 1993), modificada de modo a fazer com que a minimização seja canalizada (isto é, com região factível limitada inferior e superiormente em cada coordenada), programada em linguagem Fortran. A eficácia do algoritmo foi testada com funções convexas de mínimo conhecido.

No processo de obtenção dos valores ótimos, serão utilizados dados de pressão de vapor a temperaturas superiores a 273K e inferiores a $T_r=0,9$ para o álcool considerado. A razão de se limitar superiormente a temperatura é que os mecanismos com que a ligação de hidrogênio se estabelece mudam nas proximidades do ponto crítico; assim, Luck e Ditter (1968), por exemplo, consideraram nula a auto-associação no ponto crítico, embora outros autores sejam mais cautelosos a esse respeito (Arai,

1997). Esse limite superior também é utilizado por outros autores como Kontogeorgis et al. (1996) e Huang e Radosz (1990).

As propriedades críticas e o fator acêntrico dos álcoois utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3.4-1.

Tabela 3.4-1. Propriedades dos álcoois.

Álcool	T _c (K)	P _c (bar)	ω
metanol	512,6	79,88	0,5612
etanol	513,9	60,58	0,6423
1-propanol	536,8	51,04	0,6162
2-propanol	508,3	47,62	0,6648
1-butanol	563,0	44,23	0,5901
2-butanol	536,0	41,79	0,5743
2-metil-1-propanol	547,8	43,00	0,5902
2-metil-2-propanol	506,2	39,73	0,6130
1-pentanol	588,2	39,09	0,5785
2-pentanol	n. e.	n. e.	n. e.
3-pentanol	n. e.	n. e.	n. e.
2-metil-1-butanol	n. e.	n. e.	n. e.
3-metil-1-butanol	n. e.	n. e.	n. e.
ciclo-pentanol	n. e.	n. e.	n. e.
fenol	694,3	61,30	0,4454

Ref.: Smith e Srivastava (1986b). n.e.: não encontrado na literatura consultada.

Os valores dos parâmetros dos homomorfos⁸ utilizados estão listados na Tabela 3.4-2.

Tabela 3.4-2. Propriedades dos homomorfos.

Álcool	Homomorfo	T _c (K)	P _c (bar)	ω	Ref.
metanol	etano	305,43	48,84	0,0990	1
etanol	propano	369,82	42,50	0,1520	1
1-propanol	n-butano	425,16	37,97	0,2010	1
2-propanol	iso-butano	408,13	36,48	0,1850	1
1-butanol	n-pentano	469,49	33,60	0,2540	1
2-butanol	iso-pentano	460,39	34,11	0,2220	1
2-metil-1-propanol	iso-pentano	460,39	34,11	0,2220	1
2-metil-2-propanol	neo-pentano	433,77	31,96	0,1961	2
1-pentanol	n-hexano	507,30	30,10	0,3010	1
2-pentanol	2-metil-pentano	497,45	30,10	0,2820	1
3-pentanol	3-metil-pentano	504,35	31,24	0,2740	1
2-metil-1-butanol	3-metil-pentano	504,35	31,24	0,2740	1
3-metil-1-butanol	2-metil-pentano	497,45	30,10	0,2820	1
ciclo-pentanol	metil-ciclo-pentano	532,79	37,85	0,2347	2
fenol	tolueno	593,95	40,53	0,2600	1

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

Observa-se que a diferença entre os valores de temperatura e pressão críticas cai conforme aumenta o número de átomos de carbono na molécula do álcool. É interessante notar, pela Tabela 3.4-3, que, enquanto o valor de b é praticamente o

⁸ Por facilidade de notação, doravante se utilizará a palavra homomorfo, que designa um composto hipotético, para representar o hidrocarboneto cujos dados serão utilizados para o monômero.

mesmo para o álcool como para o homomorfo (o que é coerente com a significação física de b , o volume excluído), o valor de a_c do homomorfo é bastante inferior para os álcoois mais leves, crescendo com o aumento da cadeia; o mesmo comportamento é notado com o fator acêntrico. Pode-se prever, com isso, que o efeito da auto-associação será maior para os álcoois mais leves, diminuindo conforme aumenta o tamanho da cadeia (embora ainda deva ser importante para o 1-pentanol, como se pode inferir pela relação entre o fator acêntrico dos compostos). Em álcoois de peso molecular muito mais elevado, o efeito da cadeia carbônica deve terminar por se sobrepor à presença do grupo hidroxila.

Tabela 3.4-3. Razão entre parâmetros da equação de estado.

Álcool	$(b_{\text{homomorfo}}/b_{\text{álcool}})$	$(a_{c,\text{homomorfo}}/a_{c,\text{álcool}})$	$\omega_{\text{homomorfo}}/\omega_{\text{álcool}}$
metanol	0,9745	0,5807	0,1764
etanol	1,0257	0,7382	0,2366
1-propanol	1,0647	0,8432	0,3262
2-propanol	1,0481	0,8416	0,2782
1-butanol	1,0977	0,9154	0,4304
2-butanol	1,0523	0,9039	0,3866
2-metil-1-propanol	1,0595	0,8904	0,3761
2-metil-2-propanol	1,0652	0,9128	0,3199
1-pentanol	1,1201	0,9660	0,5203

Os valores obtidos de entalpia e entropia de associação, no estado padrão em que $f^0=1$ bar, e as faixas de temperatura utilizadas estão na Tabela 3.4-4.

Tabela 3.4-4. Entalpia e entropia de associação.

Álcool	$-\Delta H^0$ (kcal/mol)	$-\Delta S^0$ (cal/mol K)	Temperatura (K)
metanol	5,369	21,542	280-459
etanol	5,288	22,424	279-455
1-propanol	5,051	22,291	280-475
2-propanol	5,031	22,792	279-452
1-butanol	4,753	21,703	295-497
2-butanol	4,555	22,149	281-481
2-metil-1-propanol	4,702	21,896	300-491
2-metil-2-propanol	4,496	22,370	304-443
1-pentanol	4,686	21,620	278-500
2-pentanol	4,855	23,329	276-392
3-pentanol	4,505	23,027	274-388
2-metil-1-butanol	5,075	23,264	279-402
3-metil-1-butanol	5,223	23,240	283-423
ciclo-pentanol	5,068	23,299	285-414
fenol	3,802	19,679	345-456

Os valores de entalpia de associação podem ser comparados com aqueles obtidos por Hofman e Nagata (1986b) a partir de dados de entalpia de vaporização dos álcoois:

Tabela 3.4-5. Entalpia de associação. Dados de Hofman e Nagata (1986b).

Álcool	$-\Delta H$ (kcal/mol)
metanol	5,54
etanol	5,49
1-propanol	5,44
2-propanol	5,40
1-butanol	5,39
1-pentanol	5,34

Nota-se que os valores encontrados por meio da regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor são próximos daquele obtidos por Hofman e Nagata (1986b). Não se poderia esperar que fossem idênticos, pois os dados dos autores referem-se à entalpia de associação das moléculas no estado líquido e condição de saturação, enquanto o valor deste trabalho refere-se a uma entalpia de associação no estado padrão de gás ideal. A proximidade dos valores, entretanto, é um argumento em favor da validade do procedimento adotado.

Os desvios obtidos no cálculo de pressão de saturação e volume da fase líquida na condição de saturação são dados na Tabela 3.4-6⁹.

⁹ Doravante, a equação a que o efeito da auto-associação foi incorporado será designada como ARKS, sigla cujo modo de formação foi consagrado por outros trabalhos (a palavra inglesa *association* mais a sigla da equação, ou as iniciais dos autores que lhe dão nome). Ressalte-se que com isso não se quer dizer que a equação ARKS seja uma equação distinta da de Soave, ao contrário: é bastante claro em todo o desenvolvimento que somente são usadas expressões dessa equação. O termo RKS designará a aplicação pura e simples da equação de Soave, utilizando os dados críticos e fator acêntrico do composto auto-associativo.

Também será utilizado o termo “equação ARKS” para se referir a todo o modelo, de modo a evitar circunlocuções como *resultados obtidos por meio da equação ARKS resolvendo-se o equilíbrio por meio da fugacidade do monômero*, em cujo lugar se dirá simplesmente *resultados obtidos por meio da equação ARKS*.

Tabela 3.4-6. Média dos valores absolutos dos desvios relativos no cálculo de pressão de saturação e volume da fase líquida saturada.

Álcool	$ \overline{\Delta P} $ % (ARKS)	$ \overline{\Delta P} $ % (RKS)	$ \overline{\Delta \tilde{V}} $ % (ARKS)	$ \overline{\Delta \tilde{V}} $ % (RKS)
metanol	2,02	5,33	5,39	36,23
etanol	2,68	2,70	4,40	23,75
1-propanol	4,05	4,74	3,97	18,02
2-propanol	3,84	4,23	3,98	18,51
1-butanol	4,90	9,62	3,36	14,77
2-butanol	5,33	12,97	3,45	16,70
2-metil-1-propanol	4,45	8,55	3,61	15,07
2-metil-2-propanol	2,82	6,19	3,06	14,52
1-pentanol	5,10	17,77	5,27	12,60
2-pentanol	2,04	n. c.	6,07	n. c.
3-pentanol	2,59	n. c.	5,63	n. c.
2-metil-1-butanol	1,62	n. c.	4,14	n. c.
3-metil-1-butanol	2,49	n. c.	4,08	n. c.
ciclo-pentanol	2,39	n. c.	5,48	n. c.
fenol	1,04	4,85	12,00	0,93

n. c.: não calculado.

A equação ARKS proporciona, em relação à equação RKS, uma melhora no cálculo da pressão de saturação, que era esperada, vez que dados dessa propriedade estão sendo usados no processo de ajuste como função objetivo. Entretanto, tal melhora não é tão grande quanto em princípio se poderia imaginar. Isso ocorre porque a capacidade de ajuste está limitada pela habilidade da equação fundamental (Soave) na resolução do equilíbrio multi-componente; como somente suas expressões são

utilizadas, não há o acréscimo de parâmetros com ampla liberdade de ajuste.

A distribuição dos desvios com respeito à temperatura segue um padrão distinto nas duas equações; pode-se observar esse fato, por exemplo, no gráfico da pressão de saturação do etanol (Figura 3.4-1). O desvio obtido pela equação RKS é maior a baixas temperaturas, e tende a diminuir a medida em que se aproximam as regiões de $T_r=0,7$ e crítica, para as quais a equação é ajustada¹⁰. A equação ARKS fornece um desvio médio mais uniformemente distribuído, comportamento devido ao próprio processo de obtenção de seus parâmetros.

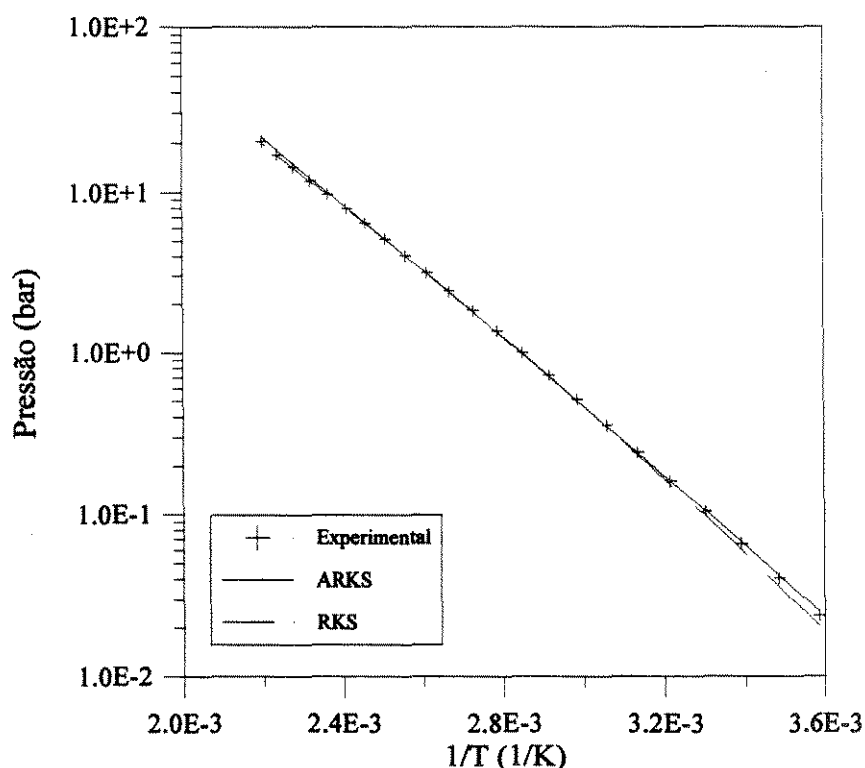


Figura 3.4-1. Pressão de saturação do etanol.

¹⁰ Os dados de pressão de vapor que originaram os parâmetros de Graboski e Daubert (1978) diziam respeito a hidrocarbonetos; entretanto, é de se esperar que a equação funcione também para os outros compostos. Da mesma forma que a equação de Redlich-Kwong (1949) fornece um valor correto para todas as substâncias (a pressão crítica), uma equação de estados correspondentes de três parâmetros deveria fornecer o valor correto para o segundo ponto de ajuste ($T_r=0,7$, pela utilização do fator acêntrico de Pitzer). A necessidade do uso de um banco de dados se dá em virtude da impossibilidade de resolução algébrica do referido problema.

No que diz respeito ao comportamento volumétrico, a aplicação do modelo associativo tem o efeito de aproximar dos pontos experimentais a curva calculada do volume molar macroscópico da fase líquida saturada (exceto para o fenol, para o qual a equação RKS, sem dúvida devido a um cancelamento de erros, produz um desvio mínimo), mudando ligeiramente sua forma. Deve-se notar que isso se dá sem que o desvio no cálculo do volume da fase líquida faça parte da função objetivo. O comportamento pode ser analisado pela Figura 3.5-2, também para o etanol.

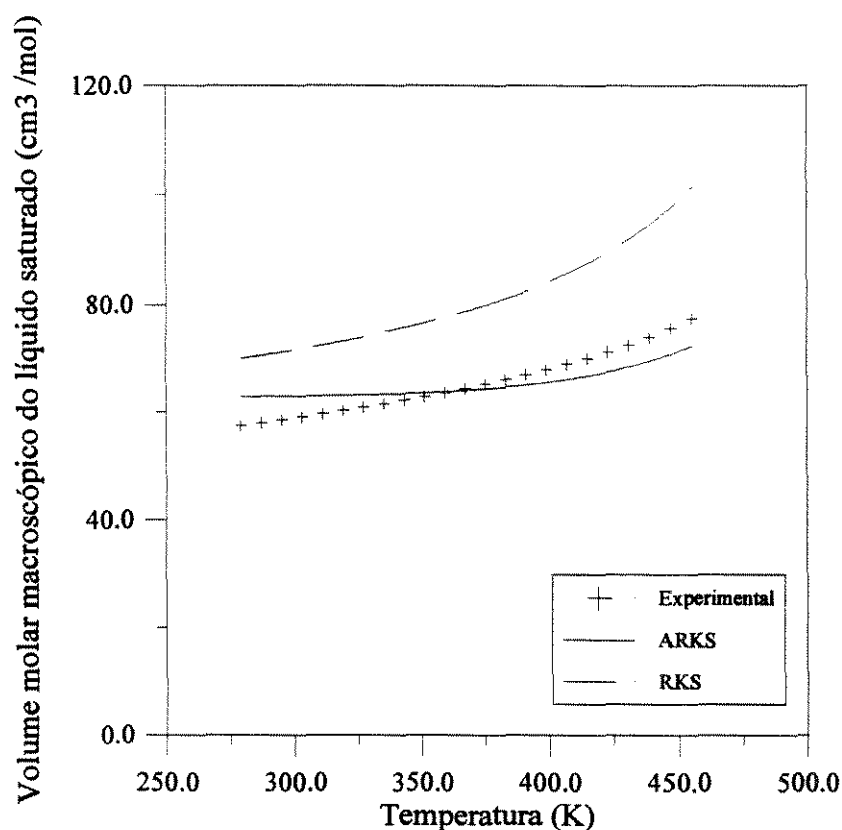


Figura 3.4-2. Volume molar macroscópico da fase líquida saturada para o etanol.

A aplicação do modelo não faz simplesmente que o volume calculado seja deslocado. Há uma mudança, ainda que pequena, na forma da curva: a equação ARKS é menos sensível - nesse aspecto particular - à mudança de temperatura. Também a curva de pressão em função do volume macroscópico apresenta, para essa equação, uma diferença considerável quando comparada à curva da equação RKS: é mais inclinada na região próxima à raiz do líquido, fazendo com que o valor da raiz da equação ARKS esteja muito mais próximo do valor do volume excluído do monômero do que o valor da

raiz da equação RKS está do volume excluído do álcool. Esse comportamento pode ser visto na Figura 3.4-3, em que o termo pressão indica simplesmente a aplicação da equação de estado, sem atentar para a significação física do resultado.

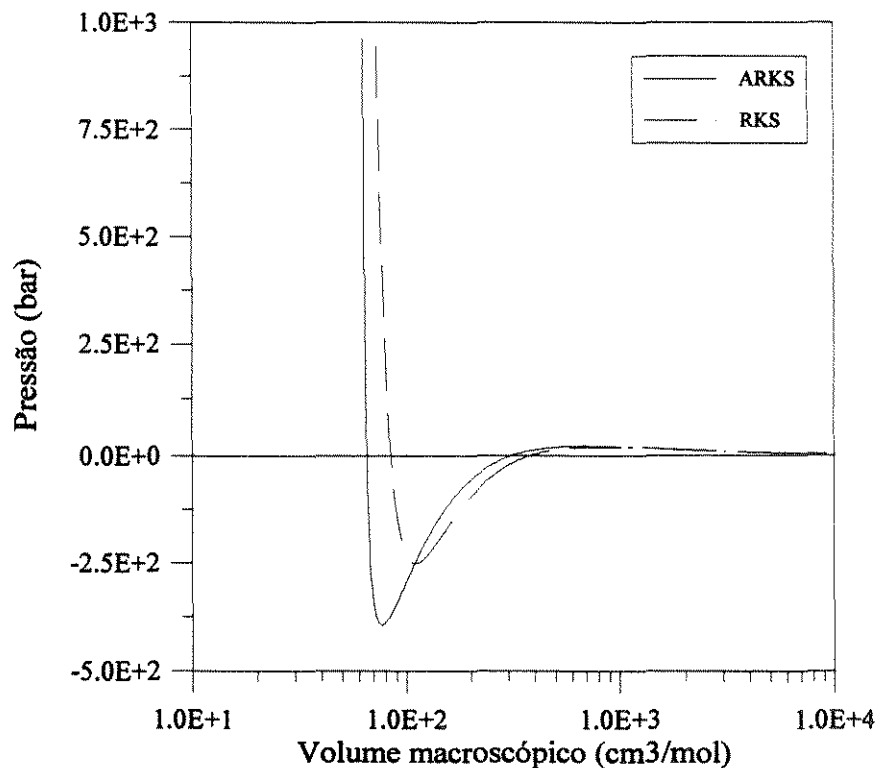


Figura 3.4-3. Pressão em função do volume molar macroscópico para o etanol a 400K.

Observa-se que, enquanto os dois valores de b são muito próximos ($b_{AI}=62,7$ cm^3/mol , na equação ARKS, e $b=61,1$ cm^3/mol , na equação RKS) a curva da equação ARKS corta o eixo das abscissas em $65,5$ cm^3/mol , enquanto a equação RKS somente o faz em $84,3$ cm^3/mol . Essa característica da equação ARKS torna especialmente difícil a obtenção da raiz da fase líquida. Nesse caso, recomenda-se (como foi implementado neste trabalho) a utilização do método da bisseção (Ruggiero e Lopes, 1988) em seu cálculo, pois métodos que calculam ou aproximam a derivada (como o da secante) tem a convergência dificultada.

O último ponto a ser observado diz respeito ao grau de associação previsto pela equação. É impossível comparar esses dados com, por exemplo, aqueles oriundos de simulações de dinâmica molecular (pois nesse caso são utilizados critérios microscópicos que definem a formação de um multímero, como em Haughney, Ferrario

e McDonald (1987), enquanto o ajuste por dados de ELV mede justamente a manifestação macroscópica da auto-associação), ou dados de espectroscopia (pois a auto-associação deve ser suposta nula em determinada situação, como o ponto crítico em Luck e Ditter (1968)). Pode-se, entretanto, analisar esses resultados. O gráfico da fração molar efetiva do monômero na fase líquida e condição de saturação para o etanol está na Figura 3.4-4.

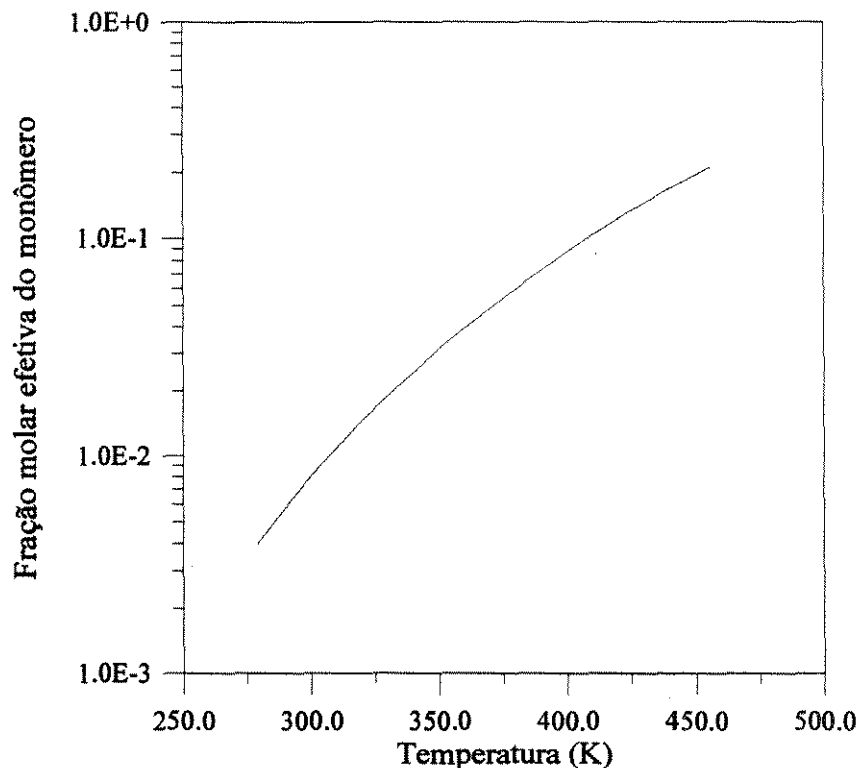


Figura 3.4-4. Fração molar efetiva do monômero para o etanol.

Nota-se que a fração molar cresce, mas sem que a extrapolação dessa curva preveja o desaparecimento da auto-associação na temperatura crítica. Isso poderia ser verificado de antemão pela inspeção da equação que fornece a fração molar do monômero (eq. 3.3-12):

$$z_{A1} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})}}} \quad (3.4-3)$$

O valor de z_{A1} só pode tender à unidade se o volume molar macroscópico tender ao infinito ou a constante de equilíbrio K tender a zero, e nenhuma das condições é

naturalmente satisfeita nas proximidades do ponto crítico. Note-se, entretanto, que o modelo não foi utilizado nessa região, pois, mudando o mecanismo de auto-associação, deixa de ser válida a hipótese 1, que fundamenta todo o desenvolvimento posterior.

Na Figura 3.4-5 apresenta-se a fração molar do monômero na fase líquida saturada em função da temperatura reduzida para diversos álcoois. Observa-se que a fração molar é tanto menor quanto menor for a cadeia carbônica do álcool, o que confirma a análise preliminar da Tabela 3.4-3, de que a auto-associação diminuiria com o aumento da cadeia carbônica. Nota-se também que as curvas têm forma bastante semelhante, parecendo terem sido deslocadas.

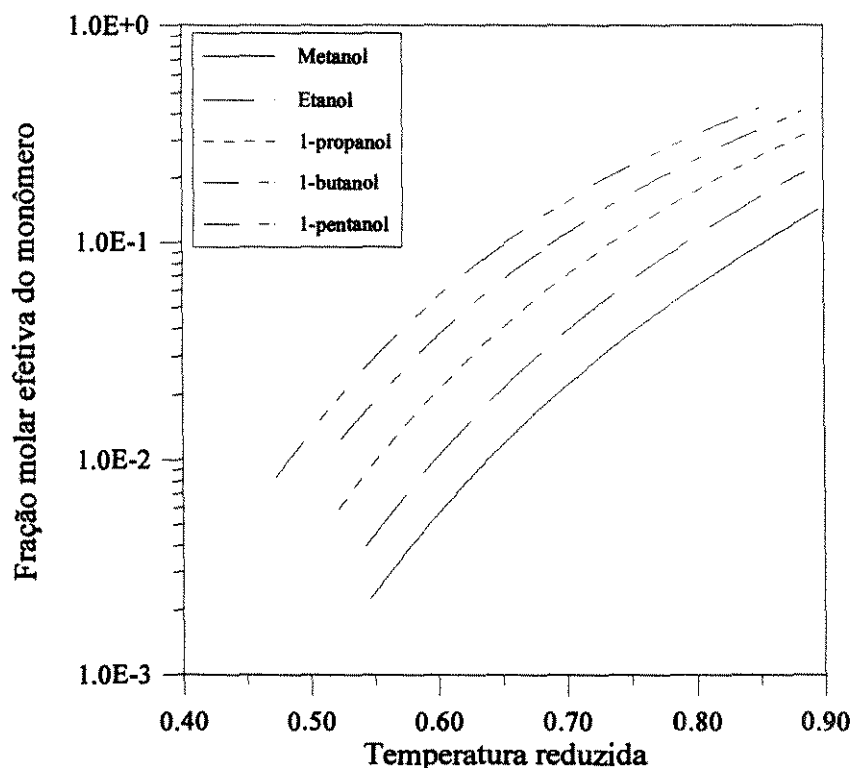


Figura 3.4-5. Fração molar efetiva do monômero em função da temperatura reduzida.

A auto-associação calculada na fase vapor, ao contrário do que ocorre com os ácidos carboxílicos, pode ser negligenciada para os álcoois na faixa de temperatura estudada.

3.5. Conclusões

O desenvolvimento anterior demonstrou que é possível se estender a abordagem de Heidemann e Prausnitz (1976) para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de álcoois puros, de maneira rigorosa e sem utilização de outras expressões que já não houvessem sido utilizadas na dedução da expressão da pressão.

A aplicação do modelo ao ajuste dos dados de 15 álcoois (14 alcanóis e o fenol) mostrou que, embora haja uma melhora no cálculo da pressão de saturação, ela está limitada à habilidade da equação utilizada (Soave) no cálculo de equilíbrio multicomponente. Nesse ajuste, a utilização de hidrocarbonetos para aproximar os parâmetros do homomorfo mostrou-se eficiente.

Há uma melhora geral no cálculo do volume macroscópico da fase líquida saturada, embora haja também uma ligeira diferença na forma das curvas de volume. A equação modificada mostra uma inclinação acentuada na curva de pressão em função do volume na região da fase líquida, que faz com que métodos que calculam ou aproximam a derivada tenham sua convergência dificultada, e métodos como a da bisseção devam ser utilizados.

Os valores de entalpia de associação são bastante próximos daqueles obtidos por Hofman e Nagata (1986b) por meio de dados de entalpia de vaporização.

A extrapolação da curva da fração molar do monômero na fase líquida saturada não permite concluir que, respeitadas as hipóteses feitas, haja uma tendência da auto-associação a desaparecer nas imediações do ponto crítico.

4. Modelo de associação linear infinita II (mistura com compostos inertes)

O desenvolvimento do capítulo anterior é válido somente para um composto auto-associativo puro, mas pode ser estendido para misturas formadas por um composto auto-associativo e outros que são incapazes tanto de se auto-associar quanto de se associar com o primeiro - os chamados compostos inertes. Nesse capítulo, cuja estrutura é similar ao capítulo anterior, é feita essa extensão. Os lemas são rescritos com as modificações pertinentes e a expressão da pressão é obtida. A abordagem utilizada no cálculo do equilíbrio de fases de um composto auto-associativo puro é estendida para esse tipo de misturas. O resultado de sua aplicação no cálculo do ponto de bolha de 46 sistemas álcool / inertes é apresentado, indicando-se o comportamento geral e as peculiaridades de alguns deles.

4.1. Conceitos preliminares

Mantém-se inalterada a hipótese 1, enunciada na seção 3.1, pois a abordagem química continuará a ser utilizada. Com poucas modificações, é possível rescrever os lemas válidos para compostos auto-associativos puros. O lema 1 não se altera, enquanto os outros lemas tomam as formas:

Lema 2. O potencial químico macroscópico do composto auto-associativo em uma mistura é igual ao potencial químico do monômero na mesma mistura (Prigogine e Defay, 1954), isto é:

$$\tilde{\mu}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{n}_A} \right)_{T,P,n_D} = \mu_{A1} \quad (4.1-1)$$

Demonstração: idêntica à do lema 2 para compostos puros.

Lema 3. A adoção da abordagem química não acrescenta nenhum grau de liberdade a sistemas formados por misturas de fluidos auto-associativos e compostos inertes.

Demonstração: Seja p o tamanho do maior multímero de fração molar não nula e m o número de compostos inertes. Para as π fases presentes em equilíbrio, há $\pi(m+p+1)$ variáveis intensivas necessárias para descrever o sistema, $(\pi-1)*(m+p+2)$ relações de equilíbrio multifásico (igualdades de temperatura, pressão e potenciais químicos) e $p-1$ relações de equilíbrio químico independentes, fornecendo $F=3-\pi+m$, ou $F=(m+1)-\pi+2$, que é a relação dada pela regra de fases para misturas não reacionais.

4.2. Expressão da pressão

É necessário rescrever a hipótese 2, que diz respeito à equação de estado utilizada e às regras de mistura:

Hipótese 2. A mistura do fluido auto-associativo com as substâncias inertes comporta-se de acordo com uma equação da forma geral de Redlich-Kwong (1949):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (4.2-1)$$

em que a e b são funções dos parâmetros a_i e b_i dos diversos constituintes (multímeros ou inertes), com $a_i = a_i(T, \omega_i)$, e de suas frações molares, e são válidas as seguintes regras de mistura:

$$a = \sum_j \sum_k z_j z_k a_{jk} \quad (4.2-2)$$

$$b = \sum_j z_j b_j \quad (4.2-3)$$

com $a_{jk} = \sqrt{a_j a_k} (1 - \delta_{jk})$. O parâmetro de interação binária será considerado nulo entre dois multímeros quaisquer (em coerência com o desenvolvido para substâncias puras) e independente do tamanho da cadeia entre um multímero e um inerte.

As hipóteses 3 e 4 mantêm sua redação inalterada; desse modo, a extensão do modelo anteriormente desenvolvido para esse tipo de misturas é feita sem que sua estrutura seja mudada.

O desenvolvimento segue de perto as idéias de Ikonomou e Donohue (1986).

Definem-se frações molares efetivas:

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

$$z_{Aj} = \frac{n_{Aj}}{n} \quad (4.2-5)$$

e, como o número macroscópico de moles de uma amostra qualquer é:

$$\tilde{n} = \sum_{j=1}^m n_{Dj} + \sum_j j n_{Aj} = \sum_{j=1}^m n_{Dj} + \tilde{n}_A \quad (4.2-6)$$

pode-se definir frações molares macroscópicas:

$$\tilde{z}_{Dj} = \frac{n_{Dj}}{\tilde{n}} \quad (4.2-7)$$

$$\tilde{z}_A = \frac{\tilde{n}_A}{\tilde{n}} \quad (4.2-8)$$

que satisfazem:

$$\tilde{z}_{Dj} = \frac{z_{Dj}}{q} \quad (4.2-9)$$

$$\tilde{z}_A = \frac{\sum_j j z_{Aj}}{q} \quad (4.2-10)$$

Rescrevendo-se as expressões (4.2-2) e (4.2-3) para a mistura:

$$a = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m z_{Dj} z_{Dk} a_{DjDk} + 2 \sum_{j=1}^m \sum_k z_{Dj} z_{Ak} a_{DjAk} + \sum_j \sum_k z_{Aj} z_{Ak} a_{AjAk} \quad (4.2-11)$$

$$b = \sum_{j=1}^m z_{Dj} b_{Dj} + \sum_j z_{Aj} b_{Aj} \quad (4.2-12)$$

Chamando-se δ_{Dj} o parâmetro de interação binária entre um composto inerte j e qualquer multímero, e δ_{jk} o parâmetro de interação entre dois inertes j e k , pode-se escrever:

$$\begin{aligned}
a &= \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m z_{Dj} z_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) \\
&+ 2 \sum_{j=1}^m \sum_k z_{Dj} z_{Ak} \sqrt{a_{Dj} a_{Ak}} (1 - \delta_{Dj}) + \sum_j \sum_k z_{Aj} z_{Ak} \sqrt{a_{Aj} a_{Ak}}
\end{aligned} \tag{4.2-13}$$

Com as expressões dos parâmetros dos multímeros, equações (3.2-4) e (3.2-5), rescrevem-se as somas acima:

$$\begin{aligned}
a &= \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m z_{Dj} z_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) \\
&+ 2 \left(\sum_{j=1}^m z_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) \right) \left(\sum_k (kz_{Ak}) \right) + a_{A1} \left(\sum_k (kz_{Ak}) \right)^2
\end{aligned} \tag{4.2-14}$$

$$b = \sum_{j=1}^m z_{Dj} b_{Dj} + b_{A1} \sum_j j z_{Aj} \tag{4.2-15}$$

Substituindo-se as expressões para \tilde{z}_{Aj} e \tilde{z}_{Dj} , tem-se:

$$a = q^2 \left(\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \tilde{z}_{Dj} \tilde{z}_{Dk} \sqrt{a_{Dj} a_{Dk}} (1 - \delta_{jk}) + 2 \sum_{j=1}^m \tilde{z}_A \tilde{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) + \tilde{z}_A^2 a_{A1} \right) \tag{4.2-16}$$

$$b = q \left(\sum_{j=1}^m \tilde{z}_{Dj} b_{Dj} + \tilde{z}_A b_{A1} \right) \tag{4.2-17}$$

Os termos entre parênteses são independentes do grau de auto-associação e, possuídos os termos do monômero, os parâmetros de interação binária e a composição macroscópica, podem ser calculados. Assim sendo, definem-se os parâmetros macroscópicos:

$$\tilde{a} = \frac{a}{q^2} \tag{4.2-18}$$

$$\tilde{b} = \frac{b}{q} \tag{4.2-19}$$

A equação de estado, portanto, toma uma forma análoga àquela obtida para compostos puros:

$$P = \frac{RT}{q(\tilde{V} - \tilde{b})} - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}(\tilde{V} + \tilde{b})} \tag{4.2-20}$$

A fugacidade deve ser obtida por meio da energia livre de Helmholtz de partida:

$$\underline{A}(T, \underline{V}, n) - \underline{A}^0(T, \underline{V}^0, n) = nRT \ln \left(\frac{\underline{V}^0}{\underline{V} - nb} \right) + n \frac{a}{b} \ln \left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + nb} \right) \quad (4.2-21)$$

levando, para um multímero qualquer, a:

$$\ln \left(\frac{f_{Aj}}{z_{Aj}P} \right) = \ln \left(\frac{RT}{qP(\tilde{V} - \tilde{b})} \right) + j \frac{b_{A1}}{q(\tilde{V} - \tilde{b})} - j \frac{\tilde{a}b_{A1}}{RT\tilde{b}(\tilde{V} + \tilde{b})} - \left[\frac{2 \left(\sum_{j=1}^m \tilde{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) + \tilde{z}_A a_{A1} \right)}{RT\tilde{b}} - \frac{\tilde{a}b_{A1}}{RT\tilde{b}^2} \right] \ln \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V} + \tilde{b}} \right) \quad (4.2-22)$$

e, para os compostos inertes, a:

$$\ln \left(\frac{f_{Dj}}{z_{Dj}P} \right) = \ln \left(\frac{RT}{qP(\tilde{V} - \tilde{b})} \right) + \frac{b_{Dj}}{q(\tilde{V} - \tilde{b})} - \frac{\tilde{a}b_{Dj}}{RT\tilde{b}(\tilde{V} + \tilde{b})} - \left[\frac{2 \left(\sum_{k=1}^m \tilde{z}_{Dk} \sqrt{a_{Dk} a_{Dj}} (1 - \delta_{kj}) + \tilde{z}_A \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) \right)}{RT\tilde{b}} - \frac{\tilde{a}b_{Dj}}{RT\tilde{b}^2} \right] \ln \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V} + \tilde{b}} \right) \quad (4.2-23)$$

O equilíbrio químico deve ser calculado, como não poderia deixar de ser, da mesma maneira que para o composto auto-associativo puro (eq. 3.2-27):

$$K = \frac{\alpha_{Ai+1}}{\alpha_{Ai} \alpha_{A1}} \quad (4.2-24)$$

expressão que fornece:

$$K = \frac{f^0(V - b)}{RT} \frac{z_{Ai+1}}{z_{Ai} z_{A1}} \quad (4.2-25)$$

Define-se a fração molar em base livre de inertes como:

$$z'_{Ai} = \frac{n_{Ai}}{\sum_j n_{Aj}} \quad (4.2-26)$$

de modo que:

$$z_{Aj} = z_A z'_{Aj} \quad (4.2-27)$$

em que z_A é a razão entre o número de moles de multímero e o número de moles total.

