



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
PROCESSOS QUÍMICOS (*LASSPQ*)**

**Modelagem e Simulação do Equilíbrio de Fases em  
Plantas de Polietileno Utilizando a Equação de  
Estado PC-SAFT**

**Yuri Guerrieri Pereira**

Orientador: Liliane Lona

Co-Orientador: Marcelo Embiruçu

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

Campinas - São Paulo  
Maio, 2007

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

P414m Pereira, Yuri Guerrieri  
Modelagem e simulação do equilíbrio de fases em plantas de polietileno utilizando a equação de estado PC-SAFT. /Yuri Guerrieri Pereira.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Liliane Lona  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Modelagem de dados. 2. Equações de estado. 3. Diagramas de fase. 4. Polietileno. I. Lona, Liliane. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of phase equilibria in polyethylene plants using PC-SAFT equation of state

Palavras-chave em Inglês: Modeling, Equation of State, PC-SAFT, Phase equilibria, Polyethylene

Área de concentração: Desenvolvimento de processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Martin Aznar

Data da defesa: 08/05/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Yuri Guerrieri Pereira e aprovada em  
08 de Maio de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona  
Orientadora



---

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa  
DEQ/UFRJ (Titular)



---

Prof. Dr. Martin Aznar  
FEQ/UNICAMP (Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química defendida por Yuri Guerrieri Pereira.



---

Prof. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

## **Dedicatória**

Aos meus pais, Antonio de Souza Pereira e Maria Elizabete Guerrieri Pereira, dedico esse trabalho como forma de agradecer todo apoio e carinho.

## **AGRADECIMENTOS:**

- Aos meus pais, que não mediram esforços para a concretização desse sonho, investindo em mim por acreditar no meu potencial. “Te ofereço uma estrada e um braço firme, para a gente se abraçar e caminhar” (anônimo).
- Aos meus irmãos, em especial à Monick, que vêm compartilhando da minha vida pessoal e profissional, com amor, dedicação e admiração.
- A Liliane, minha orientadora, que teve paciência e confiança ao me ajudar a conduzir este trabalho. “Onde estaria o mérito se não houvesse obstáculos a vencer?” (Allan Kardec).
- A Marcelo Embiruçu, meu co-orientador e incentivador, sempre paciente, dedicado e prestativo, esteve a todo o tempo atento nessa minha caminhada, me auxiliando para que eu não desviasse do caminho.
- A Glória Costa, minha eterna conselheira. Certamente sempre faltarão palavras para te agradecer. Sempre foi extremamente paciente e prestativa durante toda a preparação desta dissertação. Com sua experiência e sabedoria, me passava serenidade nos momentos de ansiedade e medo, estando sempre disponível para ouvir minhas lamentações e me incentivando a ir até o final.
- Aos professores Rubens Maciel e Martin Aznar pelas sugestões e apoio.
- A todos meus orientadores: “Se longe enxerguei é porque estive apoiado em ombros de gigantes” (Sir Isaac Newton).
- A Rosana, companheira de todas as horas. Você foi essencial para que eu tivesse serenidade durante essa trajetória, me dando amor e conforto em todas as horas.
- Aos companheiros da Republica Bagassa, Daniel (China), Jefferson, Thiago (Bixo), Renato (Pinhal) e Gustavo (Omele), minha família em Campinas.

- Aos meus amigos e companheiros, Francisco (Sassá), Renato Mariano, Francislei, Clara, Ricardo (Nzaze), Nadson (Nadico), Thiago, Carol, Érico, Rafael e todos os coralista (Coral da Politécnica) que tornavam os dias muitos mais animados.
- Ao colega Wellington, que sempre com boa vontade me auxiliou no entendimento da operação das plantas industriais estudadas neste trabalho e na coleta dos dados experimentais.
- Aos meus alunos, obrigado pelo carinho com que me acolheram e pela confiança que em mim depositaram.
- Aos colegas do PROTEC, que se tornaram a minha segunda família.
- A Politecnico, que generosamente forneceu informações necessárias para a elaboração desse trabalho.
- A FAPESB, pelo apoio financeiro.

“Formando essas longas cadeias de razões todas simples e fáceis...  
... não há coisas na natureza que sejam tão remotas que não se chegue até elas  
nem tão ocultas que não se as descubra.”

René Descartes (1596-1650)

## **RESUMO**

Os sistemas poliméricos, sejam eles reacionais ou não-reacionais, são em geral bastante complexos, devido à própria estrutura das cadeias das suas moléculas e pela existência de diversas interações entre elas. No que se refere à termodinâmica de sistemas poliméricos, este é um aspecto fundamental em muitos processos de polimerização, uma vez que têm impacto direto nas características dos materiais formados. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo investigar o comportamento de sistemas poliméricos em duas plantas industriais de produção de polietileno, denominadas aqui como Planta PEBD, onde é produzido polietileno de baixa densidade (PEBD), e Planta PEL, onde são produzidos polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno alta densidade (PEAD). Na Planta PEBD foi estudado o equilíbrio líquido-líquido a alta pressão, presente no reator, e o equilíbrio líquido-vapor presente no separador de baixa pressão (*flash*). Para este estudo foram utilizadas 8 resinas produzidas comercialmente. Na Planta PEL foi estudado o equilíbrio líquido-vapor presente no separador de pressão intermediária (*flash*). Para este estudo foram utilizadas 25 resinas produzidas comercialmente. De um modo geral foram feitas as modelagens de sistemas binários e multicomponentes constituídos por: etileno, etano, propeno, propano, 1-buteno, cicloexano, 1-octeno e polímero. Os dados experimentais utilizados foram gerados a partir de medições disponíveis e balanços de massa e energia em ambas as plantas industriais.