A partir da equação (4.2-25):

$$K = \frac{f^0(V-b)}{z_A RT} \frac{z'_{Ai+1}}{z'_{Ai} z'_{A1}} \quad (4.2-28)$$

Definindo-se:

$$K' = \frac{z_A KRT}{f^0(V-b)} \quad (4.2-29)$$

Dos resultados anteriores, como $\sum_j z'_{Aj} = 1$, segue-se:

$$z'_{Ai} = \frac{1}{K'} (K' z'_{A1})^i \quad (4.2-30)$$

$$z'_{A1} = \frac{1}{1+K'} \quad (4.2-31)$$

$$\sum_j j z'_{Aj} = \frac{1}{z'_{A1}} \quad (4.2-32)$$

Por facilidade de manipulação, calcula-se:

$$\frac{1}{q} = \frac{n}{\bar{n}} = \frac{\sum_{j=1}^m n_{Dj}}{\bar{n}} + \frac{\sum_j n_{Aj}}{\bar{n}} \quad (4.2-33)$$

que fornece:

$$\frac{1}{q} = \sum_{j=1}^m \tilde{z}_{Dj} + \tilde{z}_A \frac{\sum_j n_{Aj}}{\sum_j j n_{Aj}} \quad (4.2-34)$$

Pela definição de z'_{Aj} (eq. 4.2-26), tem-se:

$$\frac{1}{q} = \sum_{j=1}^m \tilde{z}_{Dj} + \frac{\tilde{z}_A}{\sum_j j z'_{Aj}} \quad (4.2-35)$$

Substituindo a expressão para z'_{A1} (eq. 4.2-32), chega-se a:

$$\frac{1}{q} = 1 - \tilde{z}_A + \tilde{z}_A z'_{A1} \quad (4.2-36)$$

que, pela equação (4.3-31), pode ser rescrita como:

$$\frac{1}{q} = 1 - \tilde{z}_A + \frac{\tilde{z}_A}{1+K'} \quad (4.2-37)$$

Definindo-se:

$$K'' = \frac{KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})} \quad (4.2-38)$$

Calculando-se:

$$\frac{z_A}{q} = \frac{n}{\tilde{n}} \left(1 - \sum_{j=1}^m z_{Dj} \right) = \frac{1}{q} - \sum_{j=1}^m \tilde{z}_{Dj} = \frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \quad (4.2-39)$$

Substituindo-se na equação (4.2-37):

$$\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) = \frac{\tilde{z}_A}{1 + K'' \left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right)} \quad (4.2-40)$$

$$K'' \left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right)^2 + \left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right) - \tilde{z}_A = 0 \quad (4.2-41)$$

Resolvendo a expressão acima, e retendo somente a raiz positiva (para que seja respeitado o limite do composto auto-associativo puro), tem-se:

$$\left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right) = \frac{2\tilde{z}_A}{1 + \sqrt{1 + 4\tilde{z}_A K''}} \quad (4.2-42)$$

Substituindo-se a expressão de K'' :

$$\frac{1}{q} = \frac{2\tilde{z}_A}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})}}} + 1 - \tilde{z}_A \quad (4.2-43)$$

ou:

$$q = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})}}}{2\tilde{z}_A + (1 - \tilde{z}_A) \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})}} \right)} \quad (4.2-44)$$

com a qual a expressão da pressão torna-se:

$$P = \left(\frac{2\tilde{z}_A}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})}}} + 1 - \tilde{z}_A \right) \frac{RT}{\tilde{V} - \tilde{b}} - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}(\tilde{V} + \tilde{b})} \quad (4.2-45)$$

Essa equação é semelhante àquela obtida por Ikonomou e Donohue (1986). É fácil observar que ela se reduz à equação (3.2-43) quando a fração molar macroscópica do composto auto-associativo tende à unidade, e à equação de Soave, quando tal fração tende a zero.

4.3. Resolução do equilíbrio de fases

A argumentação relativa à resolução do equilíbrio de fases de compostos auto-associativos puros é válida para misturas com inertes. A condição de equilíbrio entre duas fases α e β é dada pela igualdade de temperatura, pressão e de potenciais químicos dos componentes (Modell e Reid, 1983), o que equivale a dizer:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (4.3-1)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (4.3-2)$$

$$\mu_{Dj}^\alpha = \mu_{Dj}^\beta, j=1, \dots, m \quad (4.3-3)$$

$$\mu_{Aj}^\alpha = \mu_{Aj}^\beta, i=1, \dots \quad (4.3-4)$$

A última igualdade pode ser escrita, como feito para substâncias puras, substituindo-se a igualdade dos potenciais dos multímeros pela igualdade dos potenciais do monômero:

$$\mu_{A1}^\alpha = \mu_{A1}^\beta \quad (4.3-5)$$

O procedimento para a resolução do equilíbrio de fases é análogo, nesse aspecto, ao apresentado na seção 3.3: a fugacidade do monômero é utilizada no lugar da fugacidade do próprio composto para resolver o equilíbrio de fases. Apenas algumas modificações que contemplem a nova dimensão do problema devem ser feitas.

A dificuldade aparente que surge no uso da igualdade da fugacidade do monômero como critério de equilíbrio de fases é que a soma das frações molares do monômero e dos inertes não é igual à unidade. Essa dificuldade é contornada utilizando-se as frações molares macroscópicas, cuja soma totaliza a unidade, nas correções das estimativas; desse modo, manipulam-se propriedades macroscópicas (as frações molares) mas calcula-se o equilíbrio de fases por meio de propriedades efetivas (a fugacidade dos inertes e do monômero).

Finalmente, cumpre lembrar que na expressão da fugacidade estão presentes

dados de composição efetiva; assim, deve-se expressar as frações molares efetivas do monômero e dos inertes em função das frações macroscópicas. Para o composto inerte, cuja fugacidade é fornecida pela equação (4.2-23), não há problema, pois a equação (4.2-9) fornece diretamente:

$$z_{Dj} = q\tilde{z}_{Dj} \quad (4.3-6)$$

O cálculo da fração molar do monômero é um pouco mais complicado, e não faz parte do desenvolvimento da forma final da equação da pressão (como ocorre no caso de compostos puros). Dado que:

$$z_{A1} = \frac{n_{A1}}{n} = \frac{n_{A1}}{n_A} \frac{n_A}{n} = z'_{A1} \frac{n_A}{n} \quad (4.3-7)$$

obtendo a expressão de z'_{A1} a partir da equação (4.2-36):

$$z'_{A1} = \frac{1}{\tilde{z}_A} \left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right) \quad (4.3-8)$$

e substituindo-a na equação (4.3-7), tem-se:

$$z_{A1} = \frac{\sum_j \tilde{n} j n_{Aj} \left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right)}{\sum_j n_{Aj}} \quad (4.3-9)$$

Rescrevendo-se a equação anterior:

$$z_{A1} = \frac{q \left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right)}{\frac{\sum_j j n_{Aj}}{\sum_j n_{Aj}}} \quad (4.3-10)$$

O denominador pode ser escrito:

$$\frac{\sum_j j n_{Aj}}{\sum_j n_{Aj}} = \frac{\tilde{n} - \sum_{k=1}^m n_{Dk}}{n - \sum_{k=1}^m n_{Dk}} \quad (4.3-11)$$

Dividindo numerador e denominador pelo número macroscópico de moles:

$$\frac{\sum_j j n_{Aj}}{\sum_j n_{Aj}} = \frac{\tilde{z}_A}{\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A)} \quad (4.3-12)$$

Substituindo-se na expressão de z_{A1} , equação (4.3-9):

$$z_{A1} = \frac{q}{\tilde{z}_A} \left(\frac{1}{q} - (1 - \tilde{z}_A) \right)^2 \quad (4.3-13)$$

Essa expressão para z_{A1} deve ser utilizada em conjunto com a fugacidade do monômero, obtida a partir da equação (4.2-22):

$$\ln \left(\frac{f_{A1}}{z_{A1} P} \right) = \ln \left(\frac{RT}{qP(\tilde{V} - \tilde{b})} \right) + \frac{b_{A1}}{q(\tilde{V} - \tilde{b})} - \frac{\tilde{a}b_{A1}}{RT\tilde{b}(\tilde{V} + \tilde{b})} - \left[\frac{2 \left(\sum_{j=1}^m \tilde{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj} a_{A1}} (1 - \delta_{Dj}) + \tilde{z}_A a_{A1} \right)}{RT\tilde{b}} - \frac{\tilde{a}b_{A1}}{RT\tilde{b}^2} \right] \ln \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V} + \tilde{b}} \right) \quad (4.3-14)$$

Exemplificar-se-á a maneira pela qual as composições devem ser corrigidas pelo algoritmo de cálculo de pressão de bolha:

- i. dada uma mistura com composição macroscópica fornecida e em uma dada temperatura, estima-se a pressão e composição macroscópica de bolha;
- ii. calcula-se para as duas fases o volume molar macroscópico por meio da equação da pressão (4.2-45);
- iii. calcula-se para as duas fases o valor de q , equação (4.2-44);
- iv. calcula-se a fração molar efetiva dos compostos inertes, por meio da equação (4.3-6), e do monômero, por meio da equação (4.3-13);
- v. calcula-se a fugacidade dos compostos inertes (eq. 4.2-23) e do monômero (eq. 4.3-14);
- vi. verifica-se a igualdade (ou proximidade suficiente) dos valores da fugacidade nas duas fases. Se satisfeita, passa-se ao próximo passo. Se não satisfeita, corrige-se a composição estimada da fase vapor por meio das equações:

$$\tilde{y}_{Dj}^{k+1} = \tilde{y}_{Dj}^k \frac{f_{Dj,L}^k}{f_{Dj,V}^k} \quad (4.3-15)$$

$$\tilde{y}_A^{k+1} = \tilde{y}_A^k \frac{f_{A1,L}^k}{f_{A1,V}^k} \quad (4.3-16)$$

e retorna-se ao passo ii, repetindo-se o procedimento somente para a fase vapor.

vii. verifica-se a soma das frações molares macroscópicas da fase vapor. Se for igual à unidade (ou dela suficientemente próxima), o cálculo está terminado, a pressão obtida é a pressão de bolha e a composição macroscópica de bolha é a composição macroscópica fornecida pelo cálculo. Se não, corrige-se a pressão por:

$$P^{k+1} = P^k \left(\tilde{y}_A^k + \sum_j \tilde{y}_{Dj}^k \right) \quad (4.3-17)$$

e retorna-se ao passo ii, repetindo-se todo o procedimento.

4.4. Resultados

Adotou-se, no estudo da extensão do modelo para misturas com inertes, o procedimento usual da literatura (por exemplo, Anderko (1989abc), Ikonomou e Donohue (1986, 1987), Elliott, Suresh e Donohue (1990)): a análise da capacidade da equação em correlacionar dados de pressão (e composição) de bolha. O algoritmo para o cálculo do ponto de bolha anteriormente descrito, em conjunto com o algoritmo de minimização da seção áurea (Bazaraa, Sherali e Shetty, 1993), foi programado em linguagem Fortran. Quando a constante de auto-associação se anula, a equação de estado e a expressão da fugacidade retornam às formas de Soave; nessa condição, testou-se o programa para as misturas hexano¹ / heptano a 303,15K e 323,15K e CO₂ / heptano a 310,65K, obtendo-se resultados concordantes com aqueles de Knapp et al. (1982).

Foram utilizados, no presente estudo, dados de isotermas em baixas pressões. Essa escolha foi feita de modo a testar o modelo em sua condição mais adversa (em muitas temperaturas, o ponto de miscibilidade parcial está próximo) e se prende ao fato de que a limitação da faixa de temperatura em que se deu o ajuste, devida às próprias hipóteses do modelo, impede que a equação seja utilizada próximo à temperatura crítica

¹ Por facilidade de notação, a falta de indicação sobre a forma da cadeia doravante subentenderá cadeia normal.

do álcool.

No processo de obtenção dos parâmetros de interação binária somente serão utilizados dados de pressão de bolha em função da composição macroscópica da fase líquida, conforme Barker (1953) e Abbott e van Ness (1975). A função objetivo minimizada em cada corrida foi a média dos valores absolutos (módulo) do desvio relativo no cálculo da pressão de bolha:

$$\min \sum_{j=1}^n \frac{|P_{\text{calc}}^{\text{bolha}}(T_j) - P_{\text{exp}}^{\text{bolha}}(T_j)|}{P_{\text{exp}}^{\text{bolha}}(T_j)} \quad (4.4-1)$$

O programa foi escrito também de modo a fornecer o desvio absoluto médio no cálculo da fração molar macroscópica da fase vapor.

Os dados experimentais utilizados no processo de ajuste foram obtidos principalmente da compilação *Chemistry Data Series* (Gmehling e Onken (1977), Gmehling, Onken e Arlt (1982) e Gmehling, Onken e Weidlich (1982)), embora outras fontes sejam utilizadas.

As substâncias inertes incluídas no estudo foram alcanos e hidrocarbonetos aromáticos. Embora o anel benzênico seja um grupo doador de elétrons (em virtude de seus pares de elétrons não compartilhados, situação análoga aos átomos de oxigênio, nas cetonas) não se considerou, como sugerem Vinogradov e Linnell (1971) a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio entre esses elétrons e o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila; nesse aspecto, seguiu-se Pauling (1960): "(...) a ponte de hidrogênio é uma ligação feita pelo hidrogênio entre dois átomos." As forças de interação entre um álcool e um aromático são, em virtude dos elétrons π do anel, diferentes daquelas entre um álcool e um alcano; neste trabalho, entretanto, considerar-se-á que essas forças são puramente físicas e não levam à formação de uma nova substância independente².

Quando possível, os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos

² Esse é o procedimento usualmente adotado pela literatura (por exemplo, Anderko (1989ab), Ikonomou e Donohue (1986, 1987), Elliott, Suresh e Donohue (1990)), embora Kretschmer e Wiebe (1954) procedam de maneira diversa. Deve-se salientar que a afirmação de Pauling logicamente não se aplica a compostos que, mesmo incapazes de se auto-associar, possuam átomos de O ou N com pares de elétrons não compartilhados que possibilitem a existência de um equilíbrio de solvatação com os multímeros; um exemplo desse comportamento é dado pela acetona em solução alcoólica.

com o auxílio da equação de Soave em sua forma original. Não se pretende com isso forçar uma interpretação que termine por simplesmente louvar o modelo proposto, comparando-o com outro que forneça resultados reconhecidamente deficientes; antes, pretende-se demonstrar de que maneira a incorporação do efeito de auto-associação pode corrigir tais deficiências, e em que condições ela pode falhar. Deve-se lembrar que, mesmo com todo o desenvolvimento matemático, o modelo de associação linear infinita faz uso somente da equação de Soave. Como o principal objetivo deste trabalho é o estudo do modelo (e não a construção de um banco de dados que solucione todos os problemas de equilíbrio de fases dessa classe de compostos) não se fará comparação com os resultados obtidos por modelos de coeficiente de atividade.

Em virtude de sua extensão, a planilha com os resultados completos, incluindo as referências dos dados, está no apêndice B. No restante desse capítulo será analisado o comportamento do modelo proposto por meio de gráficos dos sistemas estudados a algumas temperaturas³.

³ Quando estão disponíveis dados a várias temperaturas, graficou-se a maior temperatura para a qual se conhece a composição da fase vapor. Essa escolha foi feita em virtude da análise que indicou que o desvio no cálculo da pressão de saturação é maior, para a equação de Soave, a baixas temperaturas; assim, busca-se tornar mínimo o incremento na qualidade dado pela melhor previsão dessa propriedade feita pela equação ARKS.

4.4.1. Sistemas formados por metanol e inertes

Foram estudados sistemas formados por metanol e os inertes butano, pentano, hexano, ciclo-hexano, metil-ciclo-hexano e benzeno. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o comportamento de fases experimental e as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS estão nas Figuras 4.4-1 a 4.4-6.

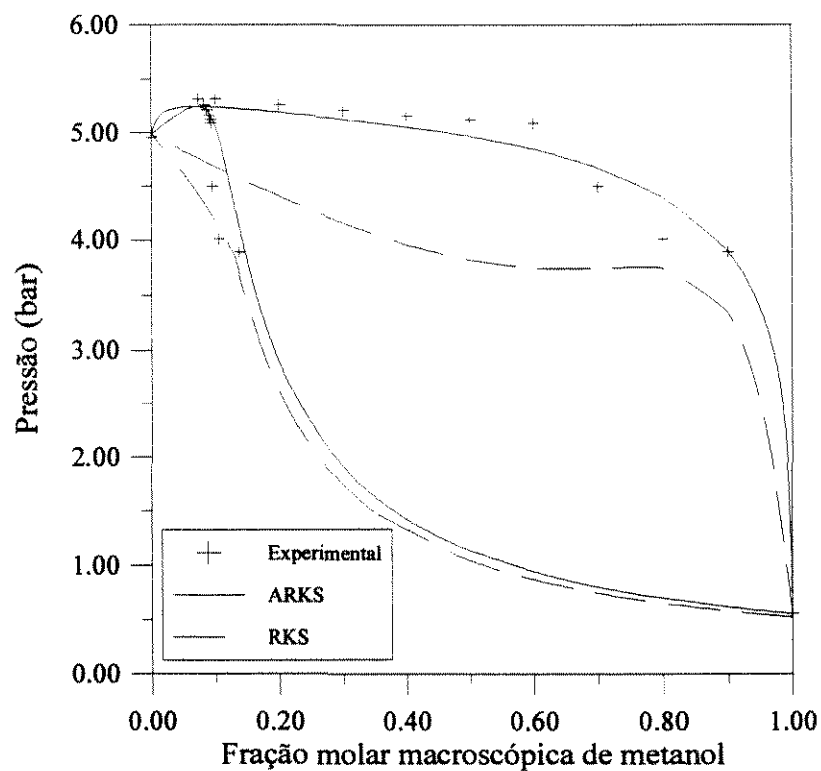


Figura 4.4-1. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / butano a 323,15K.

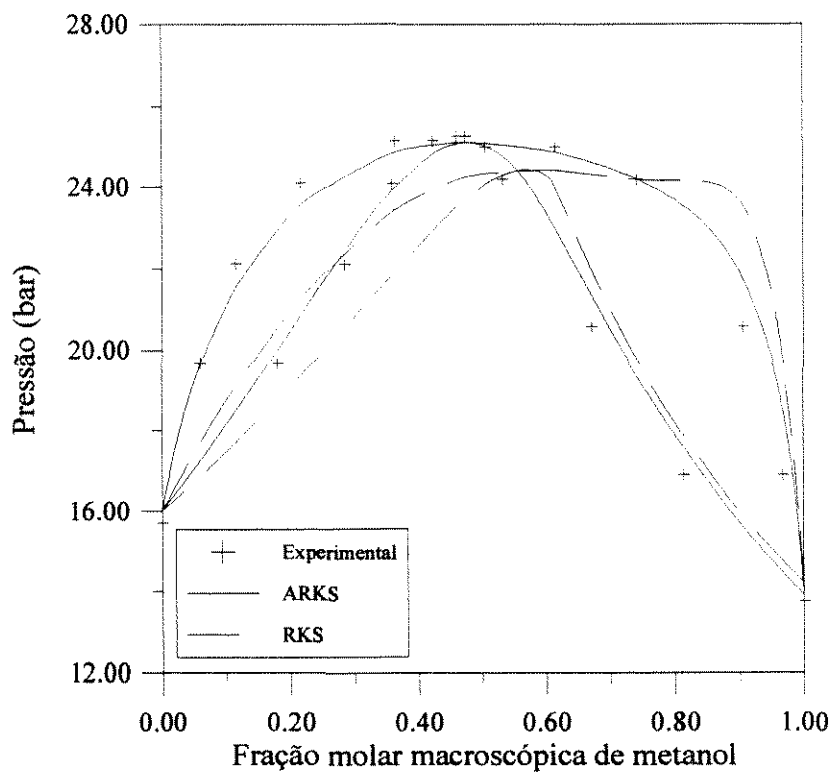


Figura 4.4-2. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / pentano a 422,6K.

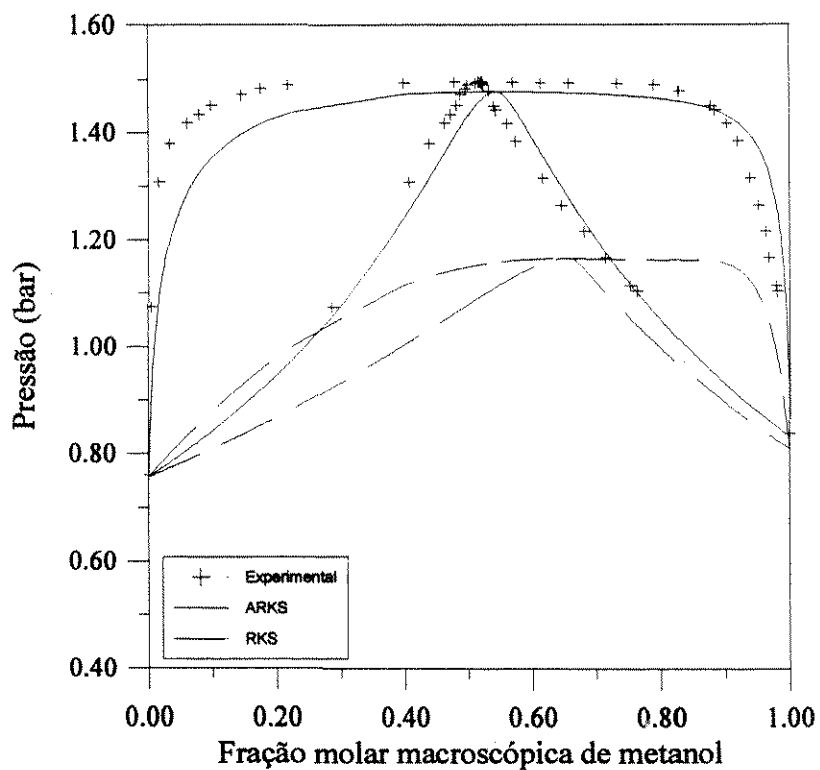


Figura 4.4-3 Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / hexano a 333,15K.

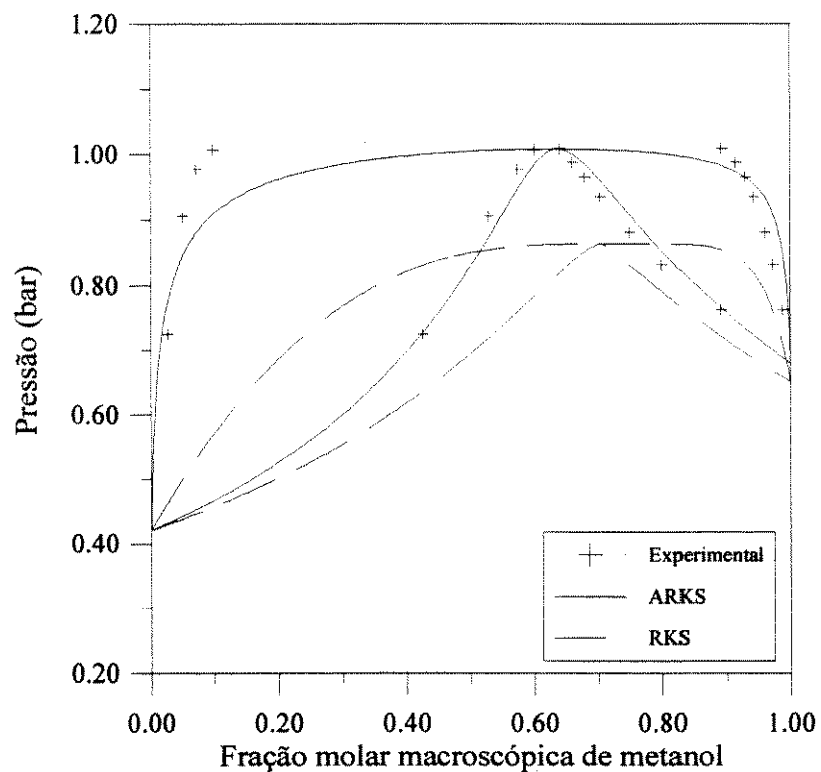


Figura 4.4-4. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / ciclo-hexano a 328,15K.

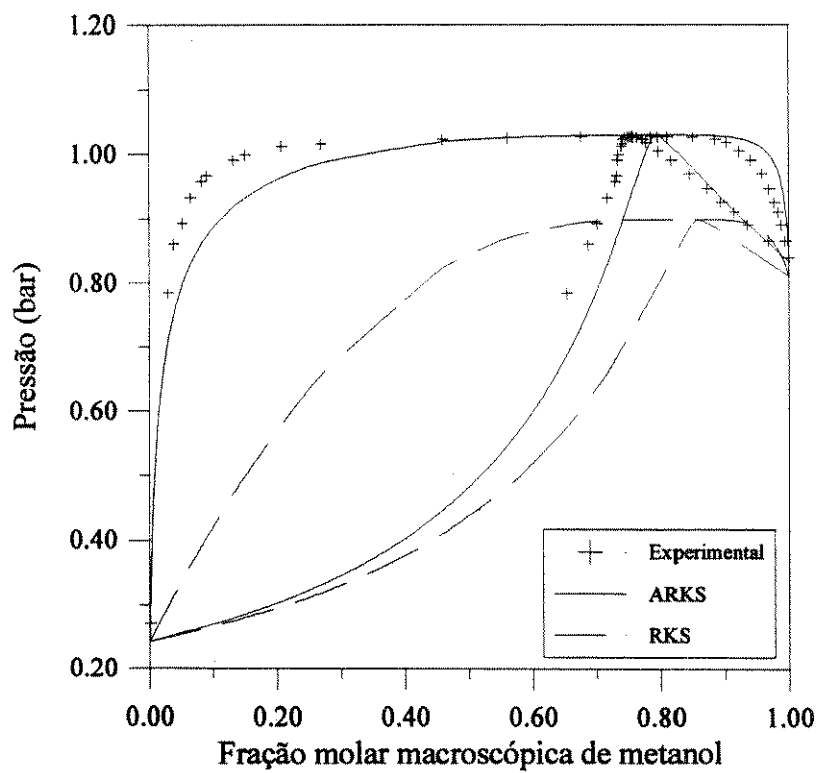


Figura 4.4-5. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / metil-ciclo-hexano a 333,15K.

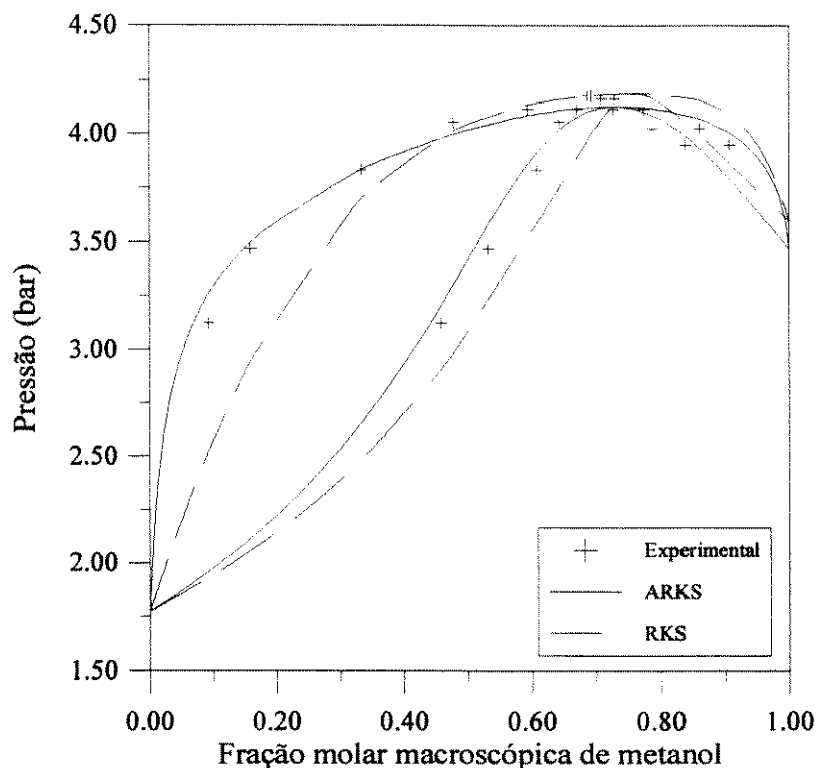


Figura 4.4-6. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema metanol / benzeno a 373,15K.

Pode-se notar que há uma melhora sensível no cálculo da pressão de bolha desses sistemas pela incorporação do efeito da auto-associação à equação de Soave. A equação ARKS consegue correlacionar muito bem a forma do gráfico $P - \tilde{x} - \tilde{y}$, e seu mérito não é somente o de corrigir a pressão de saturação do álcool puro, uma vez que o cálculo dessa propriedade pela equação RKS, nos casos apresentados, quando não é equivalente, é pouco pior. No sistema metanol / butano, além de correlacionar um azeótropo que a equação RKS não consegue, a equação ARKS pode ser deixada livre no processo de obtenção do fator de interação, enquanto a equação RKS deve ter a busca restringida pela possibilidade de previsão de separação da fase líquida; essa possibilidade está presente também nos outros sistemas (para os sistemas metanol / pentano e metanol / benzeno, não na temperatura em que foi feito o gráfico, mas em outras mais baixas).

Os valores do desvio no cálculo da pressão de bolha confirmam essa melhora; comparem-se, por exemplo, aqueles relativos às temperaturas em que foram feitos os gráficos: para o sistema metanol / butano, a equação ARKS fornece 2,6% contra 15,4% da equação RKS; para o sistema metanol / pentano, 2,4% contra 7,8%; sistema metanol

/ hexano, 3,7% contra 22,2%; sistema metanol / ciclo-hexano, 6,1% contra 22,8%; sistema metanol / metil-ciclo-hexano, 4,8% contra 25,3%; sistema metanol / benzeno, 1,2% contra 4,9%.

4.4.2. Sistemas formados por etanol e inertes

Foram estudados sistemas formados por etanol e os inertes pentano, hexano, ciclo-hexano, heptano, metil-ciclo-hexano, octano, benzeno e tolueno. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$, que apresentam os dados experimentais e as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS, estão nas Figuras 4.4-7 a 4.4-14.

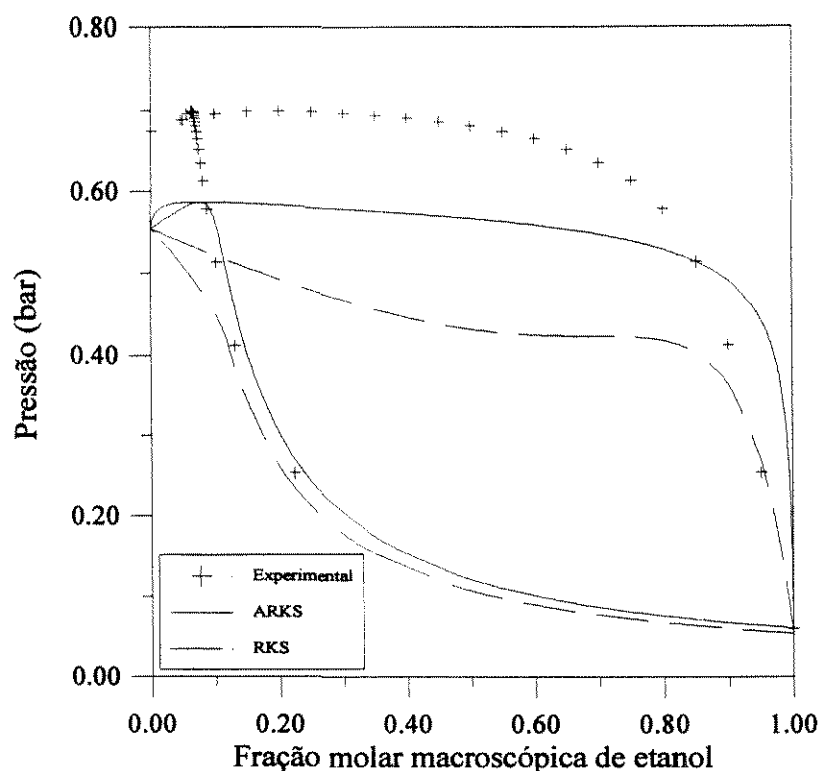


Figura 4.4-7. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / pentano a 293,15K.

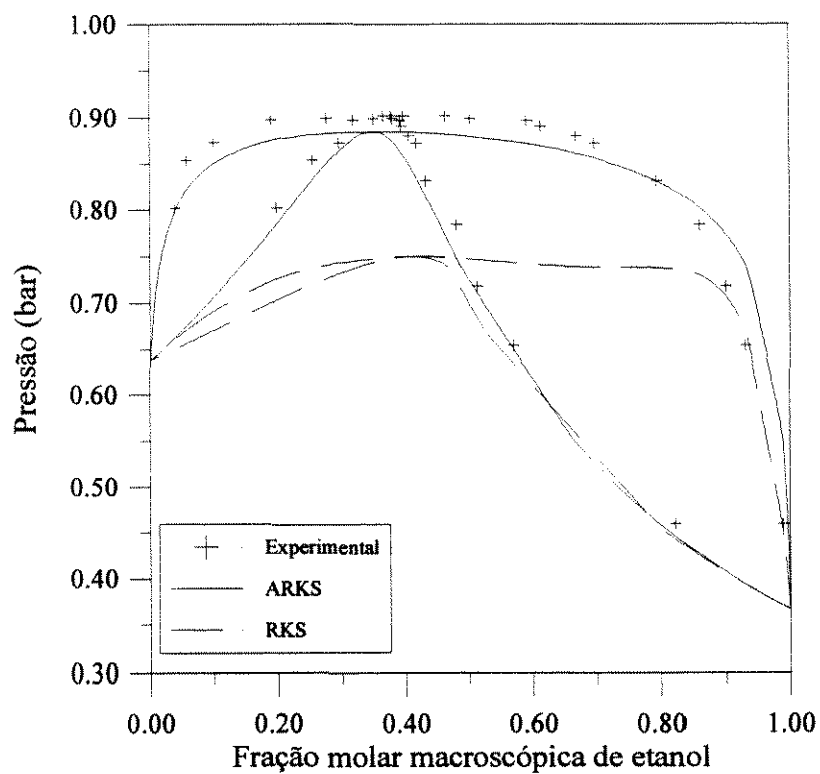


Figura 4.4-8. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / hexano a 328,15K.

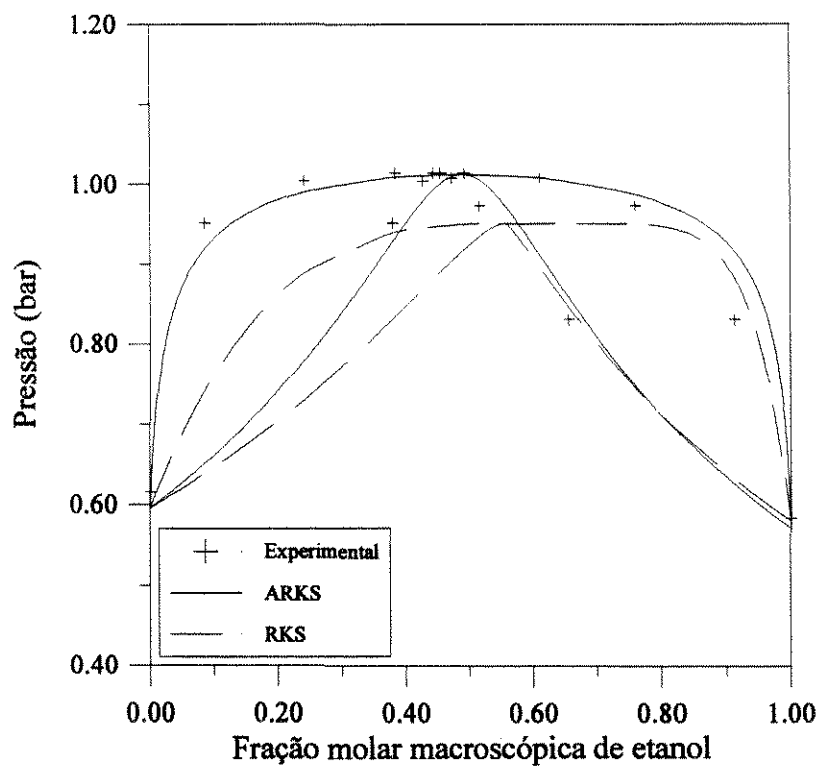


Figura 4.4-9. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / ciclo-hexano a 338,15K.

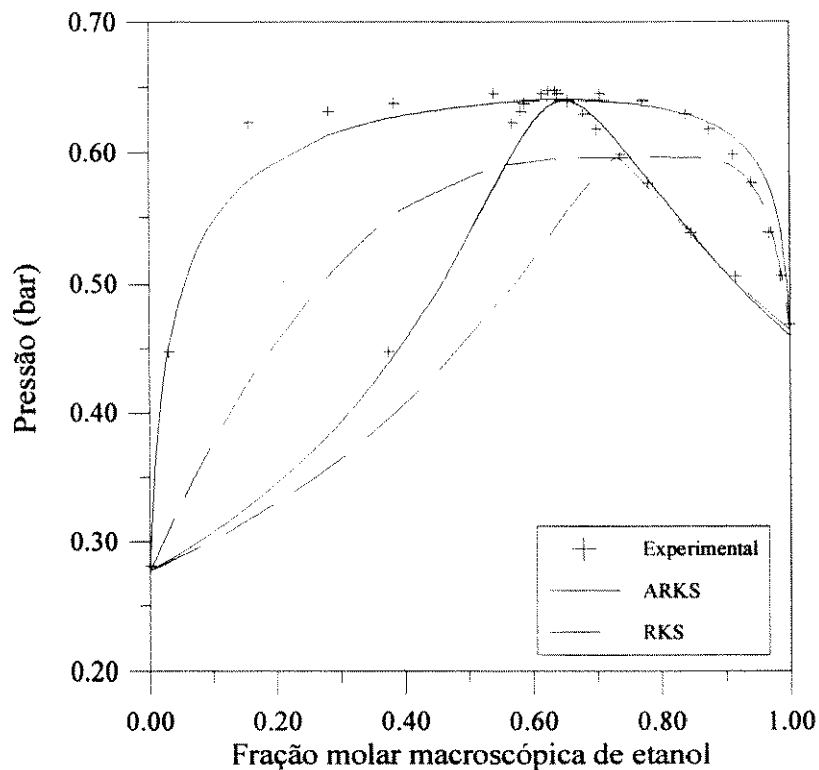


Figura 4.4-10. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / heptano a 333,15K.

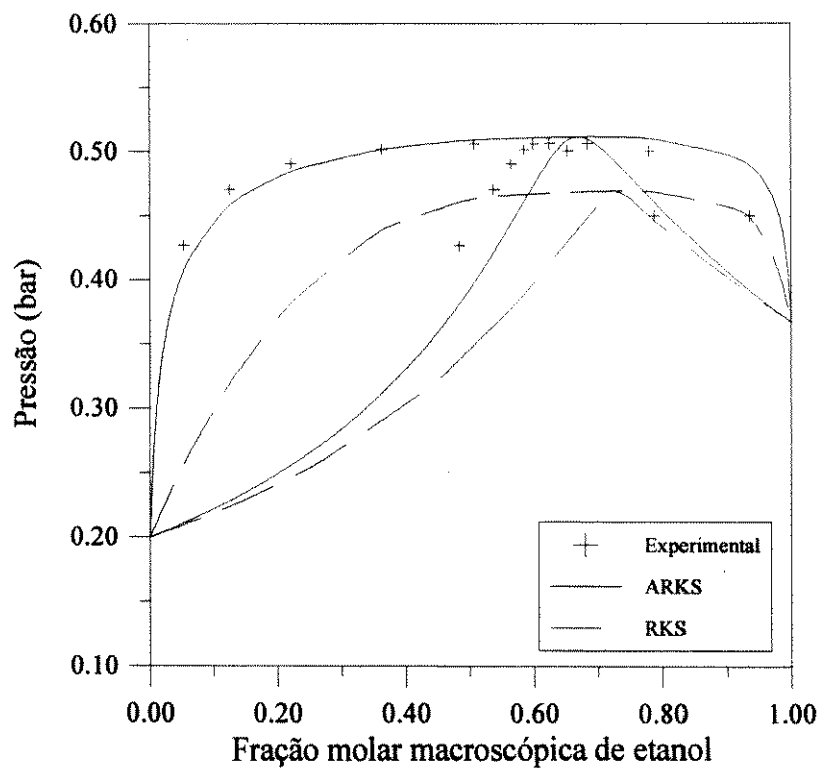


Figura 4.4-11. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / metil-ciclo-hexano a 328,15K.

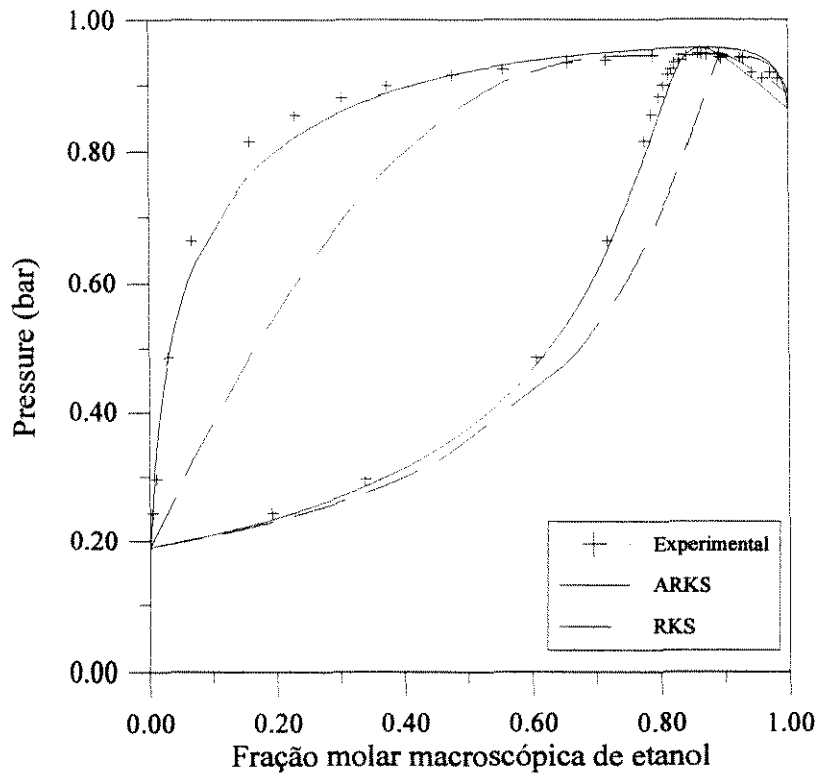


Figura 4.4-12. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / octano a 348,15K.

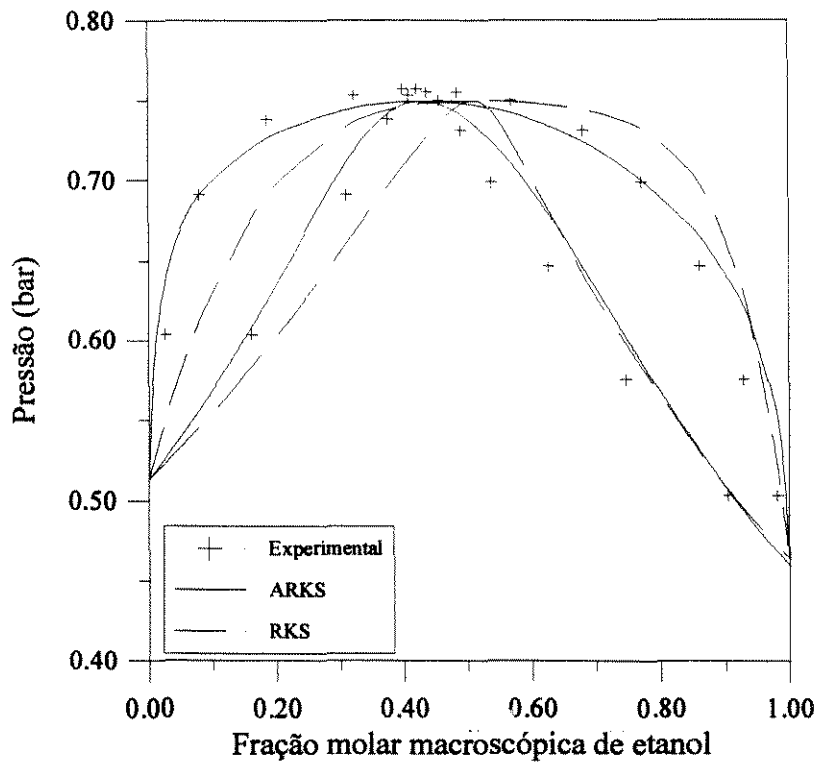


Figura 4.4-13. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / benzeno a 333,15K.

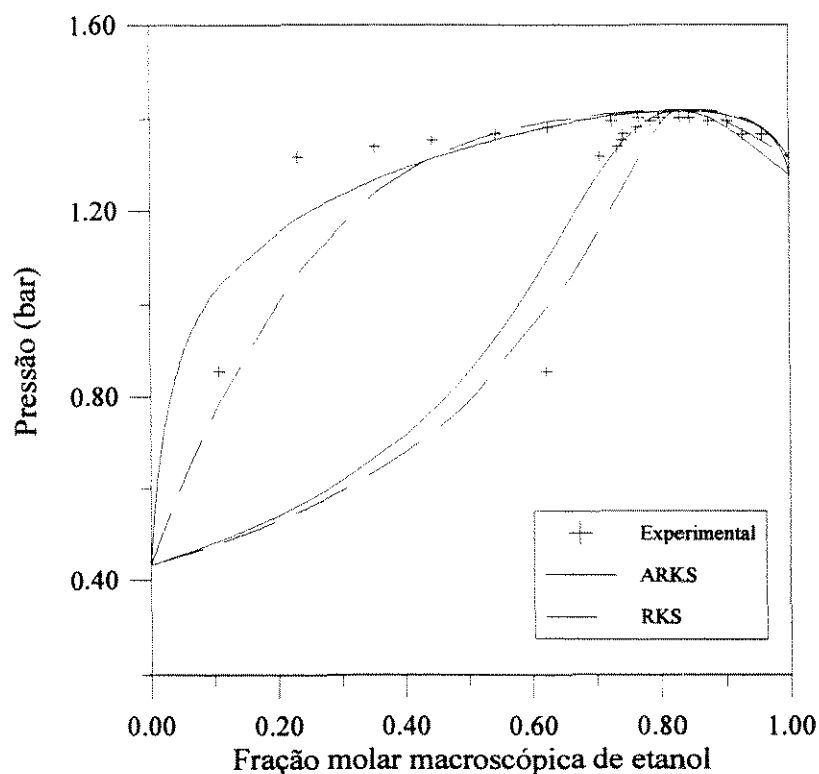


Figura 4.4-14. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / tolueno a 358,15K.

Da mesma forma que para o metanol, para o etanol o processo de minimização do desvio com a equação RKS deve ser restrito aos valores em que a equação não prevê a separação da fase líquida; com a equação ARKS, tal procedimento é desnecessário. Para os sistemas que contêm inertes aromáticos a melhora, embora ocorra, não é tão acentuada quanto para os alcanos. É interessante notar, e isso deve estar sempre em mente, que todo o cálculo é limitado pela equação base do desenvolvimento: no caso particular do sistema etanol / pentano, o desvio acentuado (17,2%, contra 27,6% da equação RKS) se dá em razão de a equação de Soave não prever bem a pressão de saturação do pentano nessa temperatura. Corrigindo-se o parâmetro atrativo da equação de Soave para o pentano (conforme procedimento sugerido por Mohamed e Holder, 1987⁴), há um considerável decréscimo no desvio (6,7%, contra 15,8% da equação RKS), conforme pode ser visto na Figura 4.4-15. Em nenhum dos dois casos,

⁴ Nesse artigo, o parâmetro atrativo da equação de Peng-Robinson (1976) é corrigido por meio da multiplicação do termo dependente da temperatura por um parâmetro ajustável. Como no caso particular deste trabalho o procedimento é levado a cabo somente para uma temperatura, do ponto de vista do problema de minimização o procedimento é totalmente idêntico a multiplicar o parâmetro atrativo por um fator de correção. Procedendo dessa maneira, para o pentano a 293,15K encontra-se um valor de 0,97021.

acrescente-se, a equação RKS consegue correlacionar o azeótropo presente, o que é feito com sucesso pela equação ARKS.

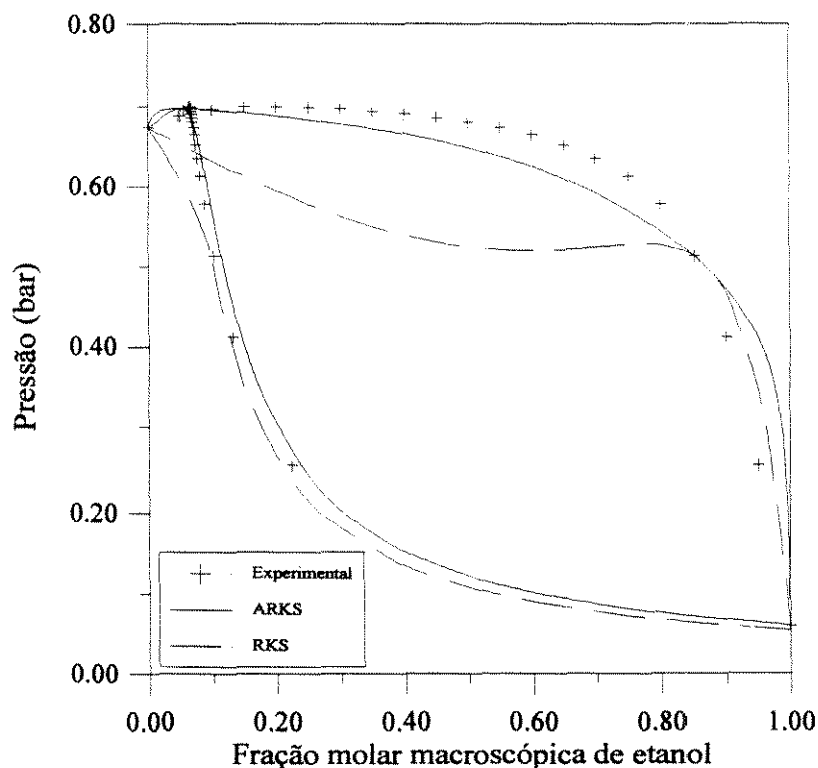


Figura 4.4-15. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema etanol / pentano a 293,15K, com correção do parâmetro atrativo do hidrocarboneto.

Os desvios no cálculo da pressão de bolha dos outros sistemas foram: para o sistema etanol / hexano, 2,3% para o cálculo com a equação ARKS contra 10,9% da equação RKS; sistema etanol / ciclo-hexano, 2,5% contra 7,3%; sistema etanol / heptano, 2,5% contra 9,0%; sistema etanol / metil-ciclo-hexano, 2,6% contra 16,2%; sistema etanol / benzeno, 2,8% contra 4,9%, e etanol / tolueno, 4,1% contra 4,0%. Para esse último sistema, a essa e outras temperaturas, o desvio no cálculo da pressão é muito próximo (às vezes, até mesmo inferior para a equação RKS), mas há um ganho no cálculo da composição da fase vapor (0,0166 para a equação ARKS contra 0,0333 para a equação RKS).

4.4.3. Sistemas formados por 1-propanol e inertes

Foram estudados sistemas formados por 1-propanol e os inertes hexano, ciclohexano, heptano, decano, benzeno. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ com o comportamento de fases experimental e as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS estão nas Figuras 4.4-16 a 4.4-20.

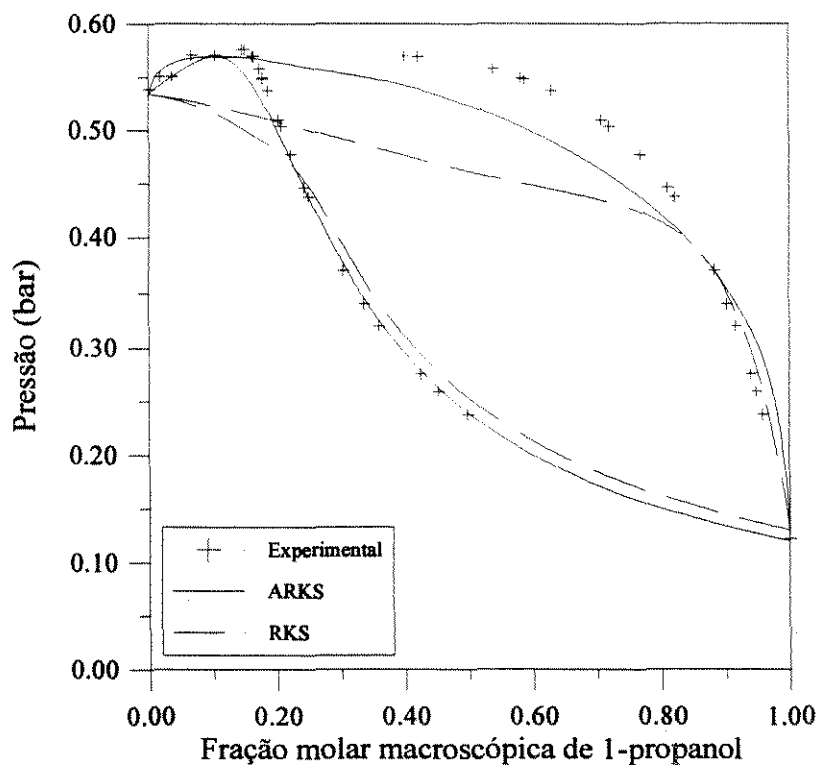


Figura 4.4-16. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / hexano a 323,15K.

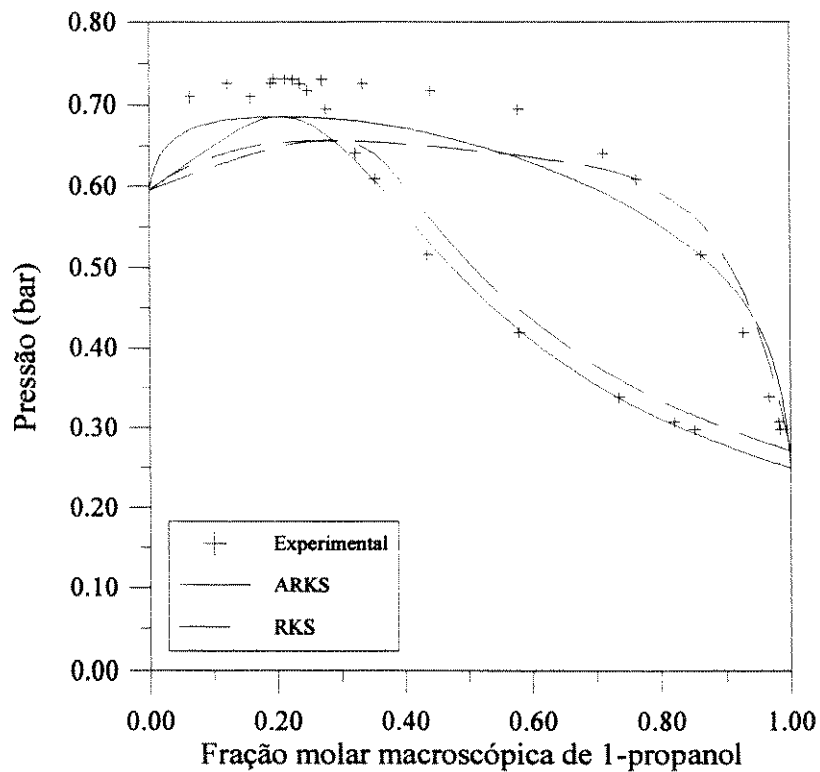


Figura 4.4-17. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / ciclo-hexano a 338,15K.

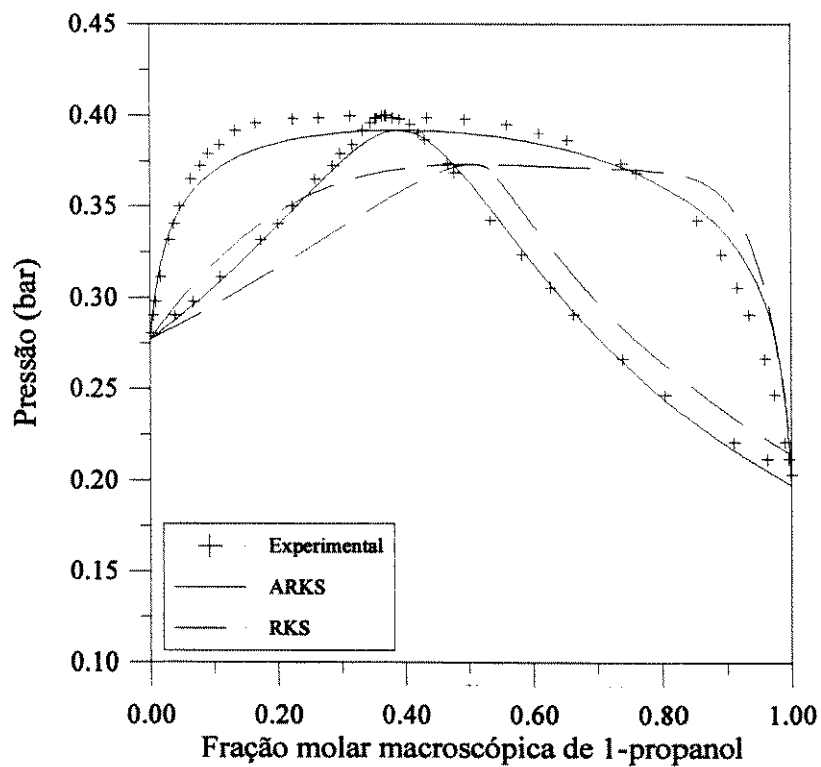


Figura 4.4-18. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / heptano a 333,15K.

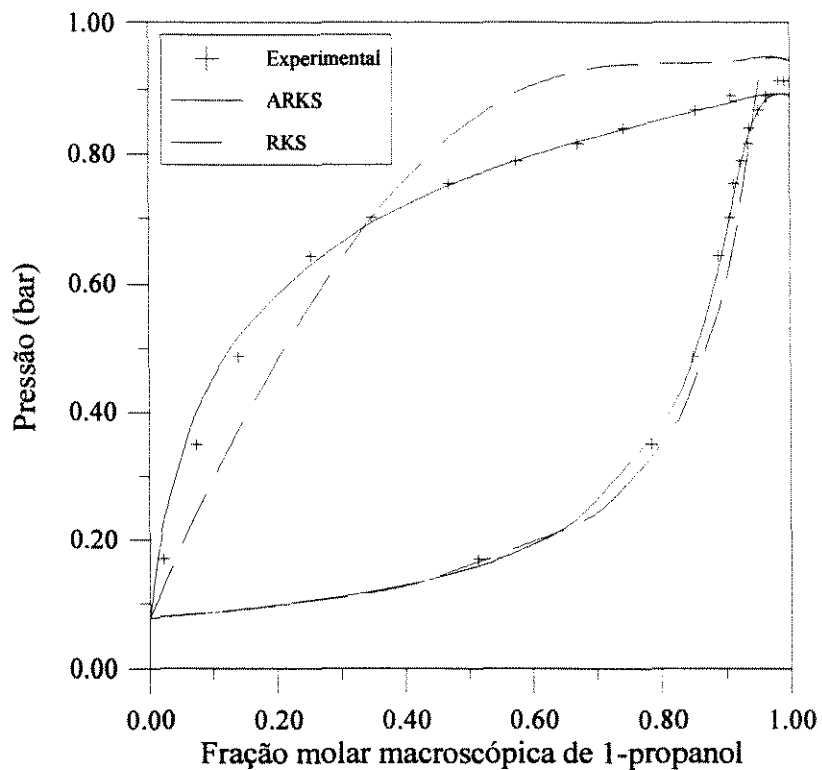


Figura 4.4-19. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / decano a 368,15K.

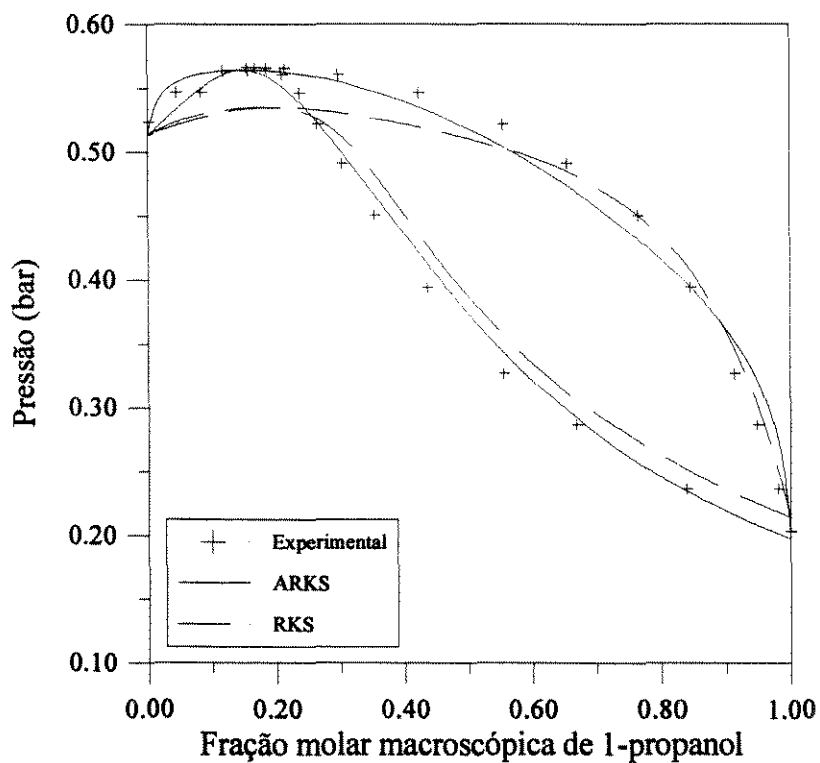


Figura 4.4-20. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-propanol / benzene a 333,15K.

Especialmente para os sistemas 1-propanol / ciclo-hexano e 1-propanol / benzeno, pode-se notar que, mesmo quando os resultados são numericamente próximos, a equação ARKS é qualitativamente melhor, prevendo corretamente os azeótropos e o comportamento geral da curva (no caso do sistema 1-propanol / ciclo-hexano, a equação ARKS calcula para o azeótropo uma pressão muito menor, fato que se liga à presença de vários pontos próximos na região do álcool concentrado, o que orienta o processo de minimização da função objetivo). A possibilidade de previsão de separação da fase líquida para a equação RKS ainda está presente para todos os sistemas estudados, mesmo que somente para as temperaturas mais baixas.

Os valores encontrados para o desvio relativo no cálculo da pressão de bolha foram: para o sistema 1-propanol / hexano, 7,0% para o cálculo com a equação ARKS contra 10,2% para a equação RKS; para o sistema 1-propanol / ciclo-hexano, 8,6% contra 9,0%; sistema 1-propanol / heptano, 3,4% contra 9,6%; sistema 1-propanol / decano, 5,0% contra 13,3%, e 1-propanol / benzeno, 2,1% contra 3,7%.

4.4.4. Sistemas formados por 2-propanol e inertes

Foram estudados sistemas formados por 2-propanol e os inertes hexano, ciclo-hexano, heptano, benzeno e tolueno. Desse último não será apresentado nenhum gráfico pelo fato de não haver informações experimentais sobre a composição da fase vapor. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$, que apresentam os dados experimentais e as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS, estão nas Figuras 4.4-21 a 4.4-24.

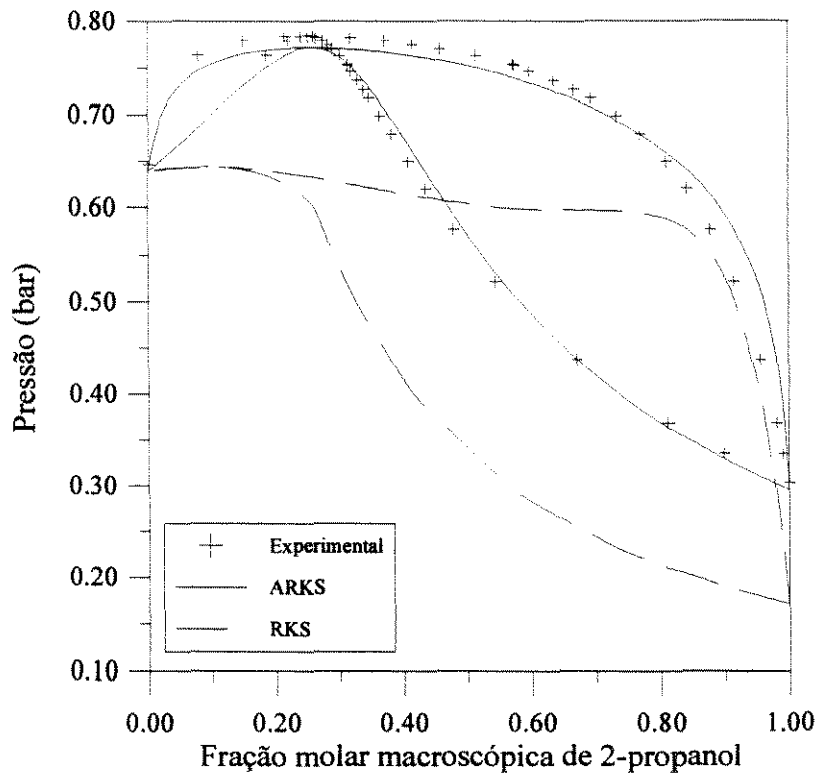


Figura 4.4-21. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / hexano a 331,15K.

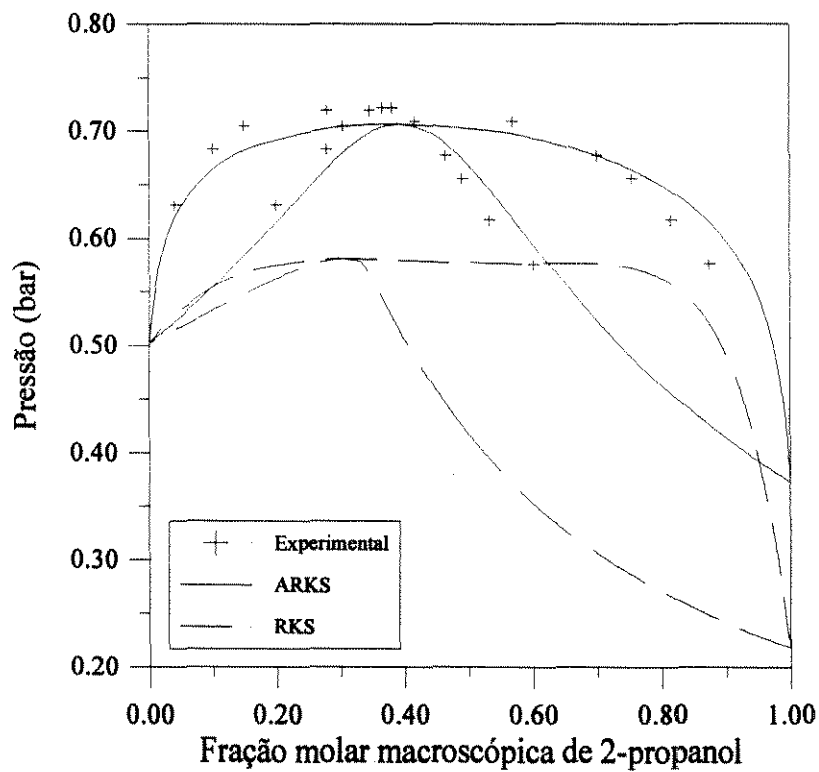


Figura 4.4-22. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / ciclo-hexano a 333,15K.

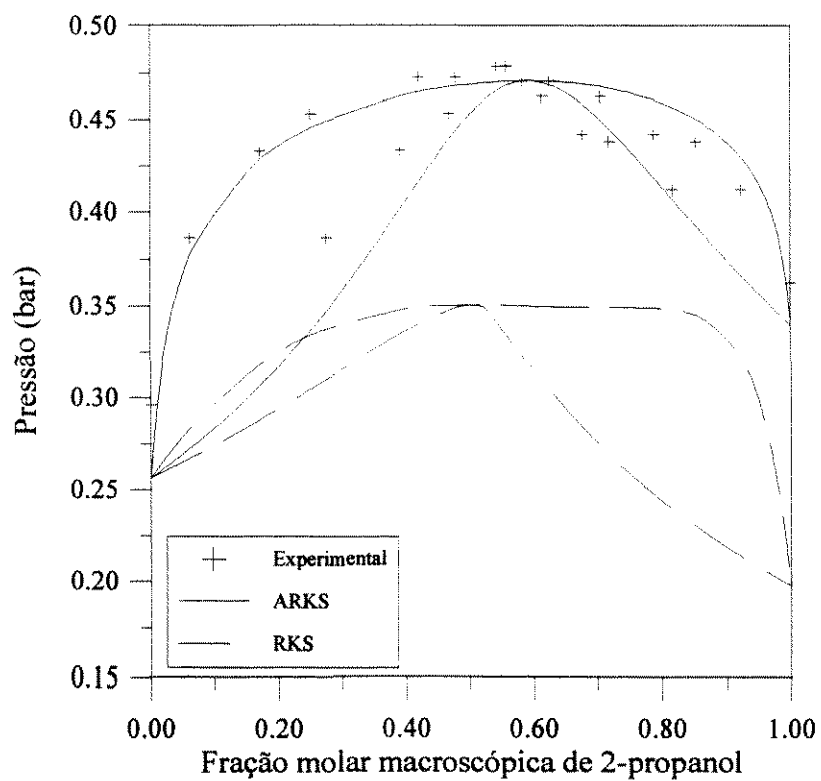


Figura 4.4-23. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / heptano a 331,15K.

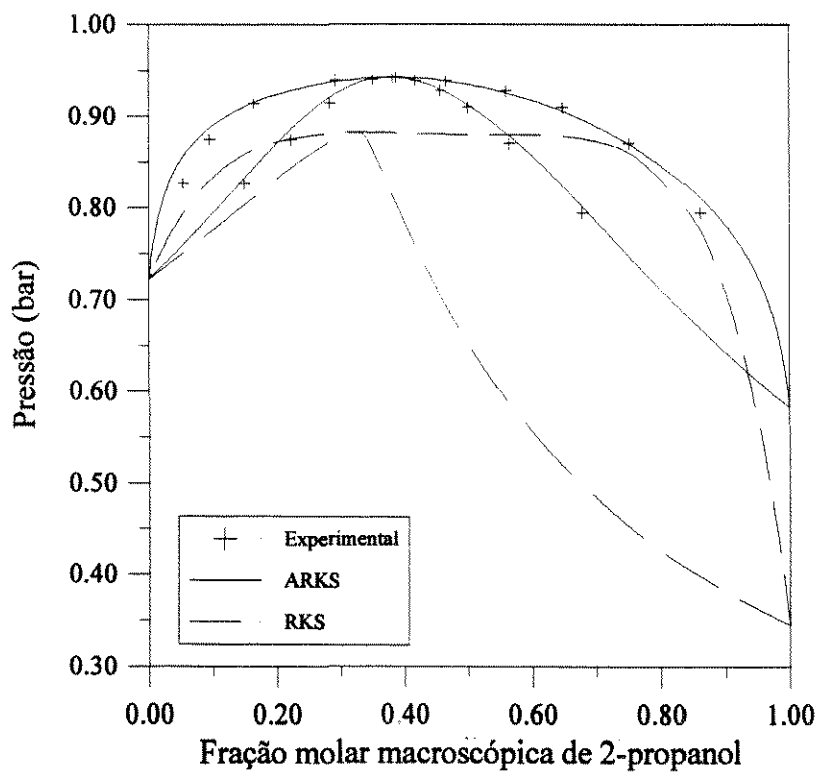


Figura 4.4-24. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / benzeno a 318,15K.

A equação ARKS prevê bem as curvas de pressão de bolha para todos os sistemas, enquanto a equação RKS apresenta o problema da previsão de separação da fase líquida para aqueles formados por 2-propanol e hexano, ciclo-hexano, heptano e benzeno, em baixas temperaturas. Há que se ressaltar que, nesse caso, a principal fonte do grande desvio apresentado pela equação RKS é a má previsão da pressão de saturação do álcool puro; entretanto, mesmo que se aplique o procedimento de corrigir o parâmetro atrativo de modo a anular o erro na pressão de saturação, nem assim haverá uma melhora na capacidade de correlação. Como exemplo, para o hexano a 333,15K, tem-se uma diminuição do desvio de 17,2% para 7,1%, utilizando-se para tal um fator de correção de 0,93137 (calculado similarmente àquele do pentano no sistema etanol / pentano); entretanto, a correlação da pressão de bolha é bastante aquém daquela fornecida pela equação ARKS (4,0%), conforme pode ser visto na Figura 4.4-25.