Para a modelagem dos equilíbrios de fases investigados neste trabalho foi utilizada a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada), que tem apresentado desempenho superior ao das suas antecessoras. Após a implementação computacional, o modelo foi validado para ambas as plantas industriais. Os resultados mostram que, para alguns sistemas, os parâmetros binários encontrados na literatura são suficientes para uma boa modelagem; para outros, quando os parâmetros de interação binária são ajustados na equação, o modelo apresenta-se capaz de representar melhor os dados experimentais.

Palavras-chave: Modelagem, Equação de Estado, PC-SAFT, Equilíbrio de Fase, polietileno.

## **ABSTRACT**

Polymeric systems, with or without chemical reactions, are in general much complex due to molecules structure and due to the existence of many interactions between them. Thermodynamics of polymeric systems, and more specifically phase equilibria, is a fundamental aspect in many polymerization processes, since they influence directly in the characteristics of the material produced. In this way, the objective of this work is to investigate the behavior of polymeric systems in two industrial plants of polyethylene production, called here as PEBD Plant, where low density polyethylene (LDPE) is produced, and PEL Plant, where linear low density polyethylene (LLDPE) and high density polyethylene (HDPE) are produced. In PEBD Plant liquid-liquid equilibria in the reactor unit and vapor-liquid equilibria in the low pressure separator (flash) were studied. For this study 8 resins produced commercially were used. In PEL Plant vapor-liquid equilibria present in the intermediate pressure separator (flash) was studied. For this study 25 resins produced commercially were used. In a general way binary and multicomponent systems were modeled, with the following components: ethylene, ethane, propylene, propane, 1-butene, ciclohexane, 1-octene and polymer. The experimental data used has been generated through a few measurements at disposal and through mass and energy balance calculations in both industrial plants.

In modeling phases equilibria investigated in this work, PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) equation of state was used, since it has presented superior performance when compared with its predecessors. After the computational implementation, the model was validated for both industrial plants. The results show that, for some systems, the binary parameters found in literature had been good enough for modeling purposes. In others systems, when binary interaction parameters were adjusted in the equation, the model had presented a better capability in representing the experimental data.

Keywords: Modeling, Equation of State, PC-SAFT, Phase Equilibria, polyethylene

## **LISTA DE FIGURAS**

- Figura II. 1. Estrutura Molecular Esquemática. A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); B) Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD); C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD). (Ullmann, 1992)..... 12
- Figura II. 2. Consumo mundial de termoplásticos em 2004 (183 milhões de toneladas). (Revista Polímeros 2003) ..... 14
- Figura II. 3. Consumo de PEBD por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354)..... 15
- Figura II. 4. Consumo de EVA por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354)..... 15
- Figura II. 5. Consumo de PELBD por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354) ..... 16
- Figura II. 6. Consumo de PEAD por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354)..... 16
- Figura II. 7. Fluxograma esquemático da Planta PEL. Polimerização em Solução. a) Bomba de alimentação do reator; b) Reator; c) Pré-aquecedor; d) Adsorvedor do catalisador; e) Separador de pressão intermediária (IPS, Intermediate Pressure Separator); f) Separador de baixa pressão (LPS, Low Pressure Separator); g) Silo; h) Trocador de calor (resfriador); i) Unidade de purificação de monômero. .... 23
- Figura II. 8. Vasos de separação ((a) IPS, Intermediate Pressure Separator e (b) LPS, Low Pressure Separator)..... 24
- Figura II. 9. Diagrama de Fases. (adaptado de DuPont 1989) ..... 27
- Figura II. 10. Fluxograma do Processo de Produção de Polietileno a Alta Pressão (HPPE). Planta PEBD..... 29
- Figura II. 11. Representação Esquemática de um Reator Tubular com Duas Zonas: (1) Alimentação do Reator, (2) Corrente de Resfriamento (quenching), (3) e (5) Entradas do Fluido Refrigerante, (4) e (6) Saídas do Fluido Refrigerante, e (7) Alimentação de Iniciador. (Kiparissides et al. 1993) ..... 30
- Figura II. 12. Representação Esquemática de um Reator Autoclave com Três Zonas: (1) Alimentação do Reator, (3) Corrente de Resfriamento (quenching), e (2), (4) e (5) Alimentação de Iniciador. (Kiparissides et al., 1993)..... 31
- Figura III.1. Projeções P-T de Diagramas de Fase Genéricos P-T-x em Misturas Binárias. As linhas Tracejadas Representam lugar de Pontos Críticos da Mistura (Folie e Radosz, 1995). ..... 38