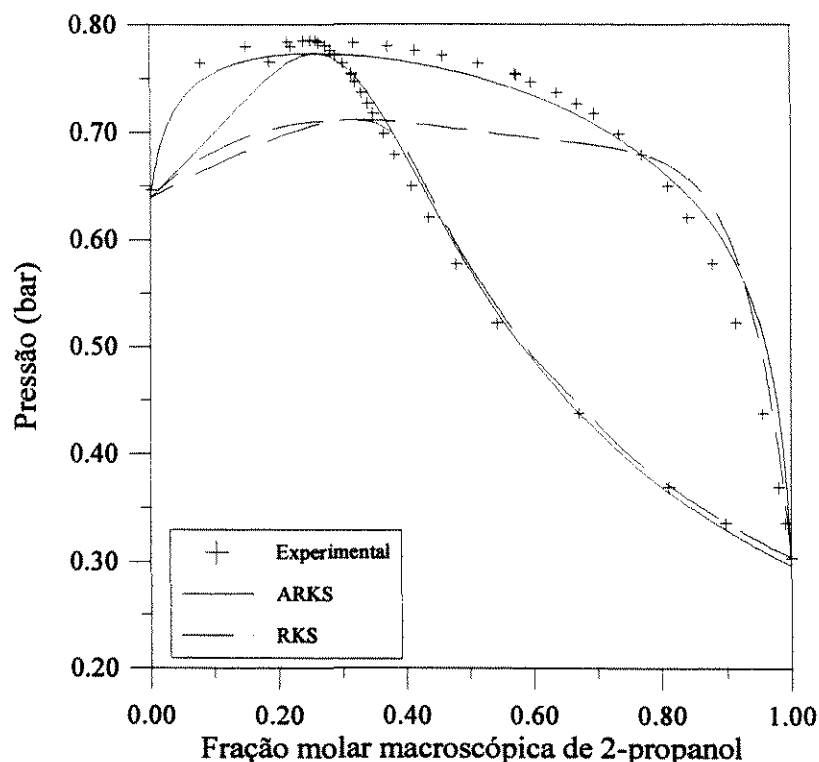


Figura 4.4-25. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-propanol / hexano a 331,15K, com correção do parâmetro atrativo do álcool para a equação RKS.

Obtiveram-se os seguintes resultados no cálculo da pressão de bolha: para o sistema 2-propanol / ciclo-hexano, a equação ARKS apresentou um desvio de 2,7%

contra 13,4% da equação RKS; para o sistema 2-propanol / heptano, 3,4% contra 25,5%; para o sistema 2-propanol / benzeno, 0,8% contra 4,6%, e 2-propanol / tolueno, 2,1% contra 26,0%.

4.4.5. *Sistemas formados por 1-butanol e inertes*

Foram estudados sistemas formados por 1-butanol e os inertes ciclo-hexano, benzeno e tolueno; seus diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$, que confrontam os pontos experimentais com as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS, estão nas Figuras 4.4-26 a 4.4-28.

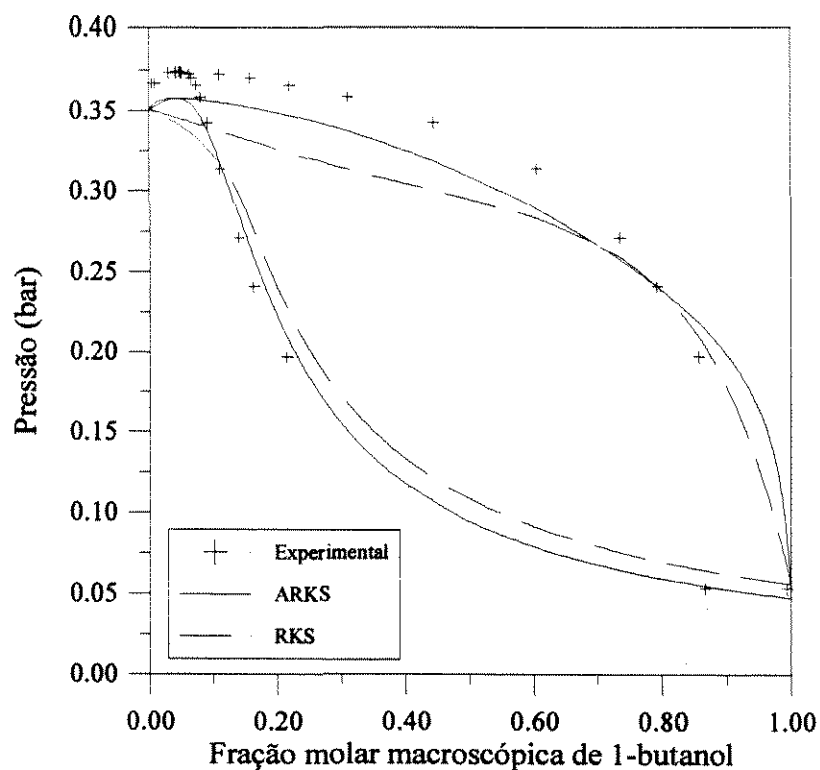


Figura 4.4-26. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-butanol / ciclo-hexano a 323,15K.

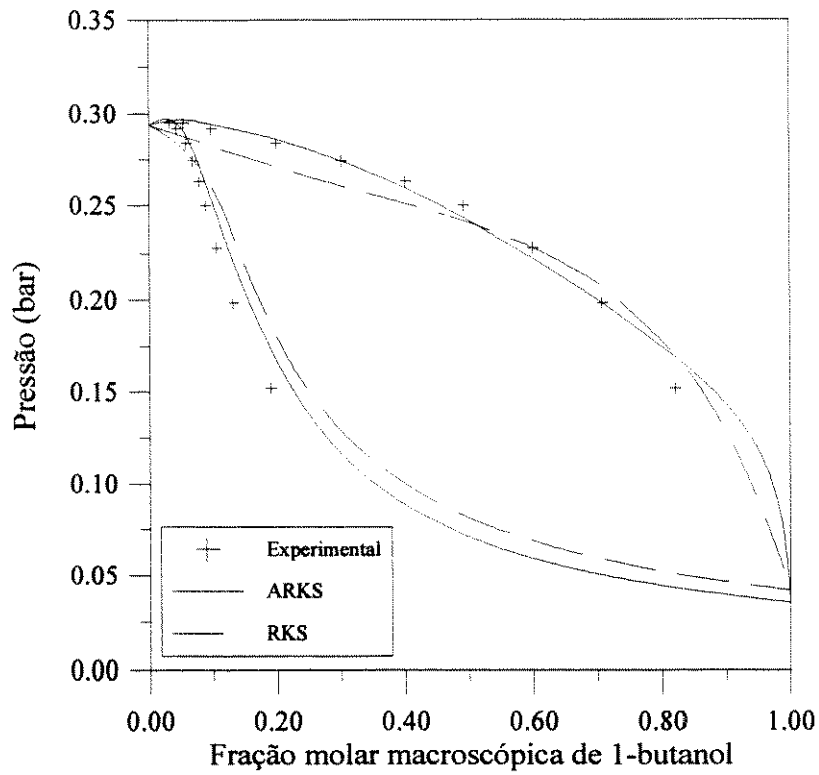


Figura 4.4-27. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-butanol / benzeno a 318,15K.

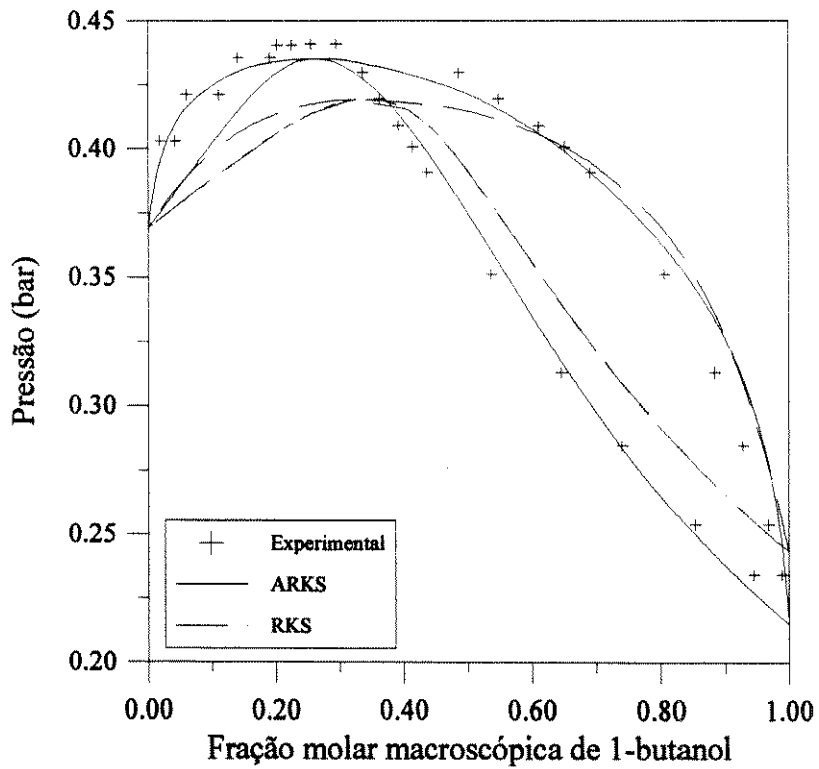


Figura 4.4-28. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-butanol / tolueno a 353,44K.

A equação RKS não prevê a separação da fase líquida para esses sistemas. Deve-se notar, no caso do sistema 1-butanol / ciclo-hexano, que a equação ARKS, embora correlacione a presença do azeótropo (o que a equação RKS não faz), não é capaz de fazê-lo corretamente, prevendo mal a pressão máxima do sistema (os desvios encontrados para as duas equações são semelhantes: 9,2%). O mesmo comportamento é notado para o sistema à temperatura de 308,15K. Embora o erro no cálculo da pressão de saturação do ciclo-hexano não seja exagerado a essas temperaturas (em torno de 5% a 308,15K e 3% a 323,15K), o fato do azeótropo ocorrer a baixas concentrações do álcool prejudica a capacidade de correlação da equação ARKS para esse sistema. Nos outros sistemas em que o ciclo-hexano está presente, uma dispersão maior de pontos e a ausência de um azeótropo nessa região (com exceção do sistema 2-metil-1-propanol / ciclo-hexano) diluem esse efeito.

No cálculo da pressão da bolha foram encontrados, para o sistema 1-butanol / benzeno, 2,2% de desvio médio para equação ARKS contra 4,4% da equação RKS; na situação em que o inerte é o tolueno, os desvios foram de 3,0% contra 5,3%.

4.4.6. Sistemas formados por 2-butanol e inertes

Foram estudados sistemas formados por 2-butanol e os seguintes inertes: heptano, benzeno e tolueno. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o comportamento de fases experimental e as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS estão nas Figuras 4.4-29 a 4.4-31.

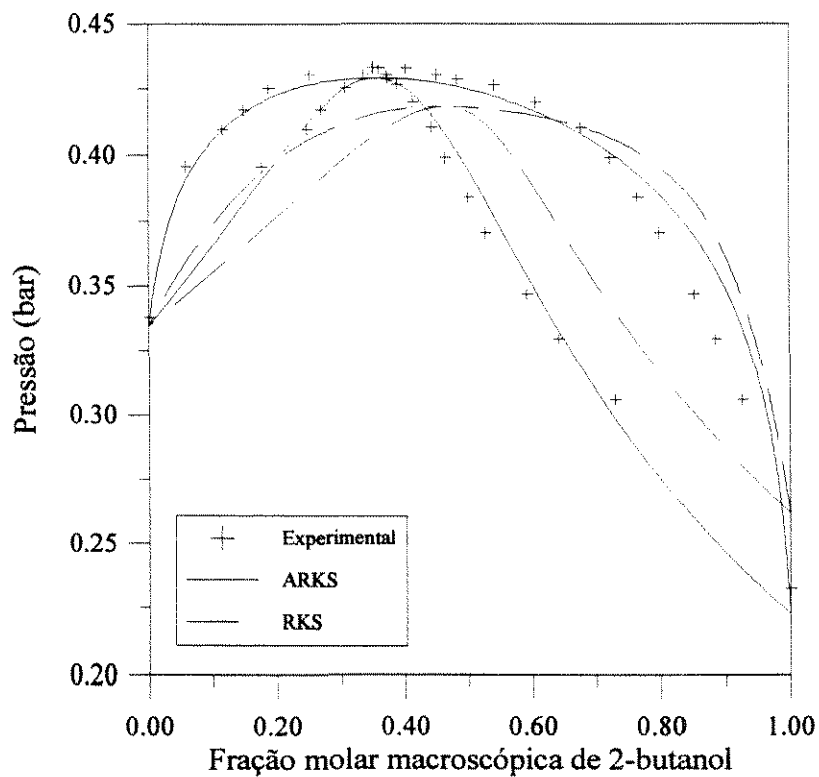


Figura 4.4-29. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-butanol / heptano a 338,15K.

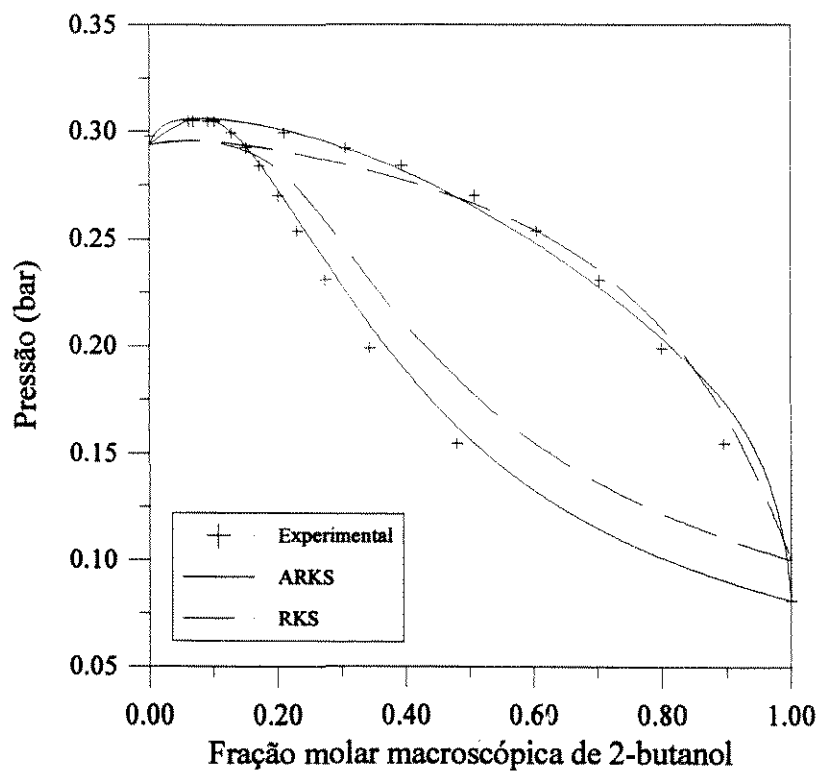


Figura 4.4-30. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-butanol / benzeno a 318,15K.

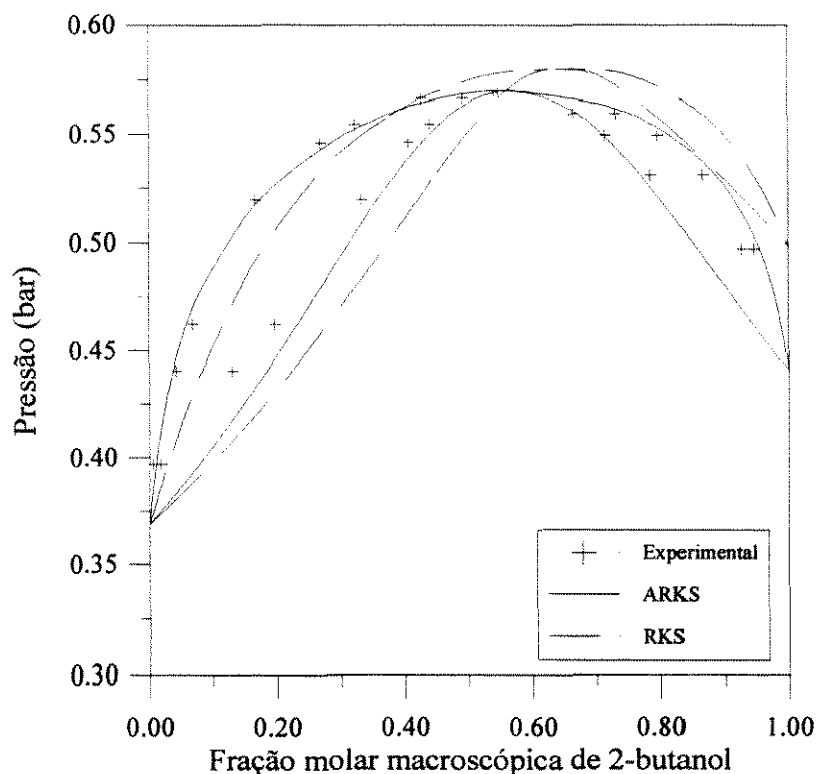


Figura 4.4-31. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-butanol / tolueno a 353,44K.

Em todos os sistemas que contêm 2-butanol nota-se que a aplicação da equação ARKS oferece uma melhora sensível, com respeito à equação RKS, na correlação dos azeótropos e na forma geral da curva. Os desvios apresentados no cálculo da pressão de bolha foram: para o sistema 2-butanol / heptano, 2,3% utilizando-se a equação ARKS contra 5,8% utilizando-se a equação RKS; para o sistema 2-butanol / benzeno, 2,0% contra 4,7%, e para o sistema 2-butanol / tolueno, 1,0% contra 4,2%.

4.4.7. Sistemas formados por 2-metil-1-propanol e inertes

Foram estudados sistemas formados por 2-metil-1-propanol e os inertes ciclohexano, heptano, benzeno e tolueno. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$, que apresentam os dados experimentais e os obtidos com as equações RKS e ARKS, estão nas Figuras 4.4-32 a 4.4-35.

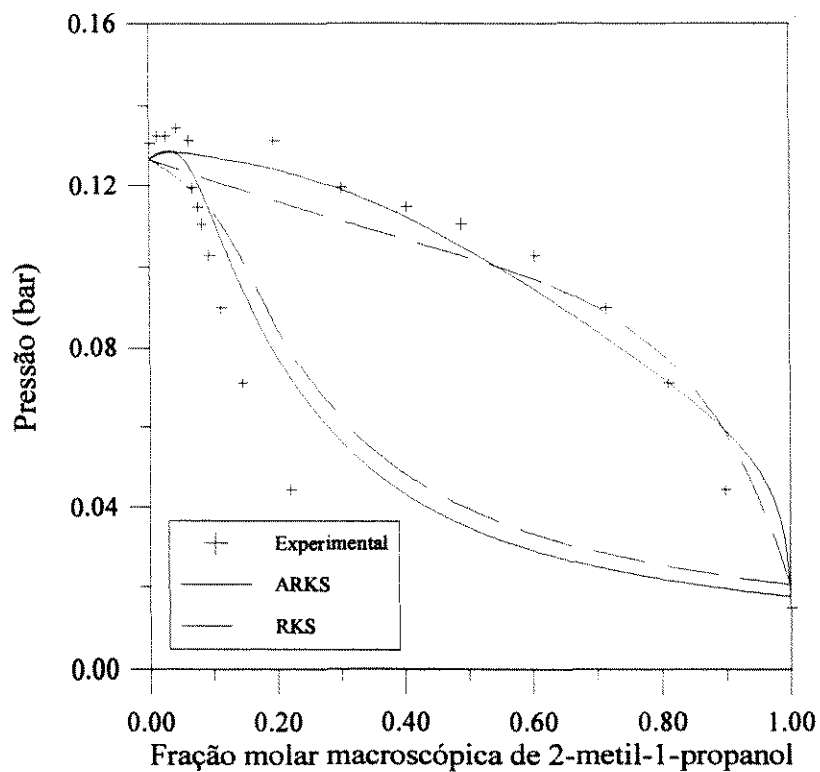


Figura 4.4-32. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / ciclo-hexano a 298,15K.

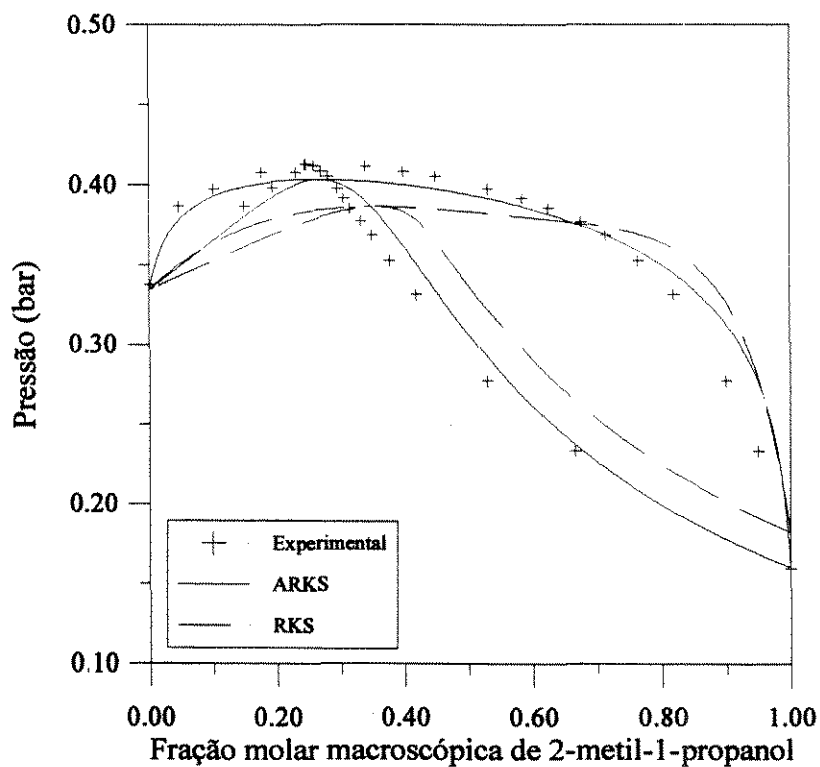


Figura 4.4-33. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / heptano a 338,15K.

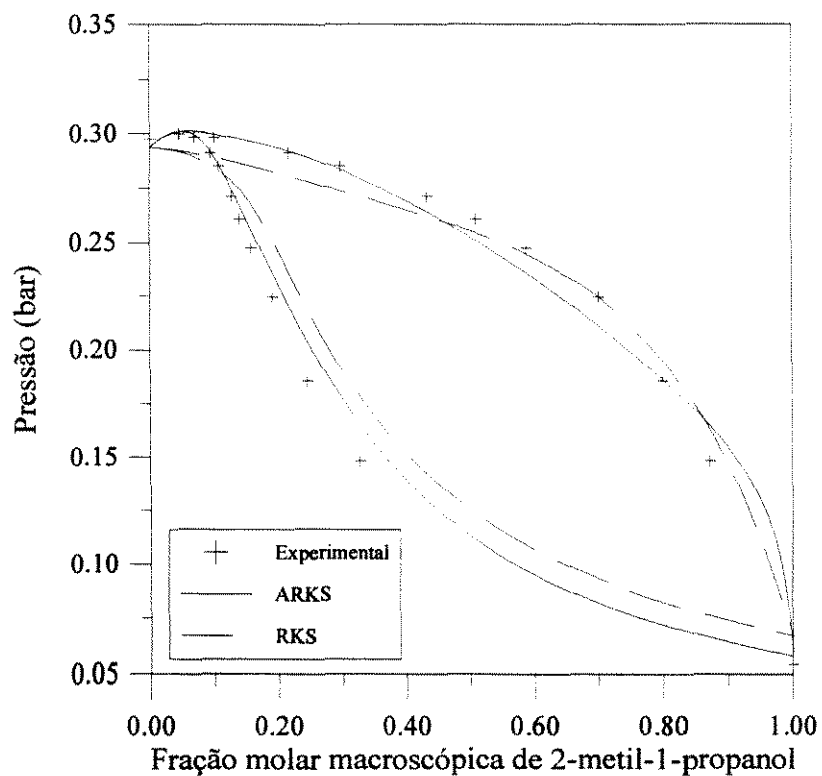


Figura 4.4-34. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / benzeno a 318,15K.

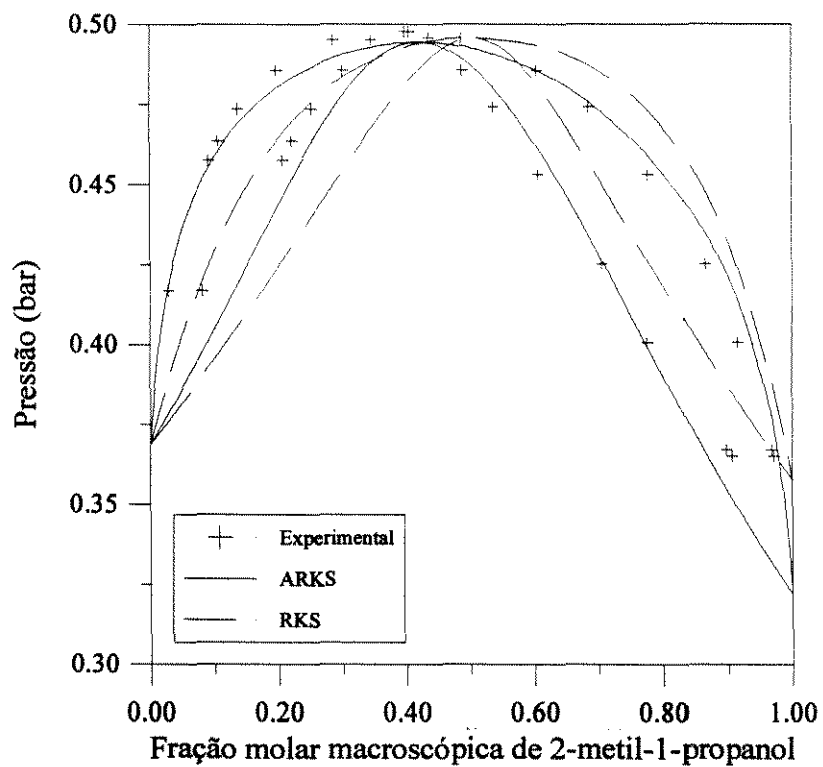


Figura 4.4-35. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-1-propanol / tolueno a 353,44K.

No sistema 2-metil-1-propanol / ciclo-hexano, apesar da equação ARKS correlacionar o azeótropo presente, há uma deficiência na previsão da pressão de saturação do ciclo-hexano, o que faz com que o azeótropo, que ocorre em baixas concentrações do álcool, também seja mal correlacionado (como já acontecera ao sistema 1-butanol / ciclo-hexano).

Os desvios encontrados no cálculo da pressão de bolha foram os seguintes: para o sistema 2-metil-1-propanol / ciclo-hexano, 7,7% para o cálculo com a equação ARKS contra 11,2% para a equação RKS; para o sistema 2-metil-1-propanol / heptano, 3,2% contra 7,0%; para o sistema 2-metil-1-propanol / benzeno, 3,2% contra 5,1%, e para o sistema 2-metil-1-propanol / tolueno, 1,2% contra 4,4%.

4.4.8. Sistemas formados por 2-metil-2-propanol e inertes

Foram estudados sistemas formados por 2-metil-2-propanol e os inertes heptano, benzeno e tolueno. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o comportamento de fases experimental e as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS estão nas Figuras 4.4-36 a 4.4-38.

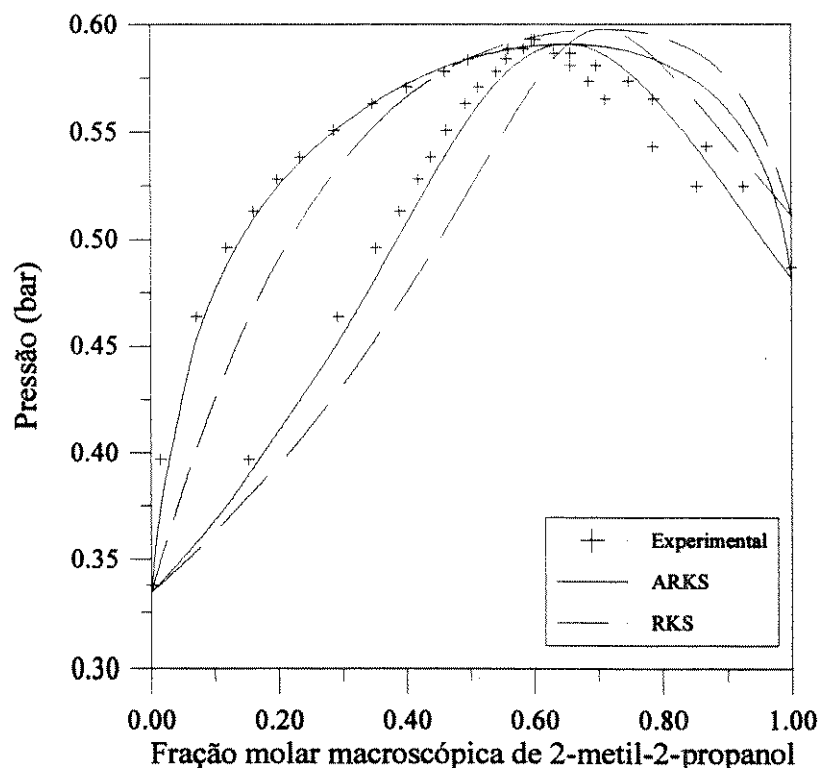


Figura 4.4-36. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-2-propanol / heptano a 338,15K.

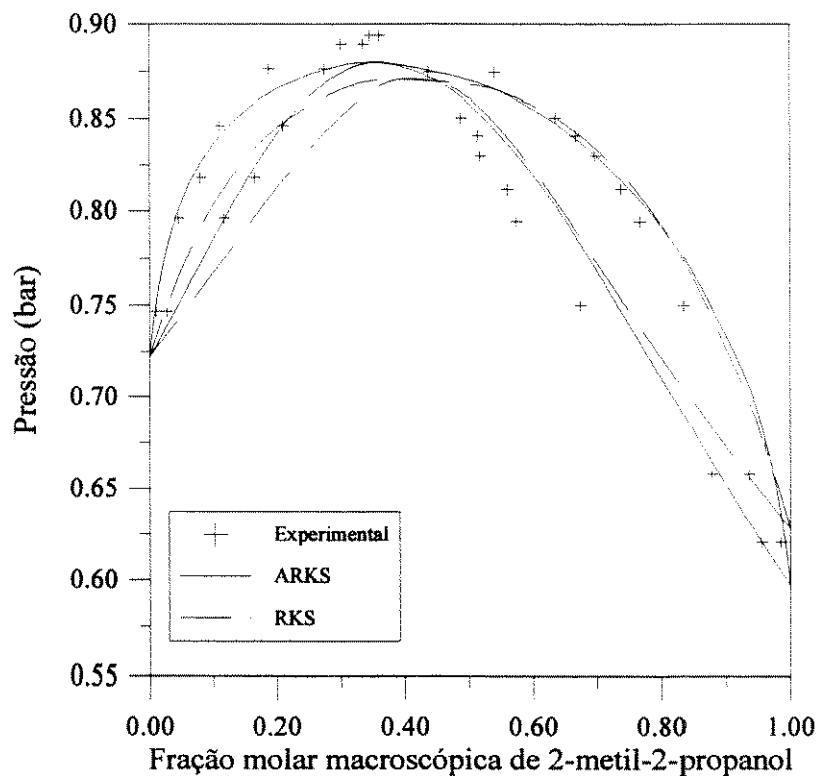


Figura 4.4-37. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-2-propanol / benzeno a 343,15K.

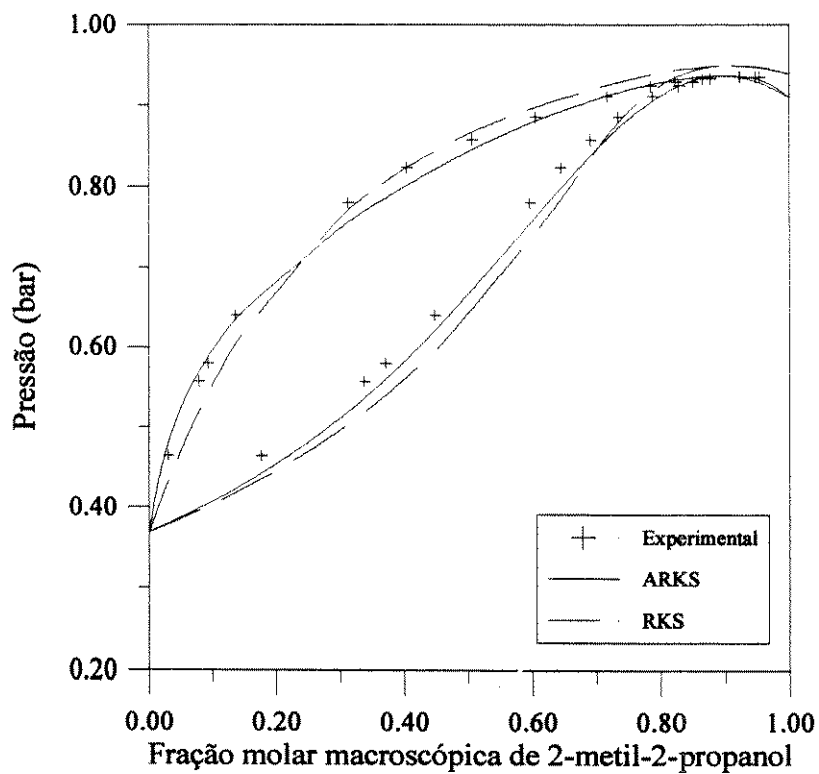


Figura 4.4-38. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 2-metil-2-propanol / tolueno a 353,44K.

Os desvios obtidos no cálculo da pressão de bolha foram: para o sistema 2-metil-2-propanol / heptano, 1,6% para o cálculo com a equação ARKS contra 4,8% para a equação RKS; para o sistema 2-metil-2-propanol / benzeno, 1,5% contra 2,6%, e para o sistema o sistema 2-metil-2-propanol / tolueno, 1,2% contra 2,8%.

4.4.9. Sistema formado por 1-pentanol e inerte

Com o 1-pentanol somente foi estudado o sistema 1-pentanol / 3-metil-pentano, cujo diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$, que confronta o comportamento de fases experimental com as curvas obtidas com as equações RKS e ARKS, está na Figura 4.4-39.

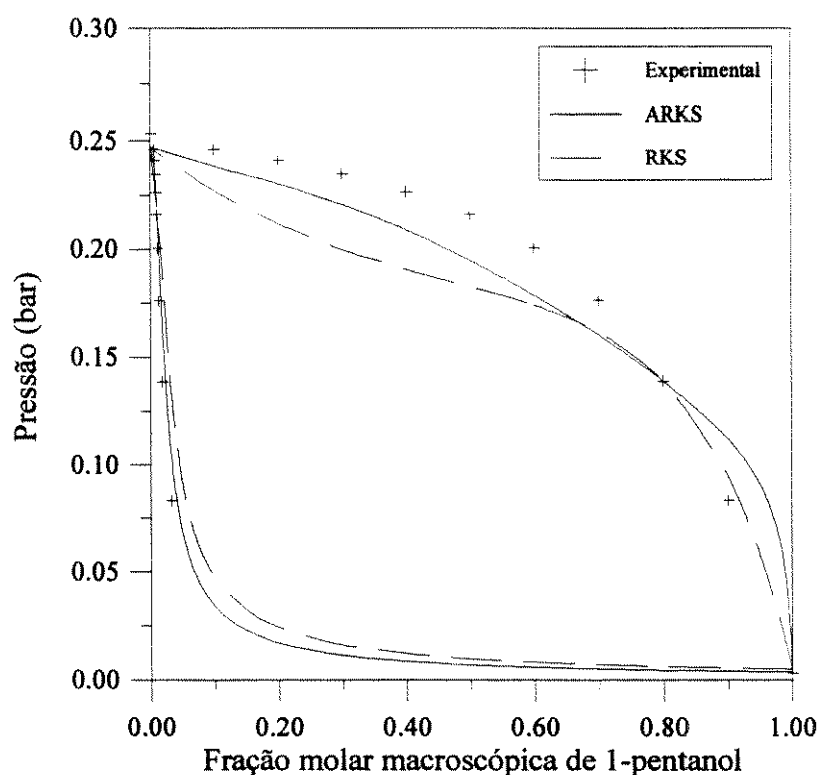


Figura 4.4-39. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema 1-pentanol / 3-metil-pentano a 298,15K.

Nesse caso específico em que a forma da curva é muito influenciada pela considerável diferença de volatilidade entre os dois compostos, a equação ARKS proporciona uma melhora substancial no que diz respeito à correlação do comportamento geral do sistema. (desvio de 9,5% contra 15,5% da equação RKS).

4.4.10. Sistemas formados por fenol e inertes

Foram estudados sistemas formados por fenol e os inertes octano, decano e benzeno. Os diagramas $P - \tilde{x} - \tilde{y}$, que apresentam os dados experimentais e os obtidos com as equações RKS e ARKS, estão nas Figuras 4.4-40 a 4.4-42.

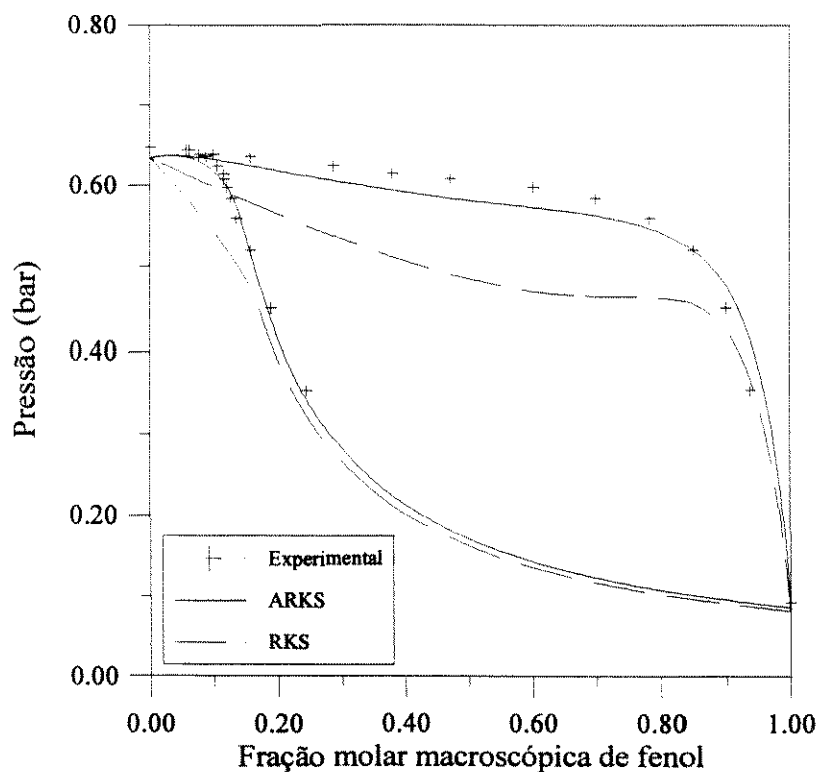


Figura 4.4-40. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema fenol / octano a 383,15K.

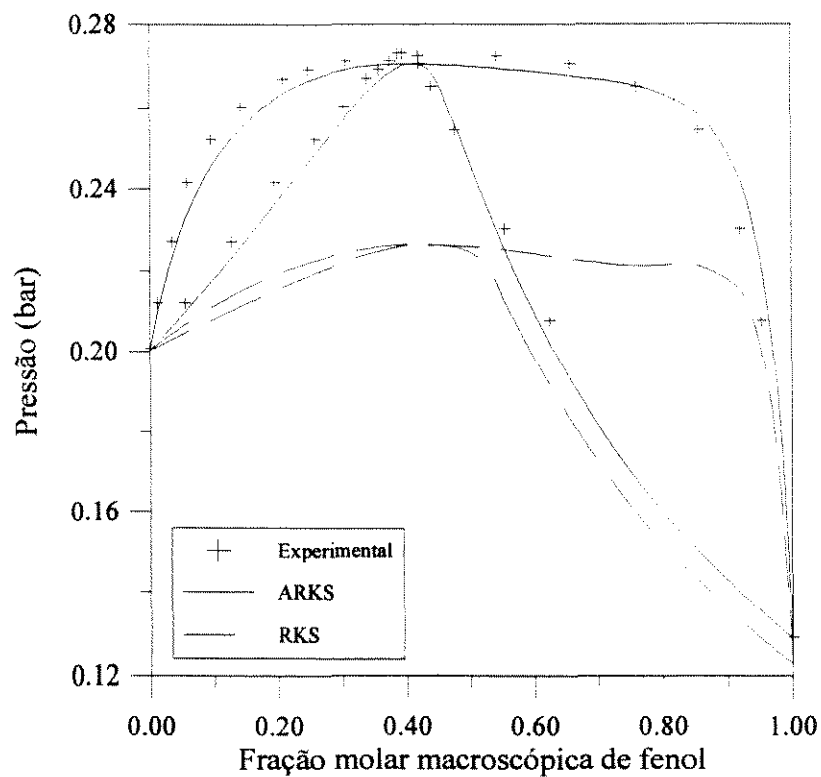


Figura 4.4-41. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema fenol / decano a 393,15K.

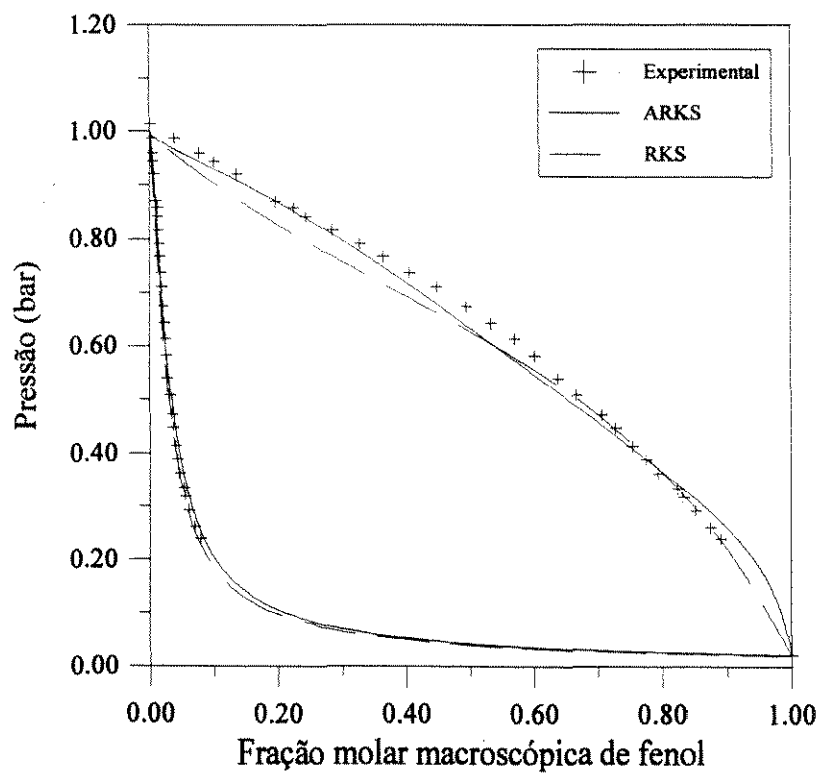


Figura 4.4-42. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema fenol / benzeno a 353,15K.

Nos sistemas fenol / octano e fenol / decano a equação RKS teve de ser restrita para não prever a separação da fase líquida. O comportamento do sistema fenol / benzeno é ditado principalmente pela diferença de volatilidade entre os compostos, e o ganho com a incorporação da auto-associação não é quantitativamente considerável (desvio de 3,6% contra 3,7% para a equação RKS). Para os outros sistemas, os desvios encontrados foram 4,0% para a equação ARKS, contra 11,9% para a equação RKS, no cálculo do sistema fenol / octano, e 1,6% contra 5,8% no cálculo do sistema fenol / decano.

4.4.11. Análise dos resultados

Para se analisar corretamente os resultados, há que se ter em mente que o principal efeito das ligações de hidrogênio, mesmo que não se considere que os agregados formados constituam espécies independentes (o que também é uma abordagem possível), é causar um grande desvio da distribuição aleatória em misturas com outros compostos. Como se pode ler em Kretschmer e Wiebe (1954):

“Evidentemente, o conceito de associação pode ser considerado um subterfúgio matemático para levar em conta alguns dos desvios da distribuição espacial e orientacional aleatória devidos às forças intermoleculares.”

A incorporação do efeito de auto-associação à equação de estado pode ser vista, então, como uma maneira de se prever como se dará esse desvio: em certo sentido, ela fornece informações de como as moléculas do composto auto-associativo estariam arranjadas. De acordo com Elliott e Lira (1996):

“A motivação real da teoria associativa é fornecer uma alternativa à teoria de composição local na explicação do comportamento não ideal de misturas.”

Há que se dizer, entretanto, que os dois conceitos não podem ser confundidos, pois não há, nas expressões obtidas a partir da abordagem química, informações quaisquer sobre a interação entre as moléculas do inerte consigo mesmas ou com as moléculas do composto auto-associativo: essa distribuição é suposta aleatória.

A análise dos gráficos feitos com os resultados da equação RKS sugere uma forma geral de comportamento que possui as seguintes características:

i. quando estão presentes azeótropos, eles ou não são correlacionados, ou a pressão

fornecida pela equação é menor que a pressão real do azeótropo, exceto nos casos em que ele ocorre a altas concentrações do álcool e a equação RKS superestima a pressão de saturação desse composto (como nos sistemas metanol / benzeno, etanol / tolueno, 1-propanol / decano, 2-butanol / tolueno, 2-metil-2-propanol / heptano e 2-metil-2-propanol / tolueno).

ii. a curva $P - \tilde{x}$, no limite do composto inerte puro, é sempre inferior àquela apresentada pelos dados experimentais.

A análise dos gráficos com os resultados da equação ARKS mostra um comportamento distinto:

i. todos os azeótropos presentes são correlacionados de maneira muito mais eficiente, tanto no que diz respeito à pressão quanto à composição macroscópica. Quando há uma diferença entre a pressão do azeótropo fornecida pela equação e a pressão real, a equação também subestima a pressão, exceto para os sistemas etanol / octano, etanol / tolueno e 1-butanol / benzeno.

ii. o comportamento da curva $P - \tilde{x}$ é corrigido no limite do composto inerte puro.

iii. no limite do álcool puro, em geral a curva $P - \tilde{x}$ fornecida pela equação ARKS apresenta uma inclinação maior (em valor absoluto) que aquela fornecida pela equação RKS. A análise aqui é mais delicada, pois as curvas não partem, via de regra, do mesmo ponto. A exceção flagrante a esse comportamento é o sistema metanol / pentano, justamente aquele apresentado a pressões mais altas.

Para se compreender a razão dessa diferença de comportamento, é inicialmente necessário recordar os conceitos que estão subjacentes a uma equação de estado como a de Soave. O parâmetro repulsivo, b , é uma aproximação do volume ocupado pelas moléculas; o parâmetro atrativo, a , relaciona-se ao potencial com que as moléculas interagem (na dedução da equação de van der Waals a partir da função de partição canônica, é um termo proporcional ao valor mínimo do potencial de pares (Hill, 1960)).

Seja uma temperatura em que ambas equações, RKS e ARKS, prevejam igualmente bem a pressão de saturação do álcool puro; seja também um composto inerte. Inicie-se a diluição desse inerte no álcool. As duas equações correlacionarão tal fato de maneira distinta. Para a equação RKS, o que ocorre é a mistura aleatória de um composto em outro; para a equação ARKS, há um rearranjo na configuração do sistema: a presença do inerte faz com que ela preveja a quebra de algumas ligações de

hidrogênio, aumentando a fração molar em base livre de inertes do monômero.

Dessa maneira, diluir o álcool em um inerte não é - do ponto de vista da abordagem química - simplesmente distribuir aleatoriamente as moléculas encontradas no álcool puro, mas sim mudar a composição daquilo que se dilui. Ora, o monômero, dentre todos os multímeros, é o mais volátil - haja vista ao fato de que a fase vapor é composta quase que exclusivamente por ele. Assim, figurativamente, é como se o composto auto-associativo (ou a mistura auto-associativa) se tornasse mais volátil à medida em que é diluído.

A equação RKS não se comporta dessa maneira. Ela prevê a distribuição aleatória de moléculas cuja forma é idêntica à do monômero, mas cujo parâmetro atrativo é muito maior. Assim, ela preverá um estado em que as moléculas estarão mais atraídas umas às outras na fase líquida⁵.

Em razão desse comportamento, nas composições intermediárias a equação ARKS preverá uma pressão de bolha maior que a equação RKS. Isso pode ser visto em todos os gráficos apresentados, com exceção daqueles para os quais a equação RKS superestima a pressão de saturação do álcool puro à temperatura do sistema.

Particularmente no limite em que a fração molar macroscópica do álcool tende a zero, a diferença se alarga. Nessa situação, o álcool é composto quase somente de monômeros, de modo que a equação ARKS volta à forma da equação de Soave. A equação RKS, ao usar o parâmetro atrativo do álcool, prevê uma força coesiva muito maior que a equação ARKS, que usa o parâmetro atrativo do homomorfo. Essa é a razão por que a equação ARKS correlaciona com muito maior precisão a inclinação da curva $P - \tilde{x}$ nesse ponto do que a equação RKS.

A capacidade de correlação da equação ARKS é forte argumento em favor das hipóteses feitas em sua construção, e o comportamento por ela descrito corresponde mais à realidade física do que a previsão de distribuição aleatória de moléculas de álcool no seio do inerte.

⁵ Recorde-se que a equação ARKS preverá também uma distribuição aleatória, mas de agregados de monômeros, e não de monômeros.

Para uma análise quantitativa do comportamento descrito para a equação ARKS, analisem-se as curvas geradas para o sistema etanol / hexano a 303,15K, 313,15K, 323,15K, 333,15K, 343,15K e 353,15K.

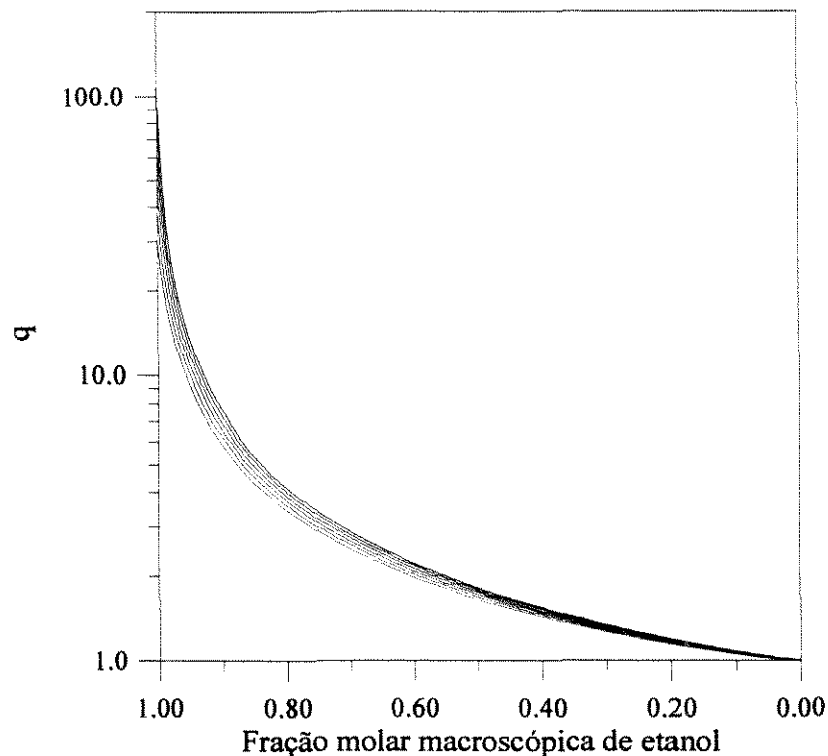


Figura 4.4-43. q em função de \tilde{z}_A , na fase líquida saturada.

Na Figura 4.4-43, a curva superior corresponde à menor temperatura (303,15K), e assim sucessivamente. Nota-se que, na região próxima ao etanol puro, há um decréscimo acentuado no valor de q , que se abranda para frações macroscópicas do álcool inferiores a 0,9. Isso quer dizer que, embora não deixe de ser importante (como pode-se inferir pela própria correlação da pressão de bolha no limite do inerte puro), o efeito da auto-associação é menor à medida em que a fração molar macroscópica do inerte aumenta.

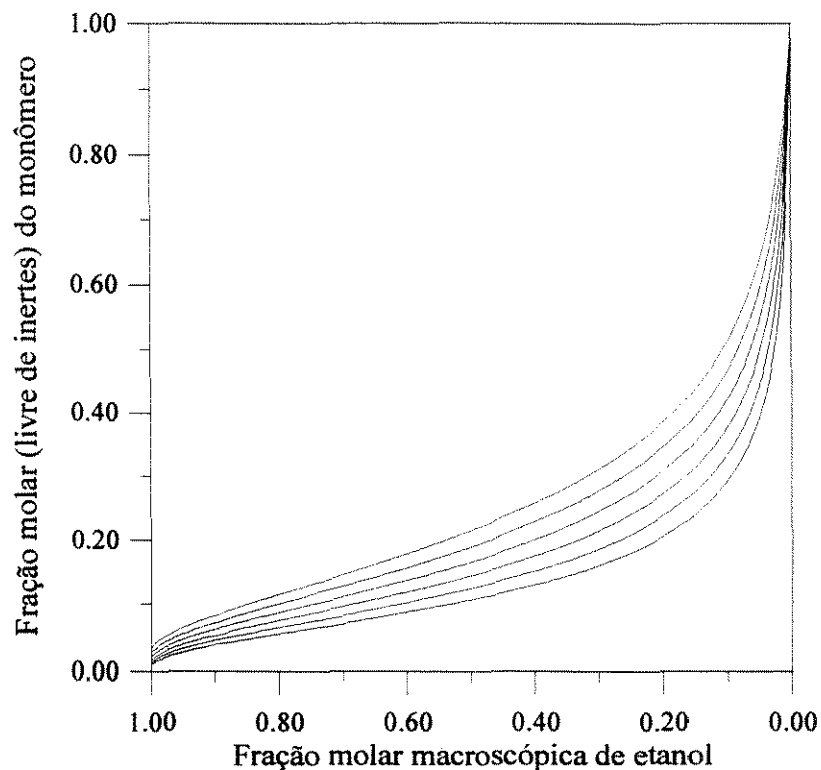


Figura 4.4-44. Fração molar em base livre de inertes do monômero.

Na Figura 4.4-44, a curva superior corresponde à maior temperatura (353,15K), e assim sucessivamente. Observa-se que a fração molar em base livre de inertes do monômero no álcool, após um ligeiro aumento no limite do álcool puro, cresce paulatinamente em uma ampla faixa de concentrações e tende rapidamente à unidade no limite do inerte puro. Esse comportamento no limite em que a fração macroscópica do álcool tende a zero confirma a análise feita anteriormente sobre a inclinação da curva $P - \tilde{x}$ nessa região.

Para uma análise mais acurada do limite do álcool puro, deve-se tomar a Figura 4.4-45, versão da Figura 4.4-44 em que o eixo das ordenadas está em escala logarítmica.

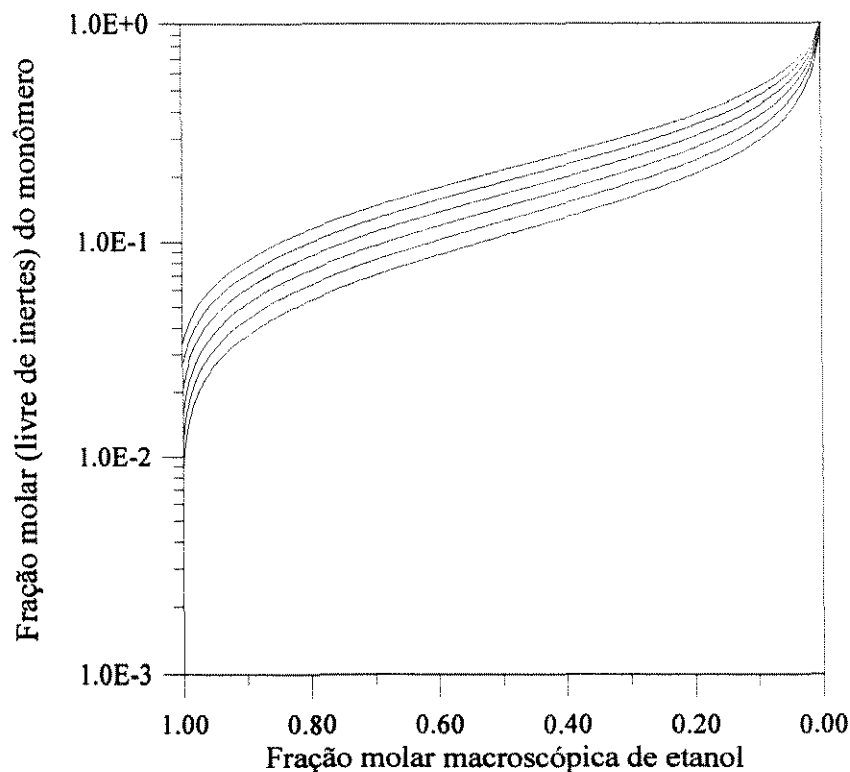


Figura 4.4-45. Fração molar em base livre de inertes do monômero.

Nota-se que, na mesma região em que há a queda abrupta de q (frações molares macroscópicas do inerte inferiores a 0,1), há um acréscimo acentuado na fração molar livre de inertes do monômero. Esse aumento, que corresponde a uma diminuição na fração molar em base livre de inertes dos multímeros mais extensos, explica o comportamento da equação ARKS nessa região.

Parte dessa abrupta diminuição pode ser devida ao fato de que o volume molar do hidrocarboneto é superestimado pela equação de Soave. Como a curva $P - \tilde{V}$ tem inclinação muito acentuada na região da raiz do líquido, a equação ARKS será muito sensível ao valor de b do inerte, podendo prever, em virtude de seu valor superestimado, uma influência muito maior do hidrocarboneto, fazendo com que o grau de associação diminua além daquilo que seria esperado. Entretanto, esse efeito somente deve ser realmente importante no limite em que a fração macroscópica do álcool tende à unidade, pois fora dele a própria presença do hidrocarboneto deve abrandar a inclinação da curva $P - \tilde{V}$.

4.4.12. Parâmetros de interação binária

A principal característica dos parâmetros de interação binária obtidos para a equação ARKS é, sem dúvida, o fato de serem, com muito poucas exceções (os sistemas metanol / hexano, metanol / metil-ciclo-hexano e etanol / metil-ciclo-hexano), negativos, ao contrário dos parâmetros obtidos com a equação RKS, que, a menos do sistema fenol / decano, são positivos. Os parâmetros de interação para a equação ARKS são pequenos e, com poucas exceções pontuais, menores em módulo que os da equação RKS.

Não é razoável ver em parâmetros de interação binária mais do que eles realmente são: parâmetros ajustáveis. Entretanto, pode-se analisar a razão desse comportamento sistemático: ele ocorre muito provavelmente pelo fato de serem usadas propriedades de hidrocarbonetos para aproximar as dos homomorfos; na mistura, a interação entre os multímeros e o inerte deve ser maior que aquela prevista entre o inerte e hidrocarbonetos. Dessa maneira, como o parâmetro de interação binária aparece na expressão de a (eq. 4.2-13) na forma $(1 - \delta_D)$, um valor negativo aumenta o valor do parâmetro cruzado.

Não há uma forma padrão de comportamento do parâmetro de interação binária com a temperatura. Antes de mais nada, é necessário notar que não se pode simplesmente analisar temperatura a temperatura os dados apresentados no apêndice B, pois a pluralidade das fontes faz com que o processo de busca do valor ótimo do parâmetro seja direcionado por fatores como a concentração de pontos experimentais em determinadas regiões do gráfico (recorde-se o exemplo do sistema 1-propanol / ciclo-hexano). Pode-se analisar, entretanto, o comportamento de alguns sistemas para os quais a mesma fonte apresenta várias isotermas (referências marcadas com um asterisco no apêndice B). Assim, têm-se os seguintes sistemas:

- i. etanol / hexano, de 303,15K a 353,15K (parâmetro crescente com a temperatura);
- ii. etanol / ciclo-hexano, de 293,15K a 338,15K, de 283,15K a 303K, e de 293,15K a 338,15K (parâmetro crescente);
- iii. etanol / octano, de 318,15K a 348,15K (parâmetro crescente);
- iv. etanol / benzeno, de 313,15K a 333,15K (parâmetro praticamente constante);
- v. etanol / tolueno, de 343,15K a 358,15K (parâmetro praticamente constante);

- vi. 1-propanol / benzeno, de 293,15K a 343,15K (parâmetro distribuído em dois patamares praticamente constantes);
- vii. 2-propanol / tolueno, de 298,15K a 313,15K (parâmetro praticamente constante);
- viii. 1-butanol / tolueno, de 333,31K a 353,44K (parâmetro praticamente constante);
- ix. 2-butanol / tolueno, de 333,31K a 353,44K (parâmetro praticamente constante);
- x. 2-metil-1-propanol / tolueno, de 333,31K a 353,44K (parâmetro praticamente constante);
- xi. 2-metil-2-propanol / tolueno, de 333,31K a 353,44K (parâmetro praticamente constante).

Enquanto os sistemas formados por álcool / alceno possuem um comportamento nitidamente identificável, com uma forte dependência da temperatura, apesar da faixa restrita em que se possuem os dados, nos sistemas em que o inerte é um aromático isso não ocorre: os valores geralmente oscilam pouco em torno de um valor médio, sem demonstrar um comportamento crescente ou decrescente. Exceção a isso é o sistema 1-propanol / benzeno, cujo comportamento é irregular, apresentando dois patamares distintos (293,15K a 313,15K e 323,15K a 343,15K). Para a equação RKS o parâmetro de interação é fracamente dependente da temperatura para os sistemas álcool / aromático, e especialmente o sistema 1-propanol / benzeno apresenta um comportamento também irregular.

Apesar de seus valores não serem muito grandes em módulo (quando comparados aos fornecidos pelo ajuste com a equação RKS), os parâmetros de interação binária são imprescindíveis nos cálculos com a equação ARKS, e a capacidade de previsão dessa equação, utilizando δ_D nulo, é baixa, com exceção dos poucos casos em que o valor de δ_D ótimo é muito próximo de zero. A capacidade de extrapolação dos valores de δ_D em uma determinada temperatura é dependente de seu comportamento com a temperatura para o tipo de inerte em questão. Para sistemas formados por um álcool e um alceno, pelo menos duas isotermas são necessárias para se ter uma estimativa razoável do valor do parâmetro a uma terceira temperatura, enquanto para sistemas álcool / aromático uma isoterma próxima já possibilitaria a estimativa. Ressalte-se, entretanto, que precisamente nesse caso se está sujeito a comportamentos anômalos, como o caso do sistema 1-propanol / benzeno.

4.5. Conclusões

Foi possível estender a abordagem apresentada no capítulo 3 para sistemas que contenham um composto auto-associativo e um inerte. Essa extensão foi feita de maneira consistente.

A equação apresentada (ARKS) correlacionou bem dados de 46 sistemas binários diferentes a diversas temperaturas (totalizando 133 isotermas), não somente no que concerne à pressão de bolha, mas também à composição da fase vapor. Há a previsão de uma quebra de ligações de hidrogênio acentuada em altas frações molares macroscópicas do álcool, fazendo com que a equação consiga correlacionar com maior precisão a pressão de vapor, mais alta que aquela prevista pela equação RKS.

No limite em que a fração molar macroscópica do álcool tende a zero, a equação ARKS retorna à forma da equação de Soave. O fato de ela correlacionar o comportamento da curva inclusive nesse limite, acrescido da melhora geral que ocorre nas outras regiões, é indício seguro de que a realidade física está sendo mais bem descrita do que seria se a auto-associação fosse ignorada.

Os parâmetros de interação binária são, com poucas exceções, negativos e pequenos em módulo. Não foi possível estabelecer um padrão geral de comportamento do fator de interação binária com a temperatura, embora se tenha observado, para sistemas álcool / alceno, um comportamento crescente com a temperatura, e para sistemas álcool / aromático, valores aproximadamente constantes.

5. Modelo monômero-dímero

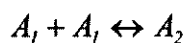
Nesse capítulo será apresentado o desenvolvimento do modelo para compostos que somente dimerizam; seguindo o feito para o modelo de associação linear infinita, tratar-se-á inicialmente de compostos puros e posteriormente de misturas desses com inertes. Poucas alterações devem ser feitas nas hipóteses assumidas para tornar o desenvolvimento anterior adequado à nova situação. O modelo foi aplicado aos ácidos acético e propiônico e a suas misturas com inertes.

5.1. Substâncias puras

5.1.1. Conceitos preliminares

As hipóteses feitas no capítulo 3, com exceção da quarta, são rescritas com alterações mínimas.

Hipótese 1. O fluido auto-associativo puro é uma mistura de monômeros e dímeros em equilíbrio conforme a reação:



com constante de equilíbrio K .

Os corolários que se seguem a essa hipótese continuam válidos, sem modificações.

Hipótese 2. O fluido auto-associativo comporta-se de acordo com uma equação da forma geral de Redlich-Kwong (1949):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (5.1-1)$$

em que a e b são funções dos parâmetros a_{A_1} e b_{A_1} do monômero e do dímero, com $a_{A_1} = a_{A_1}(T, \omega_{A_1})$, e de suas frações molares, e são válidas as seguintes regras de

mistura:

$$a = \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 z_{Aj} z_{Ak} a_{AjAk} \quad (5.1-2)$$

$$b = \sum_{j=1}^2 z_{Aj} b_{Aj} \quad (5.1-3)$$

com $a_{AjAk} = \sqrt{a_{Aj} a_{Ak}}$.

Hipótese 3. Os parâmetros do dímero são dados por:

$$a_{A2} = 4a_{A1} \quad (5.1-4)$$

$$b_{A2} = 2b_{A1} \quad (5.1-5)$$

Não é necessária nenhuma hipótese adicional sobre a constante de equilíbrio; apenas deve-se salientar que o estado padrão escolhido é o mesmo do desenvolvimento do modelo de associação linear infinita: o multímero puro no estado de gás ideal e fugacidade f^0 .

5.1.2. Expressão da pressão

O desenvolvimento é idêntico àquele do capítulo 3 até o momento em que a hipótese acerca das constantes de equilíbrio é feita (caso se mantivesse a redação das três primeiras hipóteses e se alterasse somente a quarta, fazendo $K_2 = \dots = K_1 = \dots = 0$, o desenvolvimento matemático seria o mesmo). Para o modelo monômero-dímero, tem-se:

$$K = \frac{\alpha_{A2}}{\alpha_{A1}^2} \quad (5.1-6)$$

Substituindo a expressão do coeficiente de fugacidade (eq. 3.2-25):

$$\ln\left(\frac{f_{A_i}}{z_{A_i}P}\right) = \ln\left(\frac{RT}{qP(\tilde{V} - b_{A_1})}\right) + i\left[\frac{b_{A_1}}{q(\tilde{V} - b_{A_1})} - \frac{2a_{A_1}}{RTb_{A_1}}\ln\left(\frac{\tilde{V} + b_{A_1}}{\tilde{V}}\right) + \frac{a_{A_1}}{RTb_{A_1}}\left(\ln\left(\frac{\tilde{V} + b_{A_1}}{\tilde{V}}\right) - \frac{b_{A_1}}{\tilde{V} + b_{A_1}}\right)\right] \quad (5.1-7)$$

e utilizando a mesma definição de K'' (eq. 3.2-38):

$$K'' = \frac{KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A_1})} \quad (5.1-8)$$

chega-se a:

$$z_{A_2} = \frac{1}{q} K'' z_{A_1}^2 \quad (5.1-9)$$

A definição de q , razão entre o número de moles macroscópico e efetivo, aplicada ao caso em que somente há dimerização, fornece:

$$q = z_{A_1} + 2z_{A_2} \quad (5.1-10)$$

Dividindo essa expressão por q e substituindo a expressão de z_{A_2} , chega-se a:

$$2K''\left(\frac{z_{A_1}}{q}\right)^2 + \frac{z_{A_1}}{q} - 1 = 0 \quad (5.1-11)$$

Resolvendo a equação do segundo grau e retendo somente a raiz com significado físico (positiva), tem-se:

$$\frac{z_{A_1}}{q} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K''}}{4K''} \quad (5.1-12)$$

A soma das frações molares do monômero e do dímero deve totalizar a unidade, isto é:

$$z_{A_1} + z_{A_2} = 1 \quad (5.1-13)$$

Dividindo essa expressão por q e substituindo o termo para z_{A_2} (eq. 5.1-9), tem-se:

$$K''\left(\frac{z_{A_1}}{q}\right)^2 + \frac{z_{A_1}}{q} - \frac{1}{q} = 0 \quad (5.1-14)$$

Multiplicando a expressão acima por 2, subtraindo-a da equação (5.1-11) e isolando o inverso de q, obtém-se:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{2} \left(\frac{z_{A1}}{q} + 1 \right) \quad (5.1-15)$$

Substituindo a expressão de z_{A1}/q e manipulando matematicamente a expressão obtida, chega-se a:

$$\frac{1}{q} = \frac{2(K'' - 1)}{4K'' - 1 - \sqrt{1 + 8K''}} \quad (5.1-16)$$

que, substituindo a expressão de K'' , fornece:

$$q = \frac{1 - \frac{4KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})} + \sqrt{1 + \frac{8KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})}}}{2 \left(1 - \frac{KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})} \right)} \quad (5.1-17)$$

A equação completa da pressão, portanto, fica:

$$P = \left(\frac{2 \left(1 - \frac{KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})} \right)}{1 - \frac{4KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})} + \sqrt{1 + \frac{8KRT}{f^0(\tilde{V} - b_{A1})}}} \right) \frac{RT}{\tilde{V} - b_{A1}} - \frac{a_{A1}}{\tilde{V}(\tilde{V} + b_{A1})} \quad (5.1-18)$$

Essa equação é semelhante àquela obtida por Ikonomou e Donohue (1986), e se reduz à expressão de Soave se for suposta nula a auto-associação.

5.1.3. Resolução do equilíbrio de fases

Para se resolver o equilíbrio de fases é necessária somente a utilização da fugacidade do monômero, conforme argumentação apresentada no capítulo 3 e que continua válida. Embora a expressão da fugacidade do monômero seja a mesma (eq. 5.1-7, com $i=1$), expressão de z_{A1} é diferente. Ela pode ser obtida substituindo a expressão de z_{A2} (eq. 5.1-9) na soma das frações molares (eq. 5.1-13):

$$\frac{1}{q} K'' z_{A1}^2 + z_{A1} = 1 \quad (5.1-19)$$

Isolando z_{A1} , chega-se a:

$$z_{A1} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{qf^0(\bar{V} - b_{A1})}}} \quad (5.1-20)$$

O algoritmo para o cálculo de pressão de saturação pode, desse modo, ser apresentado:

- i. estima-se a pressão de vapor em uma dada temperatura;
- ii. calcula-se o volume molar macroscópico para as fases líquida e vapor por meio da equação (5.1-18);
- iii. calcula-se a fração molar do monômero nas duas fases pela equação (5.1-20);
- iv. calcula-se a fugacidade do monômero nas duas fases pela equação (5.1-7);
- v. verifica-se se a igualdade (ou proximidade suficiente) dos valores da fugacidade foi satisfeita. Se foi, o cálculo está terminado e a pressão estimada é a pressão de saturação. Se não foi, altera-se a estimativa da pressão:

$$P^{k+1} = \frac{f_{A1L}^k}{f_{A1V}^k} P^k \quad (5.1-21)$$

e retorna-se ao passo ii.

5.2. Misturas com compostos inertes

O desenvolvimento da expressão para misturas com inertes é semelhante ao de compostos auto-associativos puros, e é bastante facilitado, quando comparado ao do modelo de associação linear infinita, pela limitação no número de multímeros possíveis. A única hipótese a ser modificada é a hipótese 2, que passa a ter enunciado semelhante ao do capítulo 4.

Hipótese 2. A mistura do fluido auto-associativo com as substâncias inertes comporta-se de acordo com uma equação da forma geral de Redlich-Kwong (1949):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (5.2-1)$$

em que a e b são funções dos parâmetros a_i e b_i dos diversos constituintes (multímeros ou inertes), com $a_i = a_i(T, \omega_i)$, e de suas frações molares, e são válidas as seguintes regras de mistura:

$$a = \sum_j \sum_k z_j z_k a_{jk} \quad (5.2-2)$$

$$b = \sum_j z_j b_j \quad (5.2-3)$$

com $a_{jk} = \sqrt{a_j a_k} (1 - \delta_{jk})$. O parâmetro de interação binária será considerado nulo entre o monômero e o dímero (em coerência com o desenvolvido para substâncias puras) e terá o mesmo valor para os pares monômero-inerte e dímero-inerte.

Nesse caso, q pode ser escrito como:

$$q = z_{A1} + 2z_{A2} + \sum_j z_{Dj} \quad (5.2-4)$$

As expressões para a e b em função de \tilde{a} e \tilde{b} , e as expressões da fugacidade do monômero e dos inertes são idênticas àquelas obtidas para o modelo de associação linear infinita. Substituindo a expressão para z_{A2} (eq. 5.1-9) e manipulando a equação acima, tem-se:

$$2K'' \left(\frac{z_{A1}}{q} \right)^2 + \frac{z_{A1}}{q} + \sum_j \tilde{z}_{Dj} - 1 = 0 \quad (5.2-5)$$

Substituindo a expressão de \tilde{z}_A , resolvendo a equação do segundo grau e retendo somente a raiz positiva, chega-se a:

$$\frac{z_{A1}}{q} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\tilde{z}_A K''}}{4K''} \quad (5.2-6)$$

A soma das frações molares das espécies presentes deve totalizar a unidade, o que equivale a dizer:

$$z_{A1} + z_{A2} + \sum_j z_{Dj} = 1 \quad (5.2-7)$$

Dividindo essa expressão por q e substituindo z_2 , tem-se:

$$K'' \left(\frac{z_{A1}}{q} \right)^2 + \frac{z_{A1}}{q} + \sum_j \tilde{z}_{Dj} - \frac{1}{q} = 0 \quad (5.2-8)$$

De cuja manipulação algébrica, semelhante à realizada com a equação (5.1-14), obtém-se:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{2} \left(\frac{z_{A1}}{q} + \tilde{z}_A \right) + 1 - \tilde{z}_A \quad (5.2-9)$$

Substituindo a expressão de z_{A1}/q , chega-se a:

$$\frac{1}{q} = \frac{2\tilde{z}_A (\tilde{z}_A K'' - 1)}{4\tilde{z}_A K'' - 1 - \sqrt{1 + 8\tilde{z}_A K''}} + 1 - \tilde{z}_A \quad (5.2-10)$$

que resulta em:

$$q = \frac{1 - \frac{4\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})} + \sqrt{1 + \frac{8\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})}}}{2\tilde{z}_A \left(1 - \frac{\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})} \right) + (1 - \tilde{z}_A) \left(1 - \frac{4\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})} + \sqrt{1 + \frac{8\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})}} \right)} \quad (5.2-11)$$

A equação completa da pressão, portanto, fica:

$$P = \left(\frac{2\tilde{z}_A \left(1 - \frac{\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})} \right)}{1 - \frac{4\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})} + \sqrt{1 + \frac{8\tilde{z}_A KRT}{f^0(\tilde{V} - \tilde{b})}}} + 1 - \tilde{z}_A \right) \frac{RT}{\tilde{V} - \tilde{b}} - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}(\tilde{V} + \tilde{b})} \quad (5.2-12)$$

Expressão que também é análoga àquela obtida por Ikonou e Donohue (1986), e que comporta-se adequadamente nos limites em que a fração molar do composto auto-associativo tende a zero ou a unidade.

5.2.2. Resolução do equilíbrio de fases

O procedimento para resolução do equilíbrio de fases para esse tipo de misturas deve ser idêntico àquela utilizado com o modelo de associação linear infinita e apresentado no capítulo 4. Novamente a fração molar efetiva dos compostos inertes é facilmente obtida por meio da expressão:

$$z_{Dj} = q\tilde{z}_{Dj} \quad (5.2-13)$$

Para o composto auto-associativo o procedimento para a obtenção de z_{A1} é similar àquele do composto puro. Partindo-se de:

$$\frac{1}{q} K^* z_{A1}^2 + z_{A1} + \sum_j z_{Dj} = 1 \quad (5.2-14)$$

e resolvendo a equação para z_{A1} chega-se a:

$$z_{A1} = \frac{2(1 - q(1 - \tilde{z}_A))}{1 + \sqrt{1 + \frac{4KRT}{qf^0(\tilde{V} - \tilde{b})}}} \quad (5.2-15)$$

O algoritmo para o cálculo do ponto de bolha diferencia-se apenas pelas equações utilizadas do algoritmo do modelo de associação linear infinita:

- i. dada uma mistura com composição macroscópica fornecida e em uma dada temperatura, estima-se a pressão e composição macroscópica de bolha;
- ii. obtém-se para as duas fases o volume molar macroscópico por meio da equação da pressão (eq. 5.2-12);
- iii. obtém-se para as duas fases o valor de q (eq. 5.2-11);
- iv. obtém-se a fração molar efetiva dos compostos inertes, por meio da equação (5.2-13) e para o monômero, por meio da equação (5.2-15);
- v. obtém-se a fugacidade para os compostos inertes (eq. 4.2-23):

$$\ln\left(\frac{f_{Dj}}{z_{Dj}P}\right) = \ln\left(\frac{RT}{qP(\tilde{V} - \tilde{b})}\right) + \frac{b_{Dj}}{q(\tilde{V} - \tilde{b})} - \frac{\tilde{a}b_{Dj}}{RT\tilde{b}(\tilde{V} + \tilde{b})} - \left[\frac{2\left(\sum_{k=1}^m \tilde{z}_{Dk} \sqrt{a_{Dk}a_{Dj}}(1 - \delta_{kj}) + \tilde{z}_A \sqrt{a_{Dj}a_{A1}}(1 - \delta_{Dj})\right)}{RT\tilde{b}} - \frac{\tilde{a}b_{Dj}}{RT\tilde{b}^2} \right] \ln\left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V} + \tilde{b}}\right) \quad (5.2-16)$$

e para o monômero (eq. 4.3-14):

$$\ln\left(\frac{f_{A1}}{z_{A1}P}\right) = \ln\left(\frac{RT}{qP(\tilde{V}-\tilde{b})}\right) + \frac{b_{A1}}{q(\tilde{V}-\tilde{b})} - \frac{\tilde{a}b_{A1}}{RT\tilde{b}(\tilde{V}+\tilde{b})} \\ - \left[\frac{2\left(\sum_{j=1}^m \tilde{z}_{Dj} \sqrt{a_{Dj}a_{A1}}(1-\delta_{Dj}) + \tilde{z}_A a_{A1}\right)}{RT\tilde{b}} - \frac{\tilde{a}b_{A1}}{RT\tilde{b}^2} \right] \ln\left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}+\tilde{b}}\right) \quad (5.2-17)$$

vi. verifica-se a igualdade (ou proximidade suficiente) dos valores da fugacidade. Se satisfeita, passa-se ao próximo passo. Se não satisfeita, corrige-se a composição estimada da fase vapor por meio das equações:

$$\tilde{y}_{Dj}^{k+1} = \tilde{y}_{Dj}^k \frac{f_{Dj,L}^k}{f_{Dj,V}^k} \quad (5.2-18)$$

$$\tilde{y}_A^{k+1} = \tilde{y}_A^k \frac{f_{A1,L}^k}{f_{A1,V}^k} \quad (5.2-19)$$

e retorna-se ao passo ii., repetindo-se o procedimento somente para a fase vapor.

vii. verifica-se a soma das frações molares macroscópicas da fase vapor. Se for igual à unidade (ou suficientemente próxima dela), o processo está terminado, a pressão obtida é a pressão de bolha, e a composição macroscópica de bolha é a composição macroscópica fornecida pelo cálculo. Se não, corrige-se a pressão por meio de:

$$P^{k+1} = P^k \left(\tilde{y}_A^k + \sum_j \tilde{y}_{Dj}^k \right) \quad (5.2-20)$$

e retorna-se ao passo ii, repetindo-se todo o procedimento.

5.3. Resultados

5.3.1. Compostos puros

A abordagem seguida na implementação do modelo monômero-dímero é análoga àquela utilizada na implementação do modelo de associação linear infinita. Há que se ressaltar a principal diferença, que é a aproximação do homomorfo: será utilizado, para aproximar o homomorfo de um ácido, o alceno obtido substituindo-se a hidroxila por um grupo metila e o oxigênio em ligação dupla por um grupo CH₂ em ligação dupla.

A equação obtida foi utilizada no ajuste de dados de pressão de saturação dos ácidos acético e propiônico. Dados para o ácido fórmico foram encontrados apenas em uma estreita faixa de temperatura, razão por que não se realizou seu ajuste.

Também não estão disponíveis, na literatura consultada, os dados críticos do ácido propiônico, de modo que comparações com a equação RKS somente puderam ser feitas para o ácido acético. Para esse composto, a temperatura crítica é de 594,75K, a pressão crítica, 57,90 bar e o fator acêntrico, 0,457 (dados de Knapp et al., 1982).

Na Tabela 5.3-1 apresentam-se os dados dos homomorfos:

Tabela 5.3-1. Propriedades dos homomorfos.

Ácido	Homomorfo	T _c (K)	P _c (bar)	ω
acético	2-metil-propeno	417,91	40,00	0,1984
propiônico	2-metil-1-buteno	465,00	35,05	0,2424

Ref.: Smith e Srivastava (1986a).

Os valores da entalpia e entropia de associação (para o estado padrão em que $f^0=1\text{bar}$) e os intervalos de temperatura em que foram obtidos são apresentados na Tabela 5.3-2:

Tabela 5.3-2. Entalpia e entropia de associação.

Ácido	$-\Delta H^0$ (kcal/mol)	$-\Delta S^0$ (cal/mol K)	Temperatura (K)	Ref.
acético	8,352	20,373	293,15-533,15	1
propiônico	9,592	25,404	313,15-438,03	2

Ref.: 1. Vargaftik (1975); 2. Boublik, Fried e Hála (1984).

Observa-se que os valores calculados de entalpia de associação são próximos ao dobro do valor médio dos álcoois, o que é coerente com o fato de que a formação do

dímero se faz por meio de duas ligações de hidrogênio. Valores dessa propriedade são encontrados na literatura cobrindo uma larga faixa, não sendo possível compará-los; por exemplo, Gmehling, Onken e Grenzheuser (1982), baseados em dados volumétricos da fase vapor e na suposição de que seu comportamento em baixas pressões é ideal a menos da dimerização, apresentam valores próximos, mas menores (-6,290 kcal/mol para o ácido acético e -6,588 kcal/mol para o ácido propiônico), enquanto Prausnitz (1969) apresenta um valor de -16,00 kcal/mol para o ácido acético.

Os desvios obtidos no cálculo da pressão de saturação e do volume molar macroscópico da fase líquida saturada são apresentados na Tabela 5.3-3:

Tabela 5.3-3. Média dos valores absolutos dos desvios relativos no cálculo de pressão de saturação e volume da fase líquida saturada.

Ácido	$ \overline{\Delta P} $ % (ARKS)	$ \overline{\Delta P} $ % (RKS)	$ \overline{\Delta \tilde{V}} $ % (ARKS)	$ \overline{\Delta \tilde{V}} $ % (RKS)
acético	1,38	10,23	52,19	47,02
propiônico	1,11	n.c.	n.c.	n.c.

n.c.- não calculado.

A utilização da equação ARKS não logrou diminuir o erro considerável no cálculo do volume da fase líquida: a forma das curvas das equações RKS e ARKS é muito semelhante, e o desvio para a última é pouco maior. Para a pressão, o comportamento é muito semelhante ao do modelo de associação linear infinita: os maiores desvios da equação RKS concentram-se em baixas temperaturas, enquanto o desvio apresentado pela equação ARKS distribui-se eqüitativamente por toda a faixa estudada. Tal comportamento prende-se, como já referido no capítulo 3, à maneira com que os parâmetros da equação de estado foram obtidos.

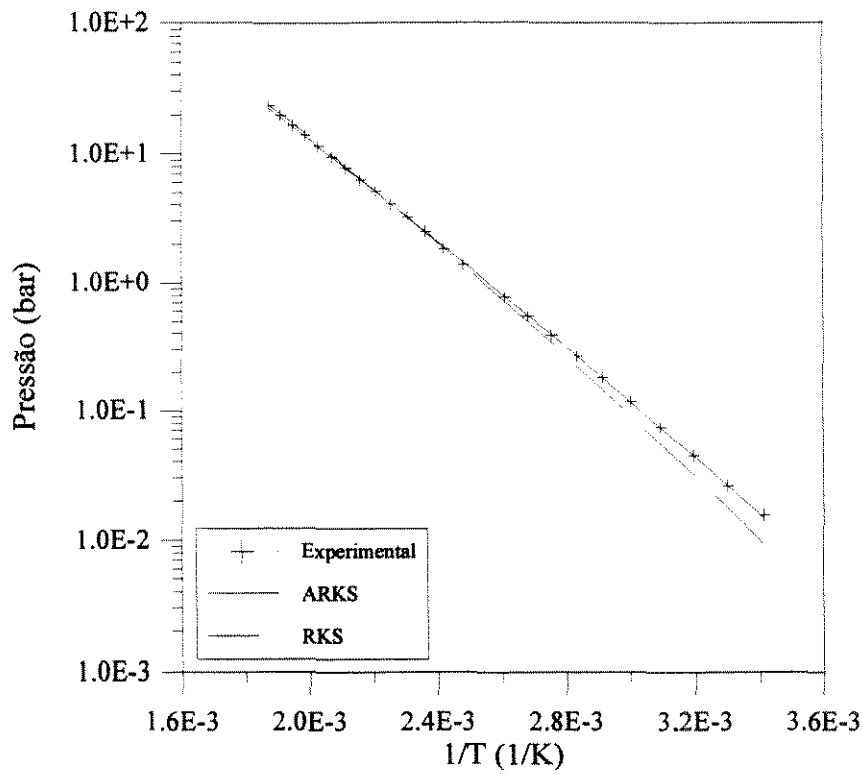


Figura 5.3-1. Pressão em função do inverso da temperatura, para o ácido acético.

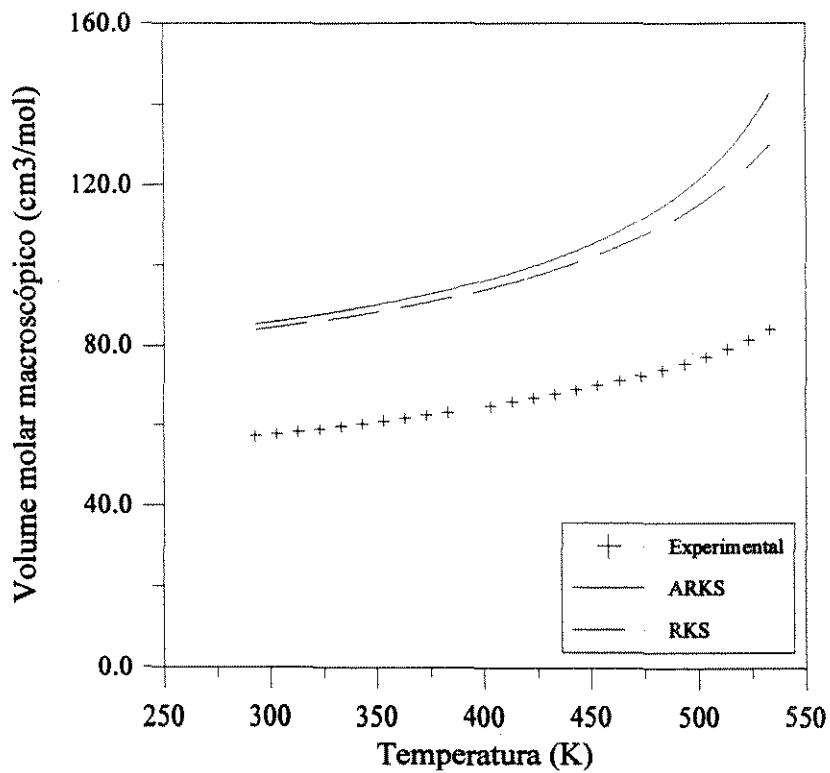


Figura 5.3-2. Volume molar macroscópico da fase líquida saturada, para o ácido acético.

O gráfico da fração molar do monômero em função da temperatura mostra que, ao contrário do que ocorre com os álcoois, a auto-associação prevista não é pequena na fase vapor na condição de saturação. O valor de Z_{A1} nessa fase decresce com a temperatura porque o efeito da diminuição do volume molar macroscópico (que acompanha o aumento da pressão na curva de saturação) se sobrepõe ao efeito da diminuição da constante de dimerização com a temperatura.

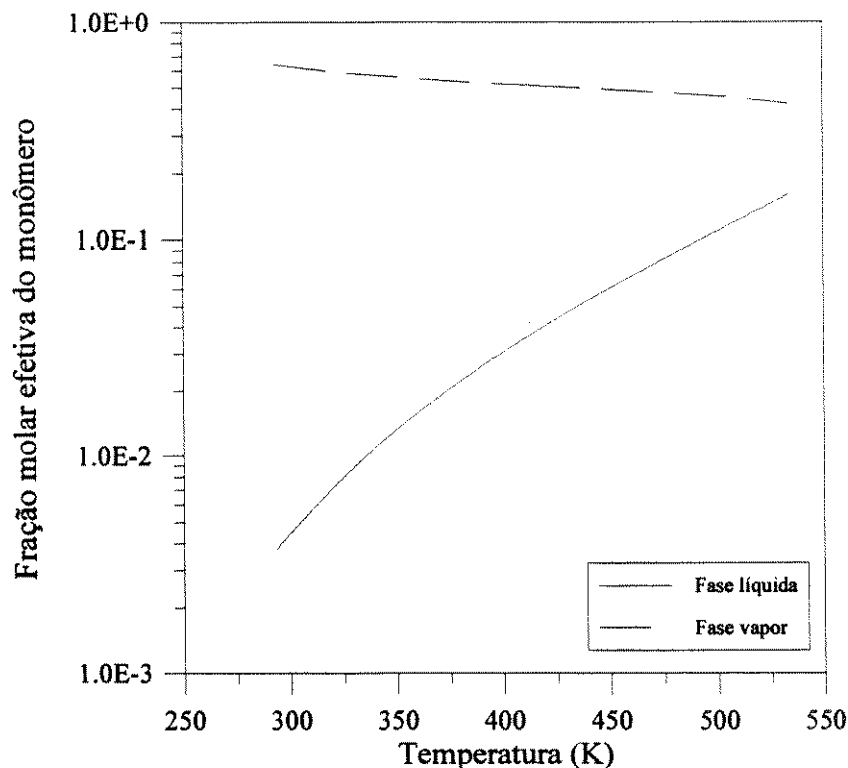


Figura 5.3-3. Fração molar efetiva do monômero na condição de saturação, para o ácido acético.

Calculando-se o fator de compressibilidade com o volume molar macroscópico, é previsto um desvio acentuado do comportamento do gás ideal para a fase vapor mesmo a baixas temperaturas.

O gráfico de pressão (entendida aqui como a aplicação pura e simples da equação de estado, sem atentar para a existência ou não de significação física do resultado) em função do volume macroscópico está na Figura 5.3-4.

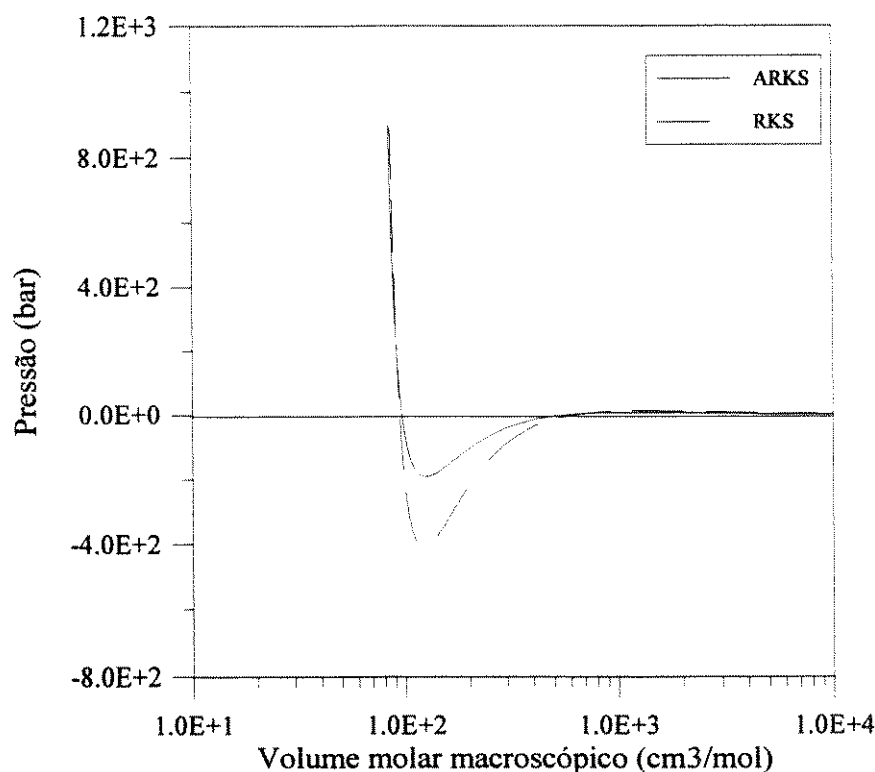


Figura 5.3-4. Pressão em função do volume molar macroscópico, para o ácido acético a 400K.

Observa-se que a inclinação acentuada, característica do modelo de associação linear infinita, não ocorre nesse caso: as curvas das equações ARKS e RKS praticamente se confundem na região da raiz do líquido. Não somente os valores de b são próximos ($b_{A1}=75,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, na equação ARKS, e $b=74,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$, na equação RKS), mas também são próximos os pontos em que os gráficos das equações cortam o eixo das abscissas ($96,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para a equação ARKS e $93,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para a equação RKS).

5.3.2. Misturas com inertes

Foram estudados os sistemas formados por ácido acético e os inertes 2-metil-2-butenos, 2-metil-butano, heptano, benzeno, tolueno e etil-benzeno, e os formados por ácido propiônico e os inertes heptano e benzeno, totalizando 19 isoterms. A planilha com os desvios do cálculo de pressão de bolha e composição da fase vapor saturada encontra-se no apêndice B. Os sistemas formados por ácido acético / 2-metil-2-butenos e ácido acético / 2-metil-butano não serão apresentados em gráficos, devido à ausência de

dados de composição da fase vapor. Os gráficos dos outros sistemas estão nas Figuras 5.3-5 a 5.3-8, para os sistemas formados pelo ácido acético e um inerte, e nas Figuras 5.3-9 e 5.3-10, para os sistemas em que o ácido em questão é o ácido propiônico. Todos os dados experimentais foram obtidos da compilação de Gmehling, Onken e Grenzheuser (1982).

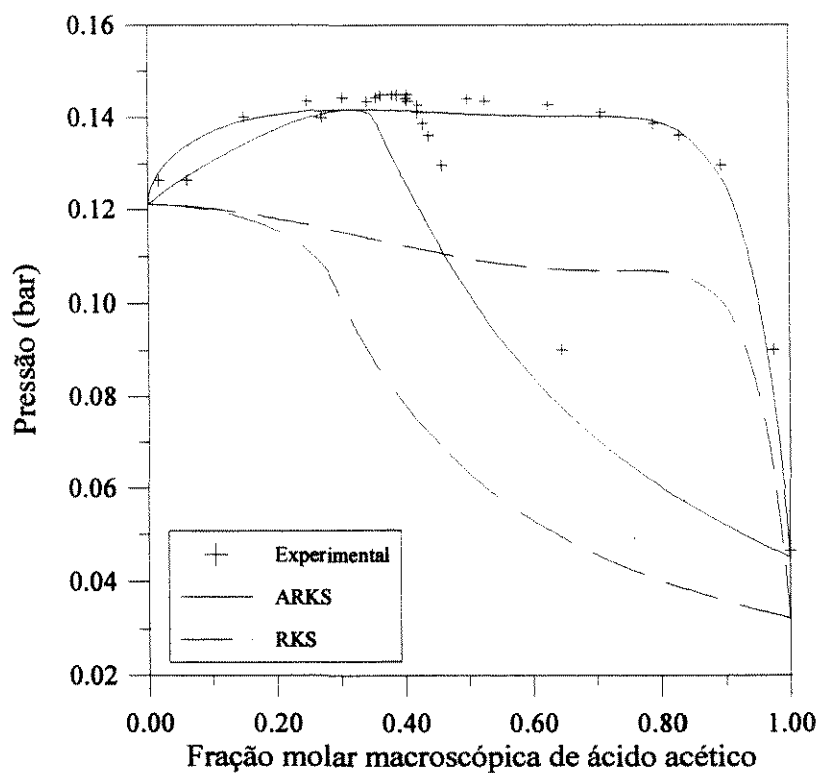


Figura 5.3-5. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / heptano a 313,15K.

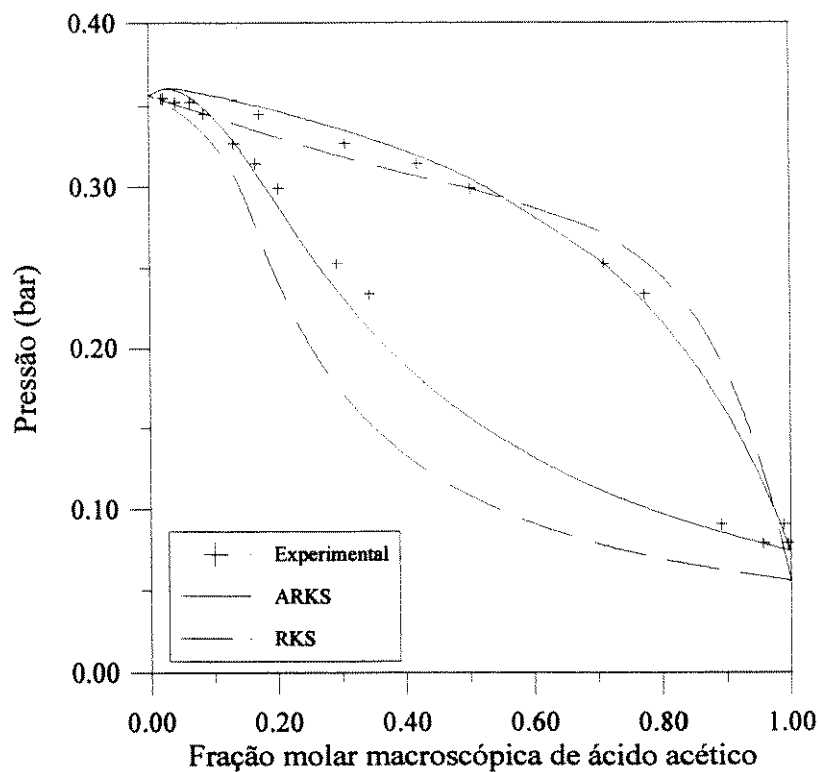


Figura 5.3-6. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / benzeno a 323,15K.

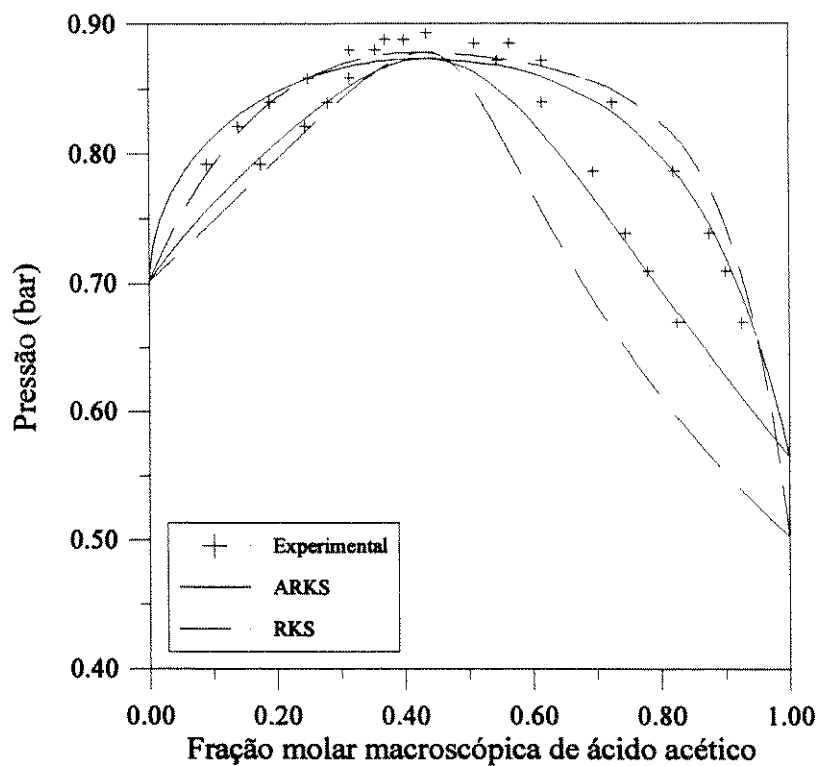


Figura 5.3-7. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / tolueno a 373,15K.

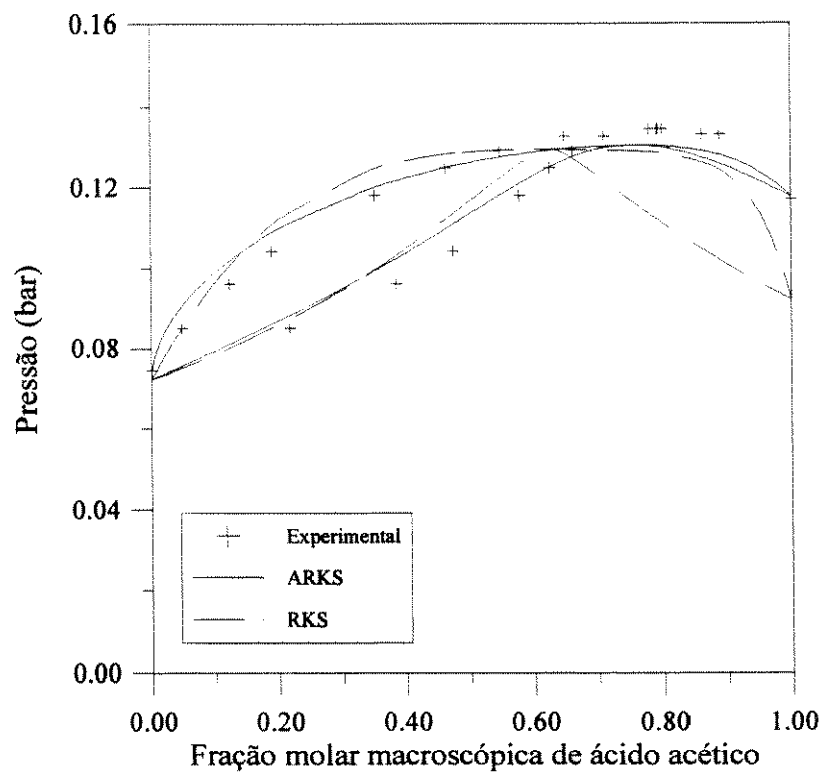


Figura 5.3-8. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido acético / etil-benzeno 333,15K.

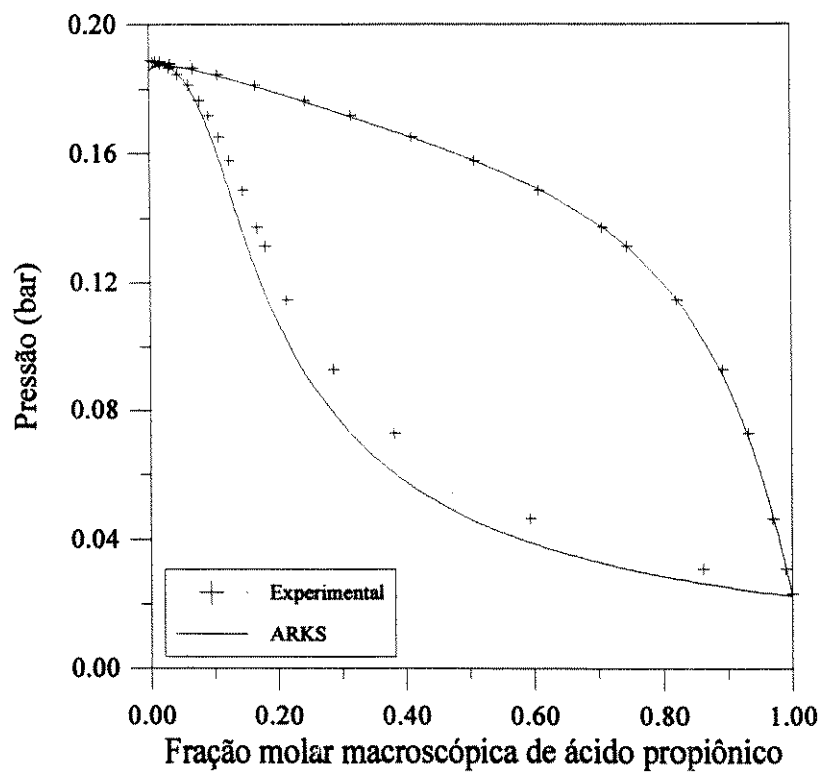


Figura 5.3-9. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido propiônico / heptano a 323,15K.

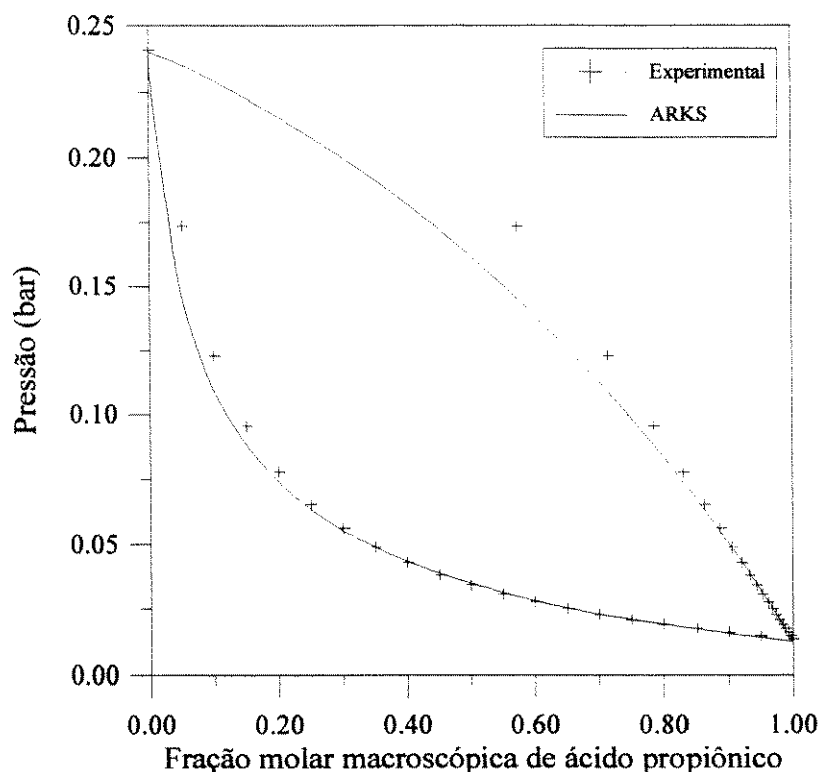


Figura 5.3-10. Diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para o sistema ácido propiônico / benzeno a 313,15K.

Os desvios médios encontrados no cálculo da pressão de bolha desses sistemas, nas temperaturas em que foram apresentados, são os seguintes: para o sistema ácido acético / heptano, 2,3% para o cálculo com a equação ARKS contra 21,8% para a equação RKS; para o sistema ácido acético / benzeno, 2,0% contra 6,3%; para o sistema ácido acético / tolueno, 1,4% contra 2,0% (aqui, pode-se comparar os desvios na composição da fase vapor, 0,0174 contra 0,0642); para o sistema ácido acético / etilbenzeno, 3,6% contra 5,8% (desvios na composição da fase vapor, 0,0130 contra 0,0698); para o sistema ácido propiônico / heptano, 0,8% para a equação ARKS, e para o sistema ácido propiônico / benzeno, 4,4%. Deve-se notar que o desvio apresentado pela equação ARKS nesse último sistema concentra-se nos pontos em que é maior a fração molar do inerte.

A equação ARKS é substancialmente melhor, no cálculo do diagrama $P - \tilde{x} - \tilde{y}$ para os sistemas formados por ácido acético e um inerte, que a equação RKS; isso pode ser notado tanto pela forma das curvas (embora por vezes não seja perceptível; por exemplo, o sistema ácido acético / benzeno possui de fato um azeótropo em baixas

concentrações do ácido, que a equação RKS não consegue correlacionar) quanto pelos valores dos desvios encontrados. Entretanto, há que se notar que ainda há melhoramentos a serem feitos, de modo a que, por exemplo, os azeótropos dos sistemas ácido acético / heptano, ácido acético / tolueno e ácido acético / etil-benzeno sejam mais bem correlacionados; no caso do sistema ácido acético / heptano, o processo de minimização do desvio deve ser restrito pela previsão de separação da fase líquida. A existência dessa potencialidade de melhora pode se dever a vários fatores, principalmente:

- i. o desvio no volume, muito grande, poderia contribuir para que o valor correto da fração molar do monômero fosse mal calculado. Esse desvio é exagerado até mesmo considerando-se que a equação utilizada é a de Soave, que fornece um desvio médio da ordem de 20% no cálculo do volume molar da fase líquida saturada (Anderko, 1990b).
- ii. a aproximação do homomorfo poderia ser deficiente, pois se substituem dois átomos de oxigênio.
- iii. a aproximação dos parâmetros do dímero, dada pelas relações (5.1-4) e (5.1-5), poderia ser muito forçada. Para os álcoois, em que as cadeias formadas são maiores, a proporcionalidade entre os parâmetros do multímero e o número de monômeros que o constitui é mais evidente, por exemplo, pela comparação com dados de hidrocarbonetos¹, e pequenos desvios na proporcionalidade para tamanhos menores de cadeia são compensados. Para os ácidos carboxílicos, entretanto, isso pode não acontecer: os parâmetros do dímeros devem ser menores que os parâmetros calculados².

¹ Isso pode ser visto pelas expressões de Cotterman (1985) para os n-alcenos, $b(i) = b_0 + b_1 i$ e $\sqrt{a(i)} = a_0(T) + a_1(T)i$, que ajustam muito bem dados de alcanos com menos de 40 carbonos. À medida em que o tamanho da cadeia aumenta, a razão entre o valor do parâmetro e o número de carbonos tende a um valor constante; para os valores menores, entretanto, essa razão tem um valor bastante dependente do tamanho da cadeia. Ressalte-se, entretanto, que embora tal comparação tenha suas imperfeições (é baseada em dados de uma correlação), ela é bastante útil em ajudar a traçar um quadro geral: em virtude da disparidade do fator acêntrico, dados obtidos diretamente pelo cálculo dos parâmetros de hidrocarbonetos não poderiam ser utilizados nessa analogia.

² Para obter essa relação, recorre-se novamente à analogia das expressões de Cotterman (1985); nelas, nota-se que, por exemplo $\sqrt{a(2i)} = 2\sqrt{a(i)} - a_0(T)$; como $a_0(T)$ é sempre positivo, vem que $\sqrt{a(2i)} < 2\sqrt{a(i)}$. Uma maneira de se corrigir esse fato seria escrever, por exemplo, $a_{A2} = \alpha^2 a_{A1}$, e $b_{A2} = \alpha b_{A1}$ em que α , $1 < \alpha < 2$, seria um parâmetro de ajuste.

Os dois últimos fatores poderiam cancelar-se no cálculo da pressão de saturação: enquanto o parâmetro atrativo do monômero seria subdimensionado pela aproximação do homomorfo, o parâmetro do dímero seria superdimensionado pelas relações (5.1-4) e (5.1-5), a auto-associação calculada seria maior que aquela realmente presente, mas o efeito final no cálculo da pressão de saturação seria imperceptível. Em misturas com inertes, em que, devido à quebra de ligações, a presença de monômeros na fase líquida passa a ser mais importante, os efeitos deixariam de se compensar.

Outras equações propostas na literatura padecem de problemas semelhantes - sem entrar aqui no mérito do rigor utilizado na resolução do equilíbrio. Assim, por exemplo, o deslocamento do azeótropo no sistema ácido acético / heptano é relatado também por Ikonomou e Donohue (1986), mesmo utilizando uma equação de quatro parâmetros e constantes de equilíbrio diferentes para as fases líquida e vapor. Tanto Ikonomou e Donohue (1986) quanto Elliott, Suresh e Donohue (1990) apresentam gráficos semelhantes aos deste trabalho para o sistema ácido acético / benzeno.

Na Figura 5.3-11 é apresentada a curva de q em função da fração molar macroscópica do monômero na fase líquida saturada para as temperaturas de 293,15K, 303,15K, 313,15K, 323,15K, 333,15K e 343,15K. Nota-se que as curvas praticamente se confundem, pois a auto-associação é muito grande na fase líquida (fornecendo um valor de q próximo de 2) e decresce aproximadamente da mesma maneira com a diminuição da fração molar macroscópica do ácido.

Pode-se observar, também, que o comportamento é bem mais suave que aquele apresentado pelo modelo de associação linear infinita: a auto-associação prevista decresce, logicamente, mas sem uma queda abrupta na região do ácido acético concentrado.

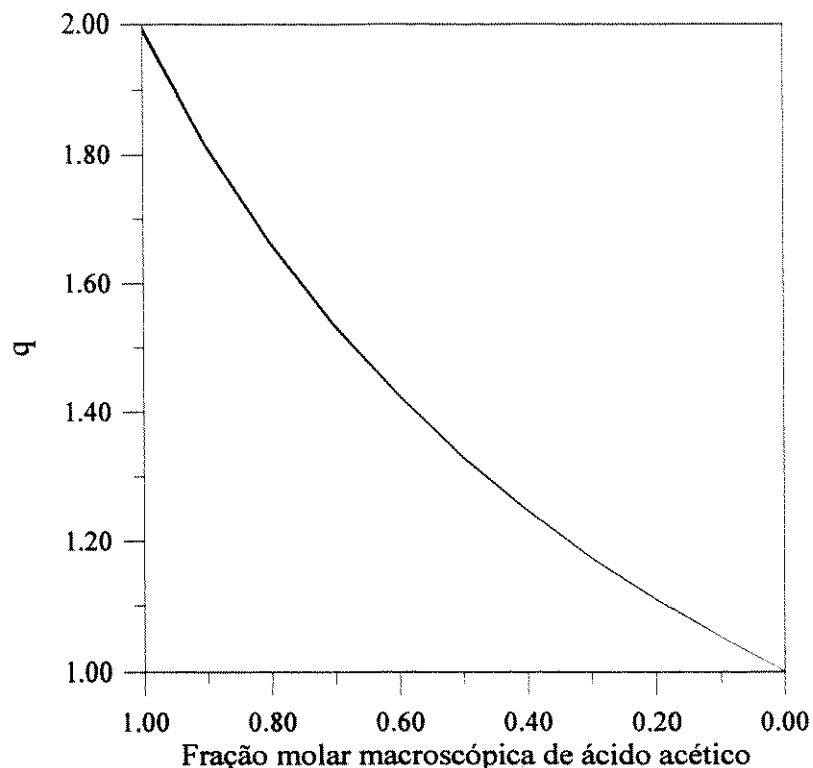


Figura 5.3-11. Gráfico de q para o sistema ácido acético / benzeno.

5.4. Conclusões

A abordagem química foi aplicada a ácidos carboxílicos, que se auto-associam formando dímeros, com o auxílio da equação de Soave (1972), para compostos puros e suas misturas com inertes.

A melhora obtida pela aplicação da equação ARKS no cálculo da pressão de saturação é notável para o ácido acético. Entretanto, o cálculo do volume molar macroscópico da fase líquida saturada é bastante deficiente, um pouco pior do que o previsto pela equação RKS. O comportamento da curva de pressão em função do volume macroscópico é bastante próximo.

A dimerização prevista é muito grande na fase líquida, principalmente a baixas temperaturas, e não pode ser negligenciada na fase vapor, ao contrário. A fração molar de monômeros prevista para o vapor na condição de saturação cresce com a temperatura.

Os valores de entalpia de associação são próximos ao dobro do valor médio dos álcoois, em coerência com o fato de que dímeros são formados por meio de duas

ligações de hidrogênio.

O cálculo da pressão e composição de bolha, embora melhor que para a equação RKS, ainda apresenta algumas deficiências, cujas razões prováveis são o grande erro no cálculo do volume molar macroscópico da fase líquida e as expressões utilizadas para os parâmetros do dímero.

O decréscimo previsto para q em misturas com inertes apresenta comportamento diferente daquele previsto pelo modelo de associação linear infinita: ele ocorre paulatinamente, sem uma queda abrupta na região do ácido concentrado.

6. Excurso: extensões da abordagem química

Embora muitos autores procurem apresentar a abordagem química como uma ferramenta extremamente eficaz no estudo de qualquer tipo de sistema em que estejam presentes fluidos auto-associativos, na prática há limitações, ditadas tanto pela complexidade física dos sistemas que se pretende modelar quanto pela complexidade matemática das equações obtidas. O objetivo desse capítulo é apresentar as duas situações em que a abordagem química tem sua utilização dificultada: a modelagem de sistemas aquosos e a modelagem de sistemas em que estejam presentes vários compostos auto-associativos.

6.1. Sistemas aquosos

De todas as substâncias que se auto-associam, a água é, sem nenhuma dúvida, aquela em que esse efeito é mais pronunciado. Um estudo superficial de algumas de suas propriedades, tais como entalpia de ebulição e tensão superficial, mostra que seus valores são incompatíveis com um composto com sua massa molecular e momento dipolar (Vinogradov e Linell, 1971).

A auto-associação na água, entretanto, não ocorre da mesma maneira que em álcoois, que formam cadeias lineares: ela se dá por meio da formação de redes tridimensionais (Vinogradov e Linell, 1971). Essa forma de auto-associação é devida à presença simultânea de dois sítios doadores e dois receptores de elétrons na mesma molécula, possibilitando a potencial realização simultânea de quatro ligações de hidrogênio.

Embora no primeiro estudo sobre equações de estado para fluidos auto-associativos, Heidemann e Prausnitz (1976) hajam utilizado o modelo de associação linear infinita para ajustar a isoterma crítica da água, é ponto pacífico o fato de que equações obtidas a partir desse modelo não são adequadas ao tratamento de sistemas aquosos. Tal inadequação, entretanto foi interpretada de maneiras distintas na literatura. Para Anderko (1991b) seria impossível relacionar de maneira simples as constantes de equilíbrio com o tamanho da cadeia, e não poderia ser utilizado um modelo em que as constantes fossem iguais. Baseado na semelhança com a expansão em série do termo

químico (entendido por ele como para a razão entre o número de moles macroscópico e efetivo) obtido a partir do modelo de associação linear infinita, o autor propôs um termo empírico para a água (eq. 2.3-19):

$$\frac{n}{\tilde{n}} = \frac{\tilde{z}_A}{1 + \left(\frac{\tilde{z}_A \text{RTK}}{\tilde{V}} \right) + \alpha \left(\frac{\tilde{z}_A \text{RTK}}{\tilde{V}} \right)^2} + 1 - \tilde{z}_A \quad (6.1-1)$$

Economou e Donohue (1992b), em seu estudo sobre sistemas aquosos, não apresentaram nenhuma razão pela qual o modelo de associação linear infinita não devesse funcionar bem para sistemas aquosos, e propuseram correções empíricas baseadas na semelhança entre as expressões fornecidas pela abordagem química para a equação PACT, nos modelos de associação linear infinita e monômero-dímero, e os termos fornecidos a partir da aplicação da teoria de perturbação de Wertheim (1984a,b, 1986a,b) por Huang e Radosz (1990, 1991); o termo apresentado por esses autores para a água foi convertido por Economou e Donohue a uma forma semelhante aos acréscimos à pressão obtidos pela abordagem química¹. Embora os resultados numéricos obtidos fossem muito bons, os autores não disseram qual hipótese do modelo de associação linear infinita não seria válida no tratamento de sistemas aquosos; além disso, há que se notar que a analogia entre a teoria de perturbação e a abordagem química é imperfeita. Embora as expressões para a fração de moléculas não ligadas (que na abordagem química corresponde à razão entre o número de moles do monômero e o número macroscópico de moles) sejam realmente relacionadas, as expressões da pressão são bastante diferentes. Suresh e Elliott (1991) mencionaram a utilização do modelo de associação linear infinita para a água, mas não indicaram o desvio médio no cálculo da pressão de saturação nem mostraram a aplicação a algum sistema binário.

Shinta e Firoozabadi (1995) modificaram o termo de Anderko incluindo uma constante empírica, o que leva a algumas inconsistências já apontadas anteriormente. Pires (1995) partiu das mesmas hipóteses e utilizou o mesmo termo químico de Anderko (1991), alterando a equação de estado que representava o termo físico.

Na formação das redes tridimensionais reside o principal empecilho à utilização

¹Na equação APACT, a separação de parcelas física e química da pressão é o resultado da aplicação de regras de mistura e expressões de parâmetros de multímeros judiciosamente escolhidos, de modo que ao final a diferença para a equação PACT é mesmo um termo acrescentado à pressão.

da abordagem química, em conjunto com equações de estado, no estudo de sistemas aquosos; tal, entretanto, se dá em virtude da forma da equação de estado e não de peculiaridades de reações de auto-associação individualmente consideradas. Nada impede que se considere que um multímero esteja em equilíbrio com outro multímero de que difira somente pela adição de uma molécula de água. Entretanto, são muito diferentes os diversos multímeros formados pelo mesmo número de moléculas de água, e não é possível representá-los todos por um mesmo par de parâmetros atrativo / repulsivo na equação de estado.

As aproximações utilizadas em conjunto com a abordagem química levantam a questão: que equilíbrio químico está sendo resolvido? Tanto em Anderko (1991b) quanto em Economou e Donohue (1992b) as reações de auto-associação não são explicitamente tratadas, e sua resolução está ausente da solução final.

Uma possível alternativa à utilização da abordagem química para a modelagem de sistemas aquosos está na utilização de modelos que, embora não resolvam explicitamente o equilíbrio químico, não procurem fazê-lo e tratem as pontes de hidrogênio como interações puramente físicas. O principal deles é o que faz uso da teoria da perturbação de Wertheim (1984ab, 1986ab).

6.1.1. Desenvolvimento de modelo para a água

A teoria da perturbação já foi utilizada na modelagem da água pura e de suas misturas. Entretanto, nesses estudos, a molécula da água é geralmente tratada como se possuísse três sítios de interação (Huang e Radosz (1990) e, utilizando suas expressões modificadas, Kontogeorgis et al. (1996)). Suresh e Elliott (1992), baseados nas expressões de Chapman et al. (1990), apresentaram os resultados da aplicação dos modelos com dois, três e quatro sítios de interação, e mostraram que, embora os modelos para dois e três sítios de interação tenham resultado ligeiramente melhor no cálculo da pressão de saturação, o modelo com quatro sítios é preferível na descrição geral do comportamento da água, além de ser, em termos moleculares, mais razoável. A título de subsídio para trabalhos posteriores, apresentar-se-á aqui a extensão das expressões de Kontogeorgis et al. (1996) para uma molécula com quatro sítios de interação.

De acordo com a teoria de perturbação de Wertheim, o acréscimo à energia livre

de Helmholtz devido à auto-associação pode ser dado por (Jackson et al., 1988):

$$\frac{A^A}{RT} = \sum_{A \in \Gamma} \left(\ln X_A - \frac{X_A}{2} \right) + \frac{1}{2} M \quad (6.1-2)$$

em que X_A corresponde à fração de sítios A livres, com a soma calculada em todo o conjunto Γ de sítios, e M ao número de sítios por molécula. O valor de X é calculado pela expressão:

$$X_A = \frac{1}{1 + \sum_{B \in \Gamma} X_B (\rho \Delta_{AB})} \quad (6.1-3)$$

em que ρ é a densidade molar e Δ_{AB} é o volume de interação. Segundo Kontogeorgis et al. (1996), pode-se escrever:

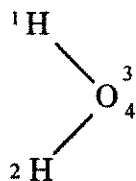
$$\rho \Delta_{AB} = 2\beta \frac{\eta(2-\eta)}{(1-\eta)^3} \left(\exp\left(\frac{\epsilon_{AB}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (6.1-4)$$

em que:

$$\eta = \frac{b}{4V} \quad (6.1-5)$$

ϵ_{AB} é o valor absoluto máximo do potencial de interação e β é um parâmetro ajustável. Na expressão acima está implícito o fato de que a função de correlação de pares seja dada pelo modelo de esferas rígidas de Carnahan e Starling (1969).

Seja a molécula da água, com seus sítios de interação numerados de 1 a 4 (os sítios 3 e 4 referem-se aos pares de elétrons não compartilhados):



Obviamente, ligações entre os sítios 1 e 2 e entre os sítios 3 e 4 são proibidas, bem como o são as ligações entre sítios de mesmo número. No conjunto, o número de sítios 1 não ligados é igual ao número de sítios 2 não ligados, pois, em virtude da simetria da molécula, a escolha da numeração é inteiramente arbitrária. Também, vez que não há diferença entre os sítios 3 e 4, $\Delta_{13} = \Delta_{14} = \Delta_{23} = \Delta_{24} = \Delta$. Assim, fazendo $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = X$ na equação (6.1-3), tem-se:

$$X = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta}} \quad (6.1-6)$$

Para se obter o acréscimo à pressão devido à auto-associação, utiliza-se a equação da termodinâmica clássica:

$$P^A = -\left(\frac{\partial A^A}{\partial V}\right)_T = -4RT\left(\frac{1}{X_A} - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_T \quad (6.1-7)$$

Sabendo-se que:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial \rho\Delta}\right)_T \left(\frac{\partial \rho\Delta}{\partial \eta}\right)_T \left(\frac{\partial \eta}{\partial V}\right)_T \quad (6.1-8)$$

pode-se calcular as derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \rho\Delta}\right)_T = \frac{-8}{(1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta})^2 \sqrt{1 + 8\rho\Delta}} \quad (6.1-9)$$

$$\left(\frac{\partial \rho\Delta}{\partial \eta}\right)_T = 2\beta \frac{2 + 2\eta - \eta^2}{(1 - \eta)^4} \left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right) \quad (6.1-10)$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial V}\right)_T = -\frac{\eta}{V} \quad (6.1-11)$$

Nas expressões acima, foi abandonando, porque desnecessário, o subscrito AB de ε_{AB} . Agrupando as expressões, tem-se:

$$P^A = \frac{RT}{V} \left(\frac{4}{(1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta})}\right)^2 2\beta \frac{\eta(\eta^2 - 2\eta - 2)}{(1 - \eta)^4} \left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right) \quad (6.1-12)$$

O equilíbrio pode ser calculado a partir do potencial químico:

$$\mu = \mu^{PH} + A^A + P^A V \quad (6.1-13)$$

ou, lembrando que no estado de gás ideal por definição a auto-associação é nula:

$$\ln f = \ln f^{PH} + \frac{A^A + P^A V}{RT} \quad (6.1-14)$$

No caso dessa equação de estado a adoção da aproximação do homomorfo não é aconselhada (Kontogeorgis et al., 1996), de modo que a função objetivo deve incluir o desvio no volume molar da fase líquida saturada. Utilizando um peso arbitrário de 0,5 para o desvio na pressão de saturação e 0,5 para o volume molar da fase líquida

saturada, obtêm-se desvios na pressão de 0,92% e no volume de 1,29%. Para comparação, os resultados para a água, para faixa semelhante de temperatura, encontrados por Kontogeorgis et al. (1996) são 0,34% para o desvio na pressão e 0,41% no volume, confirmando a observação de Suresh e Elliott (1992) de que o modelo com quatro sítios de interação forneceria resultados de qualidade um pouco inferior nesse tipo de cálculo. Para a equação RKS, os desvios no cálculo da pressão e volume são de 11,27% e 35,64%, respectivamente. Os parâmetros encontrados para a água estão na Tabela 6.1-1.

Tabela 6.1-1. Valores ótimos dos parâmetros da equação modificada.

Parâmetro	Valor ótimo
T_C	418,86 K
P_C	197,64 bar
ω	-0,09766
β	0,04680
ε	3,6282 kcal / mol

A qualidade dos resultados encontrados é devida principalmente à inclusão de parâmetros com ampla liberdade de ajuste: a equação de Soave é melhorada por meio do acréscimo de um termo cujos parâmetros, em princípio, podem assumir uma ampla gama de valores. Não se fazem hipóteses sobre multímeros ou sobre seus parâmetros; a extensão do modelo aqui aplicado deve levar a boa qualidade de simulação de sistemas água / hidrocarbonetos, usualmente de difícil modelagem.

Na Figura 6.1-1 mostra-se o comportamento da pressão de saturação da água em função do inverso da temperatura.

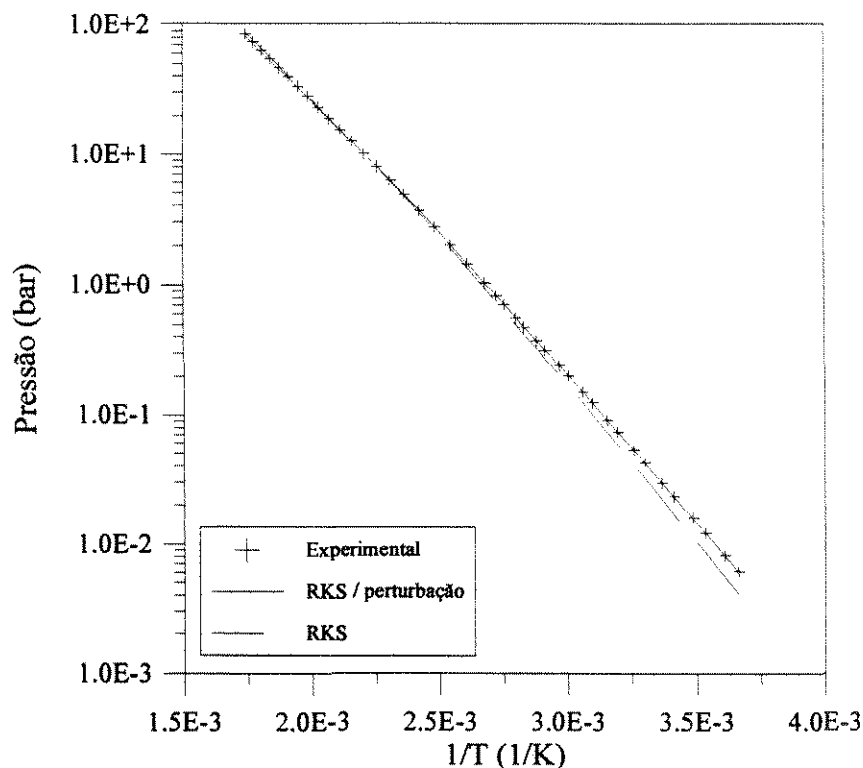


Figura 6.1-1. Pressão de saturação para a água.

Nota-se um comportamento bastante análogo àquele apresentado pelas equações derivadas da abordagem química na correlação dos dados de etanol (modelo de associação linear infinita) e ácido acético (modelo monômero-dímero): o desvio da equação RKS concentra-se principalmente em baixas temperaturas, enquanto o modelo associativo tem seu desvio distribuído por toda a faixa de temperatura estudada. Saliente-se que esse comportamento, como nos outros casos citados, está relacionado à forma de obtenção dos parâmetros.

Na Figura 6.1-2 apresenta-se o gráfico do volume molar da fase líquida saturada em função da temperatura.

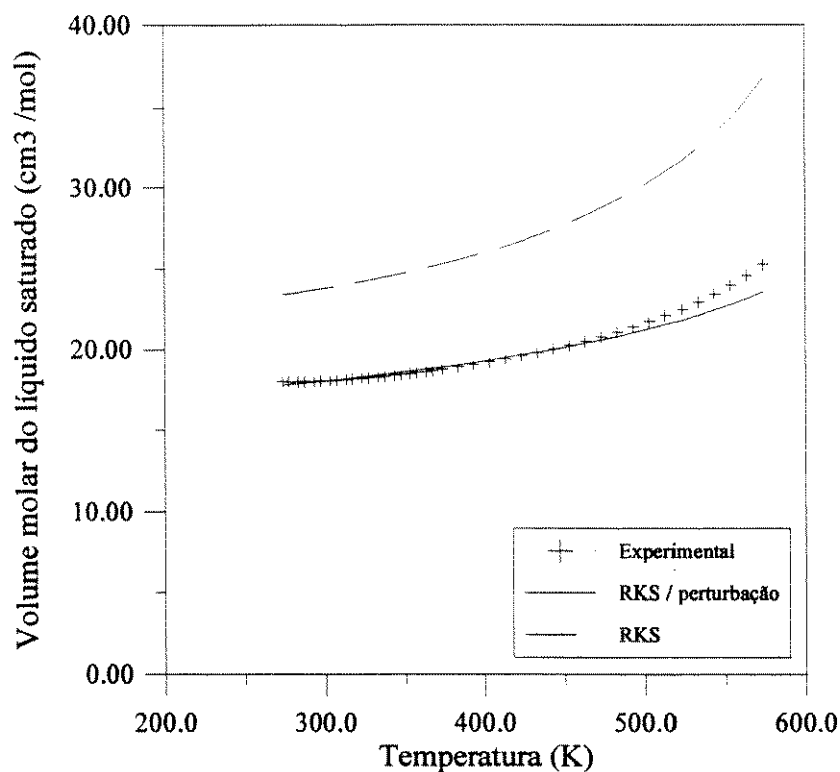


Figura 6.1-2 Volume molar da fase líquida saturada para a água.

Nota-se, também nesse aspecto, um comportamento similar ao do modelo de associação linear infinita: não se altera somente a posição da curva, mas também sua própria forma. O volume molar previsto pela equação apresenta uma variação menor com a temperatura do que aquela obtida experimentalmente ou por meio da equação RKS, embora esse efeito não seja tão pronunciado quanto para o modelo de associação linear infinita. Essa melhor correlação obtida para a água deve-se ao fato de que o desvio no cálculo do volume da fase líquida saturada faz parte da função objetivo.

Na Figura 6.1-3 apresenta-se a fração molar de moléculas não ligadas em função da temperatura.

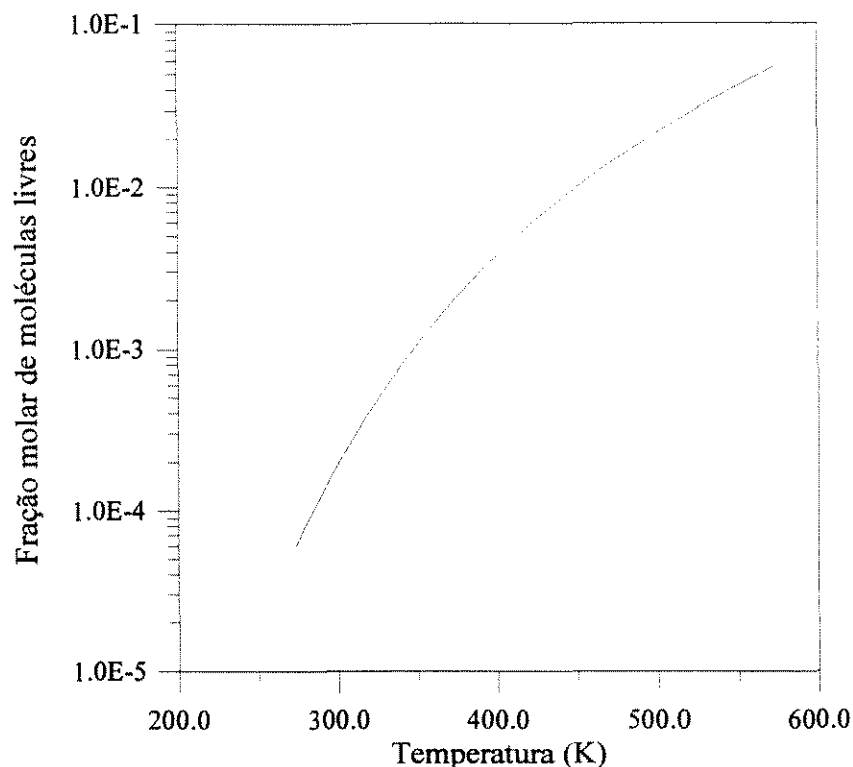


Figura 6.1-3. Fração de moléculas livres.

Nota-se que o comportamento do gráfico da fração de moléculas livres é bastante próximo do comportamento da fração efetiva do monômero para o modelo de associação linear infinita; entretanto, não é possível compará-los, pois a fração molar do monômero é calculada sobre o número de moles presente considerando a formação de novas espécies pela auto-associação, enquanto a fração de moléculas livres na água é calculada supondo que as moléculas mantêm sua individualidade. No caso da molécula com quatro sítios de interação, também não é mais possível relacionar o tamanho médio da cadeia à fração de moléculas não ligadas, como a equação (3.2-36) relaciona para os álcoois.

6.2. Sistemas com associação cruzada

Outro campo em que a utilização da abordagem química é limitada é a modelagem de misturas em que há compostos capazes de ser solvatados pelas moléculas do composto auto-associativo, ou em que há mais de um composto auto-associativo.

A solvatação ocorre quando se misturam um composto auto-associativo e um composto incapaz de se auto-associar, mas capaz de realizar ligações de hidrogênio,

pelo fato de possuir sítios doadores ou receptores de elétrons (Economou et al., 1990). É o que ocorre em misturas acetona / álcool, por exemplo: apesar do átomo de oxigênio da molécula da acetona possuir elétrons não compartilhados, ele é incapaz de realizar pontes de hidrogênio, por exemplo, com os átomos de hidrogênio dos grupos metila; em solução com um álcool, no entanto, estabelecem-se ligações de hidrogênio entre o átomo de oxigênio e o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila.

Na mistura de dois compostos auto-associativos são formados agregados mistos, com os monômeros dispostos aleatoriamente, por exemplo, em cadeias lineares, no caso de misturas de dois álcoois.

A utilização da abordagem química em conjunto com equações de estado apresenta algumas dificuldades na modelagem desse tipo de misturas:

- i. é necessário propor expressões para os parâmetros dos multímeros: a resolução dos equilíbrios químico e de fases está ligada à possibilidade de fazê-lo.
- ii. a resolução do equilíbrio químico é, logicamente, mais difícil que para o caso em que somente um composto auto-associativo está presente. De acordo com Campbell, Economou e Donohue (1992), uma solução geral para o problema é necessariamente numérica. Ikonomou e Donohue (1988) e Anderko (1989c) propõem aproximações para essa resolução, de modo a obter uma expressão analítica para a equação de estado.
- iii. uma grande quantidade de dados experimentais é demandada para se obter os valores de constantes cruzadas (de formação de agregados em que estão presentes multímeros dos dois compostos). Não é possível obtê-los a partir de dados de substâncias puras.

Para sanar a primeira deficiência, é necessária a adoção de hipóteses sobre o comportamento dos parâmetros, especialmente do parâmetro atrativo (pois para o parâmetro repulsivo, seu próprio conceito - o de volume excluído - torna razoável a aproximação pela fórmula aditiva: $b_{\alpha i, \beta j} = i b_{\alpha} + j b_{\beta}$). Em geral as aproximações utilizadas conduzem a que $a_{\alpha i, \beta j}$ não dependa da ordem em que as moléculas estão arranjadas (Ikonomou e Donohue (1988), Suresh e Elliott (1991) e Góral (1996)):

$$a_{\alpha i, \beta j} = a_{\alpha, \beta} i^2 j^2 \quad (6.2-1)$$

de modo a se obter:

$$a = q^2 (\tilde{z}_{\alpha} a_{\alpha\alpha} + 2\tilde{z}_{\alpha} \tilde{z}_{\beta} a_{\alpha\beta} + \tilde{z}_{\beta} a_{\beta\beta}) \quad (6.2-2)$$

Anderko evita essa dificuldade, em coerência com todo o seu desenvolvimento, resolvendo o equilíbrio para gases ideais e lidando somente com o homomorfo.

Na resolução do equilíbrio é possível encontrar uma proposta de aproximação que considera a constante de associação cruzada como a média geométrica entre as constantes de auto-associação (ao menos para misturas de dois fluidos auto-associativos) em Ikonomou e Donohue (1988) e Suresh e Elliott (1991). Entretanto, na maioria dos casos, ao menos uma constante de equilíbrio é tomada como um valor independente (no caso de misturas de fluidos auto-associativos, a associação de dois monômeros diferentes; no caso de sistemas em que há solvatação, sua própria constante); e seu valor deve ser determinado a várias temperaturas, de modo a se poder obter os valores de entropia e entalpia de associação.

Essas dificuldades, entretanto, não são um privilégio da abordagem química: a utilização da teoria da perturbação de Wertheim para a modelagem desse tipo de sistemas também padeceria de problemas análogos, senão piores: a solução matemática rigorosa é tão ou mais trabalhosa, e a quantidade de dados necessária para a obtenção dos parâmetros cruzados, a mesma.

A abordagem apresentada nesse trabalho não traz nenhuma dificuldade adicional à modelagem desse tipo de misturas, e pode ser utilizada dentro dos limites das aproximações necessárias para a obtenção de uma expressão analítica da pressão, se for o caso. Cumpre lembrar que Suresh e Elliott (1991), a despeito das aproximações feitas, resolvem o equilíbrio de fases usando a expressão correta da fugacidade em sistemas desse tipo.

Apêndice A - A equação de Soave

A equação de Soave (Soave, 1972), ou Redlich-Kwong-Soave, é dada por:

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

em que:

$$a(T,\omega) = a_c \alpha(T,\omega) \quad (\text{A-2})$$

$$a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{A-3})$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{A-4})$$

Para $\alpha(T,\omega)$ é utilizada a expressão de Graboski e Daubert (1978):

$$\alpha(T,\omega) = \left(1 + (0,48508 - 1,55171\omega - 0,15613\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (\text{A-5})$$

Para misturas, as regras seguintes são usualmente utilizadas:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z_i z_j a_{ij} \quad (\text{A-6})$$

em que:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{A-7})$$

e:

$$b = \sum_{i=1}^n z_i b_i \quad (\text{A-8})$$

Apêndice B - Desvios no cálculo do ponto de bolha

As tabelas B-1 a B-4 apresentam os desvios na pressão e composição da fase vapor obtidos no cálculo do diagrama de fases de sistemas álcoois / inertes e ácidos carboxílicos / inertes, utilizando a equação ARKS e RKS. As referências encontram-se listadas ao final do apêndice. Dados marcados com um asterisco foram utilizados para a análise do comportamento do fator de interação binária.

Tabela B-1. Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária: equação ARKS e modelo de associação linear infinita

Álcool	Inerte	T (K)	Ref.	$ \overline{\Delta P} \%$	$ \overline{\Delta y} $	δ_D	
metanol	butano	323,15	2	2,61	0,0123	-0,036585	
		pentano	372,15	5	3,52	0,0289	-0,006542
			397,70	5	2,34	0,0249	-0,001280
			422,60	5	2,37	0,0227	-0,006230
	hexano	308,15	1	3,11	n. c.	-0,003206	
		348,15	1	3,70	n. c.	0,004591	
	ciclo-hexano	318,15	1	6,09	0,0481	-0,004778	
		328,15	1	6,09	0,0372	-0,000068	
	metil-ciclo-hexano	333,15	2	4,79	0,0286	0,016407	
	benzeno	298,15	2	3,89	n. c.	-0,017017	
		308,15	1	4,58	0,0376	-0,055296	
		318,15	1	6,58	0,0519	-0,055606	
		328,15	1	3,01	0,0539	-0,052818	
		363,15	1	1,28	0,0163	-0,054838	
		373,15	2	1,20	0,0141	-0,060131	

etanol	pentano	283,15	2	18,37	0,0262	-0,020446
		293,15	2	17,20	0,0287	-0,014278
	hexano	303,15	2*	2,80	n. c.	-0,017532
		313,15	2*	2,83	n. c.	-0,017789
		323,15	2*	2,65	n. c.	-0,017298
		333,15	2*	2,51	n. c.	-0,016910
		343,15	2*	2,34	n. c.	-0,016407
		353,15	2*	2,26	n. c.	-0,016217
		298,15	2	1,62	0,0195	-0,020289
		308,15	1	2,31	0,0299	-0,017940
		313,15	2	4,47	0,0256	-0,020856
		323,15	2	3,99	0,0314	-0,019678
	328,15	1	4,10	0,0286	-0,018365	
	ciclo-hexano	298,15	2	1,52	0,0240	-0,009246
		283,15	1*	2,96	0,0311	-0,014614
		293,15	1*	3,16	0,0320	-0,010049
		303,15	1*	3,63	0,0421	-0,008285
		293,15	1*	2,64	0,0294	-0,009566
		323,15	1*	2,43	0,0289	-0,004211
		338,15	1*	2,50	0,0281	-0,002440
		293,15	2*	2,65	n. c.	-0,009590
		323,15	2*	2,53	n. c.	-0,004300
		338,15	2*	2,45	n. c.	-0,002409
	heptano	303,15	1	4,33	0,0278	-0,016370
		313,15	2	1,90	0,0279	-0,022400
		333,15	2	2,53	0,0241	-0,019715

etanol	metil-ciclo-hexano	283,15	1	3,69	0,0817	0,002310
		293,15	1	3,08	0,0690	0,000420
		303,15	1	2,29	0,0624	0,001606
		308,15	1	3,68	0,0604	0,000163
		328,15	1	2,62	0,0460	0,004007
octano		318,15	2*	2,93	0,0162	-0,018408
		328,15	2*	3,00	0,0167	-0,015818
		338,15	2*	2,44	0,0177	-0,012680
		348,15	2*	2,50	0,0186	-0,008511
benzeno		293,15	1	4,43	n. c.	-0,054769
		298,15	1	1,67	0,0268	-0,054235
		318,15	1	2,81	0,0303	-0,052811
		323,15	1	2,73	0,0250	-0,055417
		328,15	1	1,87	0,0198	-0,050982
		313,15	1*	4,37	0,0411	-0,056988
		323,15	1*	3,55	0,0497	-0,055609
		333,15	1*	2,75	0,0344	-0,055682
tolueno		308,15	1	3,21	0,0311	-0,042343
		318,15	2	4,53	0,0423	-0,042722
		323,15	1	2,04	0,0160	-0,039170
		328,15	1	2,55	0,0244	-0,039969
		343,15	1*	3,85	0,0170	-0,027281
		348,15	1*	3,97	0,0169	-0,027983
		353,15	1*	3,90	0,0171	-0,027334
		358,15	1*	4,11	0,0166	-0,026942
1-propanol	hexano	298,15	2	2,55	0,0128	-0,025795

1-propanol	hexano	308,15	2	5,31	n. c.	-0,034177	
		323,15	2	7,00	0,0255	-0,046921	
	ciclo-hexano	298,15	2	4,19	0,0174	-0,025767	
		328,15	1	7,24	0,0411	-0,030069	
		338,15	1	8,62	0,0478	-0,036166	
	heptano	298,15	2	3,36	n. c.	-0,024895	
		333,15	2	3,39	0,0290	-0,028202	
	decano	368,15	1	5,01	0,0174	-0,022913	
	benzeno	293,15	1*	4,30	n. c.	-0,038698	
		303,15	1*	3,63	n. c.	-0,039000	
		313,15	1*	2,08	n. c.	-0,039576	
		323,15	1*	2,81	n. c.	-0,044271	
		333,15	1*	1,70	n. c.	-0,044478	
		343,15	1*	2,13	n. c.	-0,045550	
		298,15	2	3,04	0,0163	-0,055829	
		318,15	1	4,51	0,0368	-0,065915	
		333,15	1	3,85	0,0344	-0,061643	
		2-propanol	hexano	303,15	3	5,29	0,0308
	313,15			3	3,83	0,0291	-0,057280
328,21	3			3,96	0,0306	-0,026496	
331,15	3			4,13	0,0339	-0,027753	
ciclo-hexano	333,15		6	2,65	0,0146	-0,016064	
heptano	303,15		3	2,03	0,0362	-0,055219	
	313,15		3	1,26	0,0147	-0,050654	
	331,15		3	3,43	0,0359	-0,030311	

2-propanol	benzeno	323,15	6	1,63	0,0173	-0,055380
		343,15	6	0,81	0,0121	-0,059574
	tolueno	298,15	3*	3,31	n. c.	-0,040760
		303,15	3*	3,27	n. c.	-0,040516
		313,15	3*	2,14	n. c.	-0,039777
1-butanol	ciclo-hexano	308,15	3	12,12	0,0194	-0,039147
		318,15	7	9,21	0,0319	-0,031130
	benzeno	318,15	8	2,24	0,0116	-0,052682
	tolueno	333,31	3*	5,41	0,0389	-0,043842
		343,40	3*	4,03	0,0355	-0,040683
		353,44	3*	2,97	0,0347	-0,042189
2-butanol	heptano	338,15	3	2,25	0,0216	-0,023992
	benzeno	318,15	9	2,03	0,0144	-0,054573
	tolueno	333,31	3*	1,71	0,0294	-0,033127
		343,40	3*	0,77	0,0276	-0,034890
		353,44	3*	0,95	0,0283	-0,035275
2-metil-1-propanol	ciclo-hexano	298,15	3	7,68	0,0352	-0,056512
		heptano	338,15	3	3,18	0,0327
	benzeno	318,15	9	3,21	0,0163	-0,058048
	tolueno	333,31	3*	2,95	0,0254	-0,045174
		343,40	3*	2,36	0,0428	-0,040173
		353,44	3*	1,23	0,0273	-0,041519
2-metil-2-propanol	heptano	338,15	3	1,60	0,0199	-0,030393
	benzeno	343,15	3	1,51	0,0292	-0,069460
	tolueno	333,31	3*	1,71	0,0259	-0,050198

2-metil-2-propanol	tolueno	343,40	3*	1,17	0,0179	-0,047381
		353,44	3*	1,15	0,0168	-0,049908
1-pentanol	3-metil-pentano	298,15	3	9,50	0,0035	-0,041269
	heptano	363,27	3	4,13	n. c.	-0,043257
1-pentanol		373,32	3	4,48	n. c.	-0,041357
	octano	363,27	3	3,37	n. c.	-0,025833
		373,32	3	2,90	n. c.	-0,022885
	decano	363,27	3	1,20	n. c.	-0,020489
		373,32	3	1,34	n. c.	-0,019629
ciclo-pentanol	ciclo-pentano	298,15	3	11,25	n. c.	-0,048463
	ciclo-hexano	298,15	3	9,48	n. c.	-0,041993
fenol	octano	383,15	3	4,05	0,0124	-0,027337
	decano	393,15	3	1,83	0,0149	-0,029371
		418,15	3	2,00	n. c.	-0,035021
		433,15	3	1,62	n. c.	-0,040723
	benzeno	353,15	3	3,60	0,0024	-0,069201

Tabela B-2. Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária: equação ARKS e modelo monômero-dímero.

Ácido	Inerte	T (K)	Ref.	$ \overline{\Delta P} \%$	$ \overline{\Delta y} $	δ_D
ácido acético	2-metil-butano	343,15	4	3,60	n. c.	0,111816
	2-metil-2-buteno	343,15	4	4,32	n. c.	0,067688
	heptano	303,15	4	4,24	0,0539	0,101900
		313,15	4	2,25	0,0529	0,109000
	benzeno	293,15	4	1,19	0,0248	0,033272
		323,15	4	1,95	0,0145	0,029856
		293,15	4	4,78	n. c.	0,041615
		303,15	4	3,61	n. c.	0,048267
		313,15	4	4,68	n. c.	0,051390
		323,15	4	4,76	n. c.	0,050885
		333,15	4	5,30	n. c.	0,060407
		343,15	4	4,43	n. c.	0,060980
	tolueno	303,15	4	0,89	0,0306	0,046712
		343,09	4	1,00	0,0183	0,049039
		353,20	4	0,82	0,0123	0,056732
		373,15	4	1,39	0,0174	0,062516
etil-benzeno	333,15	4	3,62	0,0130	0,048383	
ácido propiônico	heptano	323,15	4	0,75	0,0291	0,054276
	benzeno	313,15	4	4,37	0,0932	-0,018967

Tabela B-3. Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária em sistemas álcool / inerte: equação RKS.

Álcool	Inerte	T (K)	Ref.	$ \overline{\Delta P} \%$	$ \overline{\Delta y} $	δ_D
Metanol	butano	323,15	2	15,39	0,0288	0,026000
		372,15	5	11,24	0,0746	0,075000
		397,70	5	8,65	0,0713	0,120000
	hexano	422,60	5	7,76	0,0612	0,165378
		308,15	1	30,19	n. c.	0,027000
	ciclo-hexano	348,15	1	22,15	n. c.	0,021000
		318,15	1	21,18	0,1161	0,053000
	metil-ciclo-hexano	328,15	1	22,84	0,1474	0,061000
		333,15	2	25,25	0,1380	0,039000
	benzeno	298,15	2	23,82	n. c.	0,065000
		308,15	1	11,97	0,0866	0,076500
		318,15	1	12,38	0,0782	0,084500
		328,15	1	9,03	0,0841	0,097000
		363,15	1	5,69	0,0397	0,117522
		373,15	2	4,86	0,0472	0,110356
etanol	pentano	283,15	2	27,89	0,0229	0,017000
		293,15	2	27,55	0,0282	0,026000
	hexano	303,15	2*	16,97	n. c.	0,022000
		313,15	2*	15,76	n. c.	0,032000
		323,15	2*	14,57	n. c.	0,043000
		333,15	2*	13,45	n. c.	0,054000
		343,15	2*	12,11	n. c.	0,066000

etanol	hexano	353,15	2*	10,91	n. c.	0,079000
		298,15	2	19,80	0,0575	0,018000
		308,15	1	30,20	n. c.	0,027000
		313,15	2	15,50	0,0774	0,033400
		323,15	2	12,04	0,0762	0,043000
		328,15	1	13,96	0,0585	0,049000
ciclo-hexano	298,15	2	15,54	0,0518	0,069000	
	283,15	1*	17,96	0,0509	0,054000	
	293,15	1*	16,49	0,0586	0,063000	
	303,15	1*	14,51	0,0675	0,072500	
	293,15	1*	13,59	0,0546	0,064500	
	323,15	1*	9,82	0,0677	0,093500	
	338,15	1*	7,28	0,0699	0,109000	
	293,15	2*	13,73	n. c.	0,064000	
	323,15	2*	9,15	n. c.	0,093000	
	338,15	2*	7,16	n. c.	0,109000	
heptano	303,15	1	23,78	0,1374	0,013000	
	313,15	2	11,71	0,0793	0,021000	
	333,15	2	8,96	0,0688	0,042000	
metil-ciclo-hexano	283,15	1	26,68	0,0913	0,034000	
	293,15	1	22,78	0,0912	0,042500	
	303,15	1	20,27	0,0948	0,051500	
	308,15	1	18,17	0,0950	0,059500	
	328,15	1	16,22	0,0883	0,076500	
octano	318,15	2*	18,46	0,0918	0,012000	
	328,15	2*	18,09	0,1015	0,022000	

etanol	octano	338,15	2*	14,54	0,0786	0,033000
		348,15	2*	14,04	0,0815	0,045000
	benzeno	293,15	1	7,59	n. c.	0,088000
		298,15	1	6,57	0,0460	0,086964
		318,15	1	5,67	0,0583	0,100122
		323,15	1	5,98	0,0479	0,097488
		328,15	1	5,62	0,0499	0,104592
		313,15	1*	5,93	0,0515	0,094939
		323,15	1*	5,45	0,0784	0,099106
	tolueno	333,15	1*	4,91	0,0487	0,106052
		308,15	1	10,18	0,0795	0,810000
		318,15	2	12,80	0,0752	0,090000
		323,15	1	3,14	0,0457	0,084022
		328,15	1	6,84	0,0218	0,085327
343,15		1*	2,89	0,0417	0,094929	
348,15		1*	3,38	0,0391	0,095889	
353,15		1*	3,61	0,0357	0,098912	
358,15	1*	4,04	0,0333	0,101295		
1-propanol	hexano	298,15	2	12,26	0,0332	0,042000
		308,15	2	11,09	n. c.	0,046973
		323,15	2	10,18	0,0410	0,043920
	ciclo-hexano	298,15	2	9,22	0,0380	0,073176
		328,15	1	7,96	0,0466	0,089533
		338,15	1	9,04	0,0519	0,096715
	heptano	298,15	2	12,04	n. c.	0,032000
		333,15	2	9,62	0,0689	0,058834

1-propanol	decano	368,15	1	13,27	0,0306	0,059975	
	benzeno	293,15	1*	7,02	n. c.	0,080818	
		303,15	1*	6,37	n. c.	0,085368	
		313,15	1*	5,10	n. c.	0,088819	
		323,15	1*	4,24	n. c.	0,104466	
		333,15	1*	3,89	n. c.	0,092800	
		343,15	1*	3,72	n. c.	0,100729	
		298,15	2	2,78	0,0247	0,075008	
		318,15	1	5,69	0,0271	0,078745	
		333,15	1	4,26	0,0274	0,085771	
2-propanol	hexano	303,15	3	10,40	0,1084	0,045342	
		313,15	3	11,83	0,1043	0,058000	
		328,21	3	17,17	0,1039	0,072000	
		331,15	3	14,85	0,1242	0,076000	
	ciclo-hexano	333,15	6	13,38	0,0252	0,070062	
	heptano	303,15	3	21,53	0,1266	0,041000	
		313,15	3	22,43	0,1160	0,048000	
		331,15	3	25,46	0,1032	0,006400	
	benzeno	323,15	6	7,19	0,1017	0,121000	
		343,15	6	4,58	0,0995	0,138000	
	tolueno	298,15	3*	27,97	n. c.	0,084000	
		303,15	3*	27,40	n. c.	0,088000	
		313,15	3*	26,00	n. c.	0,096000	
	1-butanol	ciclo-hexano	308,15	3	13,38	0,0252	0,070062
			318,15	7	9,26	0,0262	0,089620

1-butanol	benzeno	318,15	8	4,41	0,0236	0,079837
	tolueno	333,31	3*	7,93	0,0376	0,073972
		343,40	3*	5,96	0,0411	0,073278
		353,44	3*	5,25	0,0313	0,077041
2-butanol	heptano	338,15	3	5,77	0,0563	0,068911
	benzeno	318,15	9	4,67	0,0405	0,073763
	tolueno	333,31	3*	6,26	0,0383	0,072484
		343,40	3*	5,32	0,0291	0,075374
		353,44	3*	4,21	0,0263	0,077671
2-metil-1-propanol	ciclo-hexano	298,15	3	11,21	0,0540	0,063430
	heptano	338,15	3	7,03	0,0692	0,078504
	benzeno	318,15	9	5,07	0,0326	0,080962
	tolueno	333,31	3*	6,50	0,0456	0,065822
		343,40	3*	4,87	0,0491	0,074822
		353,44	3*	4,44	0,0260	0,082780
2-metil-2-propanol	heptano	338,15	3	4,83	0,0482	0,073869
	benzeno	343,15	3	2,57	0,0274	0,074120
	tolueno	333,31	3*	4,99	0,0283	0,072986
		343,40	3*	3,37	0,0219	0,077324
	353,44	3*	2,77	0,0122	0,081680	
1-pentanol	3-metil-pentano	298,15	3	15,49	0,0098	0,046805
	heptano	363,27	3	6,98	n. c.	0,053920
		373,32	3	6,77	n. c.	0,060299
	octano	363,27	3	6,83	n. c.	0,065870
		373,32	3	5,80	n. c.	0,067688

1-pentanol	decano	363,27	3	7,45	n. c.	0,027553
		373,32	3	6,36	n. c.	0,034753
ciclo-pentanol	ciclo-pentano	298,15	3	n. c.	n. c.	n. c.
ciclo-pentanol	ciclo-hexano	298,15	3	n. c.	n. c.	n. c.
fenol	octano	383,15	3	11,88	0,0245	-0,015000
	decano	393,15	3	12,50	0,0642	-0,034000
		418,15	3	8,82	n. c.	0,020000
		433,15	3	5,82	n. c.	0,009000
	benzeno	353,15	3	3,71	0,0012	0,017412

Tabela B-4. Desvios no cálculo da pressão e composição de bolha e parâmetros de interação binária em sistemas ácido carboxílico / inerte: equação RKS.

Álcool	Inerte	T (K)	Ref.	$ \overline{\Delta P} \%$	$ \overline{\Delta y} $	δ_D	
ácido acético	2-metil-butano	343,15	4	5,39	n. c.	0,055470	
	2-metil-2-buteno	343,15	4	11,20	n. c.	0,015522	
	heptano	303,15	4	24,45	0,1511	0,010100	
		313,15	4	21,84	0,1417	0,016000	
	benzeno	293,15	4	3,71	0,0877	0,058533	
		323,15	4	6,30	0,0636	0,077636	
		293,15	4	12,04	n. c.	0,063433	
		303,15	4	11,21	n. c.	0,070820	
		313,15	4	10,93	n. c.	0,076187	
		323,15	4	10,70	n. c.	0,081007	
		333,15	4	10,56	n. c.	0,087497	
		343,15	4	9,60	n. c.	0,095069	
		tolueno	303,15	4	6,18	0,1176	0,070500
	343,09		4	1,48	0,0581	0,080194	
	353,20		4	2,46	0,0577	0,086580	
	373,15		4	1,99	0,0642	0,091430	
	etil-benzeno	333,15	4	5,77	0,0698	0,070688	
	ácido propiônico	heptano	323,15	4	n. c.	n. c.	n. c.
		benzeno	313,15	4	n. c.	n. c.	n. c.

n. c. - não calculado.

Referências:

- 1- Gmehling e Onken, 1977.
- 2- Gmehling, Onken e Arlt, 1982.
- 3- Gmehling, Onken e Weidlich, 1982.
- 4- Gmehling, Onken e Grenzheuser, 1982.
- 5- Wilsak, Campbell e Thodos, 1987.
- 6- Nagata, Ohta e Uchiyama, 1973.
- 7- Vonka et al., 1971.
- 8- Brown e Smith, 1959.
- 9- Brown, Fock e Smith, 1969.

Nomenclatura

a	parâmetro atrativo de equação de estado
A	molécula / energia livre de Helmholtz
b	parâmetro repulsivo de equação de estado
c	concentração molar
f	fugacidade / parâmetro empírico do modelo de Wenzel e Krop (1990)
F	número de graus de liberdade
G	energia livre de Gibbs
i	dimensão de multímero / número de compostos auto-associativos
j	dimensão de multímero
k	dimensão de multímero / constante de Boltzman
K	constante de equilíbrio
m	número de espécies de diluentes
n	número de moles / número de pontos experimentais
p	tamanho máximo de multímero
P	pressão
q	razão entre os números de moles macroscópico e efetivo
R	constante dos gases
S	entropia
T	temperatura
u	parâmetro empírico do modelo de Wenzel e Krop (1990)
V	volume molar
w	parâmetro empírico do modelo de Hu et al. (1984) / parâmetro empírico do modelo de Wenzel e Krop (1990)

y	fração molar da fase vapor
z	fração molar
Z	termo em equação de estado / fator de compressibilidade

Letras gregas

α	atividade / termo dependente da temperatura na equação de Soave/ fase (expoente)
β	parâmetro empírico do modelo de Wenzel e Krop (1990) / fator de proporcionalidade do modelo de Kontogeorgis et al (1996) / fase (expoente)
δ	parâmetro de interação binária
Δ	volume de interação
ε	valor absoluto máximo de potencial de interação
χ	função de distribuição
ϕ	coeficiente de fugacidade
Φ	fração volumétrica
γ	coeficiente de atividade
Γ	função gama / conjunto de sítios de interação em Jackson et al. (1988)
η	termo da função de distribuição gama / densidade reduzida
κ	termo da função de distribuição
μ	potencial químico
π	termo atrativo em equação do tipo de van der Waals
ρ	densidade
ω	fator acêntrico
ξ	densidade reduzida

ζ parâmetro do modelo de Shinta e Firoozabadi (1995)

Índices

A	composto associativo / sítio de interação
att	atrativo
B	sítio de interação
c	crítico
calc	calculado
D	diluente, composto que não se associa
exp	experimental
hs	esferas rígidas
i	índice geral de dimensão de multímero / composto indiferenciado
j	índice geral de dimensão de multímero / termo em somatório
k	índice geral de dimensão de multímero / termo em somatório
r	reduzido / associativo, na expressão de Wenzel e Krop (1990)
0	físico, em Shinta e Firoozabadi (1995)
1	monômero
2	dímero

Expoentes

A	associativo
ch	químico
F	Flory (1944)
KM	Kempter e Mecke (1940)
k	número da iteração

ph	físico
RK	Redlich e Kister (1947)
sat	saturação
0	estado de gás ideal / estado padrão

Outros símbolos

Um til (~) sobre uma letra indicando uma grandeza remete a seu valor macroscópico.

Um traço () sob uma letra indicando uma grandeza remete a seu valor extensivo.

Referências Bibliográficas

- Abbott, M. M., van Ness, H. C., *Vapor-liquid equilibrium: part III. Data reduction with precise expressions for G^E* , AIChE J., v. 21, 62-71, 1975.
- Acree, W. E., *Thermodynamic properties of non-electrolyte solutions*, Orlando, Academic Press, 1984.
- Aghamiri, S. F., Mansoori, G. A., Modarress, H., *A generalized chemical associating theory of mixtures*, unpublished, 1997.
- Al-Mutawa, A. H., Hwang, C. A., Kim, S. T. et al., *Development of an analytic theory for thermodynamic properties of associating fluids*, Trends in Chem. Engineering, v. 1, 175-192, 1993.
- Anderko, A., *A simple equation of state incorporating association*, Fluid Phase Equilibria, v. 45, 39-67, 1989a.
- _____, *Calculation of vapor-liquid equilibria at elevated pressures by means of an equation of state incorporating association*, Chemical Engineering Series, v. 44, n. 3, 713-725, 1989b.
- _____, *Extension of the AEOS equation of state to systems containing any number of associating and inert compounds*, Fluid Phase Equilibria, v. 50, 21-52, 1989c.
- _____, *Association and semiempirical equations of state*, J. Chem. Soc. Faraday Trans, v. 86, 2823-2830, 1990a.
- _____, *Equation-of-state methods for the modeling of phase equilibria*, Fluid Phase Equilibria, v. 61, 145-225, 1990b.
- _____, *Letter to the Editor*, AIChE J., v. 37, 794-795, 1991a.
- _____, *Phase equilibria in aqueous systems from an equation of state based on the chemical approach*, Fluid Phase Equilibria, v. 65, 89-110, 1991b.

- Anderko, A., Prausnitz, J. M., *On the relationship between the equilibrium constants of consecutive association reactions*, Fluid Phase Equilibria, v. **95**, 59-71, 1994.
- Arai, K., Simulation, material conversion and chemistry of supercritical water systems, in: The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, 1997, Sendai, *Proceedings...*, Sendai, 739-744, 1997.
- Barker, J. A., *Determination of activity coefficients from total pressure measurements*, Australian Journal of Chemistry, v. **6**, 207-210, 1953.
- Bazaraa, M. S., Sherali, H. D., Shetty, C. M., *Nonlinear programming*, 2nd. ed., New York, John Wiley & Sons, 1993.
- Boublik, T., Fried, V., Hála, E., *The vapour pressure of pure substances*, 2nd. ed., Amsterdam, Elsevier, 1984.
- Brown, I., Fock, W., Smith, F., *The thermodynamics properties of solutions of normal and branched alcohols in benzene and n-hexane*, J. Chem. Thermodynamics, v. **1**, 273-291, 1969.
- Brown, I., Smith, F., *Liquid-vapour equilibria. IX. The systems n-propanol + benzene and n-butanol + benzene at 45°C*, Australian Journal of Chemistry, v. **12**, 407-412, 1959.
- Campbell, S. W., Economou, I. G., Donohue, M. D., *Closed-form expressions for "Chemical Theory" of associating mixtures*, AIChE J., v. **38**, 611-614, 1992.
- Carnahan, N. F., Starling, K. E., *Equation of state for non-attracting rigid spheres*, J. Chem. Phys., v. **51**, 635-636, 1969.
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., et al., *New reference equation of state for associating liquids*, Ind. Eng. Chem. Res., v. **29**, 1709-1721, 1990.
- Cotterman, R. L., *Phase equilibria for complex fluid mixtures at high pressures. Development and application of continuous thermodynamics*, PhD Dissertation, University of California, Berkeley, 1985.

Dolezalek, F., *Zur Theorie der binaren Gemische und konzentrierten Lösungen*, Z. Phys. Chem., v. **64**, 727-747, 1908 (apud Hildebrand, J. H., Scott, R. L., *The solubility of nonelectrolytes*, New York, Dover, 1964).

Economou, I. G., Donohue, M. D., *Letter to the Editor*, AIChE J., v. **37**, 795-797, 1991a.

_____, *Chemical, quasi-chemical and perturbation theories for associating fluids*, AIChE J., v. **37**, 1875-1894, 1991b.

_____, *Thermodynamic inconsistencies in and accuracy of chemical equations of state for associating fluids*, Ind. Eng. Chem. Res., v. **31**, 1203-1211, 1992a.

_____, *Equation of state with multiple associating sites for water and water-hydrocarbon mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., v. **31**, 2388-2394, 1992b.

Economou, I. G., Ikononou, G. D., Vimalchand, P., et al., *Thermodynamics of Lewis acid-base mixtures*, AIChE J., v. **36**, 1851-1864, 1990.

Elliott Jr, J. R., Lira, C. T., *An introduction to applied thermodynamics*, unpublished, 1996.

Elliott Jr, J. R., Suresh, S. J., Donohue, M. D., *A simple equation of state for nonspherical and associating molecules*, Ind. Eng. Chem. Res., v. **29**, 1476,1485, 1990.

Filho, P. A. P., Pires, A. P., Mohamed, R. S. et al., *Modified van der Waals and Redlich-Kwong equations of state for associating fluids*, in: International Conference on Fluid and Thermal Energy Conversion, 1997, Yogyakarta, *Proceedings...*, Yogyakarta, 67-72, 1997.

Flory, P. J., *Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions*, J. Chem. Phys., v. **12**, 425-438, 1944.

Fu, Y.-H., Sandler, S. I., Orbey, H., *A modified UNIQUAC model that includes hydrogen bonding*, Ind. Eng. Chem. Res., v. **34**, 4351-4363, 1995.

- Gmehling, J., Liu, D. D., Prausnitz, J. M., *High pressure vapor-liquid equilibria for mixtures containing one or more polar components: application of an equation of state which includes dimerization equilibria*, Chem. Eng. Sci., v. **34**, 951-967, 1979.
- Gmehling, J., Onken, U., *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Chemistry Data Series, v. 1, part 2a, Dortmund, Dechema, 1977.
- Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W., *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Chemistry Data Series, v. 1, part 2c, Dortmund, Dechema, 1982.
- Gmehling, J., Onken, U., Weidlich, U., *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Chemistry Data Series, v. 1, part 2d, Dortmund, Dechema, 1982.
- Gmehling, J., Onken, U., Grenzheuser, P., *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Chemistry Data Series, v. 1, part 5, Dortmund, Dechema, 1982.
- Góral, M. *Cubic equation of state for calculation of phase equilibria in association systems*, Fluid Phase Equilibria, v. **118**, 27-59, 1996.
- Graboski, M. S., Daubert, T. E., *A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon systems*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v. **17**, 443-448, 1978.
- Grenzheuser, P., Gmehling, J., *An equation of state for the description of phase equilibria and caloric quantities on the basis of the chemical theory*, Fluid Phase Equilibria, v. **25**, 1-29, 1986.
- Haughney, M., Ferrario, M., McDonald, I. R., *Molecular-dynamics simulation of liquid methanol*, J. Phys. Chem., v. **91**, 4943-4940, 1987.
- Heidemann, R.A., Prausnitz, J. M., *A van der Waals-type equation of state for fluids with associating molecules*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, v. **73**, n. 6, 1773-1776, 1976.
- Hildebrand, J. H., Scott, R. L., *The solubility of nonelectrolytes*, New York, Dover, 1964.
- Hill, T. L., *An introduction to statistical thermodynamics*, New York, Dover, 1960.

Hofman, T., Nagata, I., *Determination of association constants based on ethers as homomorphs*, Fluid Phase Equilibria, v. **25**, 113-128, 1986a.

_____, *A new method to determine association constants for alcohols from the properties of pure compounds*, Fluid Phase Equilibria, v. **28**, 233-252, 1986b.

Hofman, T., *Thermodynamics of association of pure alcohols*, Fluid Phase Equilibria, v. **55**, 39-57, 1990.

Hu, Y., Azevedo, E., Lüdecke, D. et al., *Thermodynamics of associated solutions: Henry's constants for nonpolar solutes in water*, Fluid Phase Equilibria, v. **17**, 303-321, 1984.

Huang, S., Radosz, M., *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules*, Ind. Eng. Chem. Res., v. **29**, 2284-2294, 1990.

_____, *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., v. **30**, 1994-2005, 1991.

Ikonomou, G. D., Donohue, M. D., *Thermodynamic of hydrogen-bonded molecules: the associated perturbed anisotropic chain theory*, AIChE J., v. **32**, 1716-1725, 1986.

_____, *COMPACT: A simple equation of state for associating molecules*, Fluid Phase Equilibria, v. **33**, 61-90, 1987.

_____, *Extension of the associated perturbed anisotropic chain theory to mixtures with more than one associating compound*, AIChE J., v. **39**, 129-159, 1988.

Jackson, G. Chapman, W. G., Gubbins, K. E., *Phase equilibria of associating fluids. Spherical molecules with multiple bonding sites*, Molecular Physics, v. **65**, 1-31, 1988.

Kabadi, V. N., Danner, R. P., *A modified Soave-Redlich-Kwong equation of state for water-hydrocarbon phase equilibria*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., v. **24**, 537-541, 1985.

Kempton, H., Mecke, R. *Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten*, Z. Phys. Chem., v. **B46**, 229, 1940 (apud Painter, P. C., Park, Y.,

- Coleman, M. M., *Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 1. Application of association models*, *Macromolecules*, v. **22**, 570-579, 1989a).
- Knapp, H., Döring, R., Oellrich, L. et al. *Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances*, *Chemistry Data Series*, v. VI, Dortmund, Dechema, 1982.
- Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E., Yakoumis, I. V., Tassios, D. P., *An equation of state for associating fluids*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. **35**, 4310-4318, 1996.
- Kretschmer, C.B., Wiebe, R., *Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures*, *J. Chem. Phys.*, v. **22**, 1697-1701, 1954.
- Lambert, J. D., *Association in polar vapors and binary vapor mixtures*, *Discuss. Faraday Soc.*, v. **15**, 226, 1953.
- Lassette, E. N., *The hydrogen bond and association*, *Chemical Reviews*, v. **20**, 259-303, 1937.
- Lee, K.-H., Lombardo, M., Sandler, S. I., *The generalized van der Waals partition function II. Application to the square-wall fluid*, *Fluid Phase Equilibria*, v. **21**, 177ss, 1985 (apud Ikononou, G. D., Donohue, M. D., *COMPACT: A simple equation of state for associating molecules*, *Fluid Phase Equilibria*, v. **33**, 61-90, 1987).
- Luck, W. A. P., Ditter, W., *Die Assoziation der Alkohole bis in überkritische Bereiche*, *Ber. Buns. Phy. Chem.*, v. **72**, 365-374, 1968.
- Marek, J., Standart, G., *Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. I. Equilibrium relationships for systems with an associating component*, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* v. **19**, 1074-1084, 1954.
- Meyer, K. H, van der Wyk, A., *Formation de micelles dans les solutions de substances à molécules caténiformes*, *Helvetica Chimica Acta*, v. **20**, 1321-1334, 1937.
- Modell, M., Reid, R. C. *Thermodynamics and its applications*, 2nd. ed., Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1983.

- Mohamed, R. S., Holder, G. D., *High pressure behavior in systems containing CO₂ and heavier compounds with similar vapor pressures*, Fluid Phase Equilibria, v. **32**, 295-317, 1987.
- Nagata, I., Ohta, T., Uchiyama, Y., *Excess Gibbs Free Energies for binary systems isopropanol with benzene, cyclohexane, methylcyclohexane*, J. Chem. Eng. Data, v. **18**, 54-59, 1973.
- Painter, P. C., Park, Y., Coleman, M. M., *Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 1. Application of association models*, Macromolecules, v. **22**, 570-579, 1989a.
- _____, *Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 2. Phase behavior*, Macromolecules, v. **22**, 580-585, 1989b.
- Panayiotou, C. G., *Thermodynamics of alkanol-alkane mixtures*, J. Phys. Chem., v. **92**, 2960-2969, 1988.
- Pauling, L., *The nature of the chemical bond*, 3rd. ed., Ithaca, Cornell University Press, 1960.
- Peng, D. Y., Robinson, D. B., *A new two-constant equation of state*, Ind. Eng. Chem. Fundam., v. **15**, 59-64, 1976.
- Pires, A. P., *Estudo do comportamento de fases de sistemas água-hidrocarbonetos*. Campinas: FEM / Unicamp, Tese de mestrado, 1995.
- Prausnitz, J. M., *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1969.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G., *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2nd. ed., Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1986.
- Prigogine, I., *The molecular theory of solutions*, Amsterdam, North Holland, 1957.
- Prigogine, I., Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, London, Longman, 1954.
- Rahman, A., Stillinger, F. H., *Molecular dynamics study of liquid water*, J. Chem. Phys., v. **55**, 3336-3359, 1971.

- Redlich, O., Kister, A.T., *On the thermodynamics of non-electrolyte solutions and its technical applications. III. Systems with associated components*, J. Chem. Phys., v. 15, 849-855, 1947.
- Redlich, O., Kwong, J. N. S., *On the thermodynamics of solutions*, Chem. Rev., v. 44, 233-244, 1949.
- Renon, H., Prausnitz, J.M., *On the thermodynamics of alcohol-hydrocarbon solutions*, Chem. Eng. Sci., v. 22, 299-307, 1967.
- Robinson, D. B., Peng, D., Chung, S. *The development of the Peng Robinson equation and its applications to phase equilibrium in a system containing methanol*, Fluid Phase Equilibria, v. 24, 25-41, 1985.
- Ruggiero, M. A. G., Lopes, V. L. R., *Cálculo numérico*, São Paulo, McGraw-Hill, 1988.
- Sanchez, I. C., Lacombe, R. H., *An elementary molecular theory of classical fluids*, The Journal of Physical Chemistry, v. 80, 2352, 1976 (apud Panayiotou, C. G., *Thermodynamics of alkanol-alkane mixtures*, J. Phys. Chem., v. 92, 2960-2969, 1988).
- Shinta, A. A., Firoozabadi, A., *Equation of state representation of aqueous mixtures using an association model*, Can. J. Chem. Eng., v. 73, 367-379, 1995.
- Smith, B. D. and Srivastava, R., *Thermodynamic data for pure compounds, part A: hydrocarbons and ketones*, Amsterdam, Elsevier, 1986a.
- Smith, B. D. and Srivastava, R., *Thermodynamic data for pure compounds, part B: halogenated hydrocarbons and alcohols*, Amsterdam, Elsevier, 1986b.
- Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, Chem. Eng. Sci., v. 27, 1197-1203, 1972.
- Suresh, S. J., Elliott Jr., J. R., *Applications of a generalized equation of state for associating mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., v. 30, 524-532, 1991.
- _____, *Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res., v. 31, 2783-2794, 1992.

- Tobolsky, A. V., Blatz, P. J. *Thermodynamics of linearly associated systems*, J. Chem. Phys., v. 13, 379-380, 1945.
- Touba, H., Mansoori, G. A., *Equations of state for associating fluids (based on the analytic chain association theory)*, Fluid Phase Equilibria, v. 119, n. 1-2, 51-65, 1996.
- Van der Waals, J. D., *Over de continuïtet van den Gas - en Vloeïstoofstand*, Leiden: Tese de Doutoramento, 1873 (apud Anderko, A., *Equation-of-state methods for the modeling of phase equilibria*, Fluid Phase Equilibria, v. 61, 145-225, 1990a).
- Vargaftik, N., *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*, 2nd. ed., Washington, Hemisphere, 1975.
- Vimalchand, P., Donohue, M. D., *Thermodynamics of quadrupolar molecules: the perturbed-anisotropic-chain theory*, Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 24, 246-257, 1985.
- Vinogradov, S. N., Linnell, R. H., *Hydrogen bonding*, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1971.
- Vonka, P., Svoboda, V., Strubl, K. et al., *Liquid-vapour equilibrium. XLVI. System cyclohexane-1-butanol at 50 and 70°C*, Collection Czechoslov. Chem. Commun., v. 36, 18-34, 1971.
- Wang, L.-S., Guo, T. M., *A cubic simplified perturbed hard-chain equation of state for fluids with chainlike molecules*, Can. J. Chem. Eng., v. 71, 591-604, 1993.
- Wenzel, H., Krop, E., *Phase equilibria by equation of state. A short-cut method allowing for association*, Fluid Phase Equilibria, v. 59, 147-169, 1990.
- Wenzel, H., Morwood, R. A. S., Baumgartner, M., *The calculation of vapor-liquid equilibrium of associated systems by equation of state*, Fluid Phase Equilibria, V. 9, 225-266, 1982.
- Wertheim, M. S., *Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics*, J. Stat. Phys., v. 35, 19-34, 1984a.
- _____, *Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation*

theory and integral equations, J. Stat. Phys., v. 35, 35-47, 1984b.

_____, *Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites*, J. Stat. Phys., v. 42, 459-476, 1986a.

_____, *Fluids with highly directional attractive forces. IV Equilibrium polymerization*, J. Stat. Phys., v. 42, 477-492, 1986b.

Wilsak, R. A., Campbell, S. W., Thodos, G., *Vapor-liquid equilibrium measurements for the n-pentane-methanol system at 372.7, 397.7 and 422.6 K*, Fluid Phase Equilibria, v. 33, 157-171, 1987.

Wooley, H. W., *The representation of gas properties in terms of molecular clusters*, The J. Chem. Phys., v. 21, 236-241, 1953.

Yu, J. M., Lu, B. C. Y., *A three-parameter cubic equation of state for asymmetric mixture density calculations*, Fluid Phase Equilibria, v. 34, 1-19, 1987.