Figura III.2. Vista Ampliada de uma Projeção P-T de um Diagrama de Fases Comumente Encontrado em Sistemas Poliméricos (Folie e Radosz, 1995). .....	39
Figura III.3. Diagrama de Fases P-T para uma Mistura Polímero (polidisperso e amorfo) / Solvente que Apresenta Local Crítico U-LCST (Folie e Radosz, 1995). ...	40
Figura III.4. Energia Livre de Gibbs de Mistura em Função da Fração Volumétrica. --- Predição Hipotética da Curva de $\Delta G_m$ na Região de Uma Fase. — Curva de Real. (High e Danner, 1993). .....	42
Figura III.5. Energia livre de Gibbs de mistura em função da fração volumétrica. --- Predição Hipotética da Curva de $\Delta G_m$ na Região de Uma Fase. — Curva de real; ... Tangente correspondente à falsa solução. (High e Danner, 1993)..	43
Figura III.6. Diagrama Esquemático do Balanço de Forças que resulta no comportamento de fases em sistemas Polímero / Solvente. (Folie e Radosz, 1995). .....	46
Figura III.7. Diagrama Esquemático dos Tipos de Separação de Fase com Diminuição da Pressão, a Temperatura Constante. A Região Sombreada Representa a Fase Rica em Polímero. (Folie e Radosz, 1995). .....	47
Figura III.8. Isotermas Típicas P-X para Sistemas Solvente-Polímero Polidisperso Apresentando Comportamento UCSP. (a) Ocorre de uma Transição Tipo Ponto de Bolha quando a Concentração Inicial de Polímero ( $X_i$ ) é Maior do que a Concentração Crítica de Polímero ( $X_{crit}$ ), enquanto (b) Ocorre uma Transição Tipo Ponto de Orvalho quando $X_i$ é Menor que $X_{crit}$ . (Folie e Radosz, 1995). .....	48
Figura III.9. Construção de um Diagrama de Fases P-X (Binodal e Espinodal) da Forma e Curvatura da Energia Livre de Gibbs de Mistura ( ) em Função da Composição X, a Temperatura Constante. (Folie e Radosz, 1995). .....	50
Figura III.10. Diagramas de Fases T-x Típicos de Sistema Binário Solvente-Polímero Monodisperso e Amorfo, Ilustrando a Diferença entre a Separação através do Mecanismo de Decomposição Espinodal e do Mecanismo de Nucleação e Crescimento. (Folie e Radosz, 1995). .....	51
Figura III.11. Diagrama Qualitativo do Efeito da Pressão e da Temperatura na Solubilidade do Polímero no Solvente em Condições Subcríticas e Supercríticas. (Folie e Radosz, 1995). .....	53
Figura III.12. Efeito da Pressão e da Temperatura na Solubilidade do PEP790 em Etileno. Predição Feita utilizando o modelo SAFT (Folie e Radosz 1995). .....	54
Figura III.13. Diagrama de fases de um sistema ternário (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2). Linhas contínuas grossas: binodais. Linhas tracejadas: espinodais. Linhas contínuas finas e linhas tracejadas: linhas de amarração (tie-lines). Linhas ponto-traço: linha de composição. (Kurata 1982) .....	56

Figura III.14. Diagrama de fases de uma solução ternária (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2). Linha contínua: curva de cloud-point. Linha ponto-traço: shadow curve. Linha tracejada grossa: espinodal. Linha tracejada fina: curva de coexistência. C: ponto crítico (Kurata 1982).....	57
Figura IV.1. Árvore de Equações de Estado, Mostrando a Relação Entre as Várias Equações de Estado. ....	87
Figura IV.2. Procedimento para formação de uma molécula no modelo SAFT. ....	88
Figura V.1. Reprodução do artigo de Gross e Sadowski (2002) para o sistema tolueno/PEAD a 120°C. Modelagem SAFT e PC-SAFT. (a) Diagrama de fases apresentado no artigo (b) Diagrama de fases obtido neste trabalho.....	116
Figura V.2. Reprodução do artigo de Gross e Sadowski (2002) para o sistema etileno/PEBD a 150, 200 e 250 °C. (a) Diagrama de fases apresentado no artigo (b) Diagrama de fases obtido neste trabalho.....	117
Figura V.3. Diagrama simplificado do processo real. Planta PEL.....	121
Figura V.4. Vazão de fundo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	124
Figura V.5. Composição de eteno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	125
Figura V.6. Composição de 1-butenos no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	126
Figura V.7. Composição de ciclohexano no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	127
Figura V.8. Composição de PEL no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	127
Figura V.9. Vazão de PEL no topo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3). ....	129
Figura V.10. Composição de etileno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	130

Figura V.11. Composição de 1-buteno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	131
Figura V.12. Composição de ciclohexano no topo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).....	131
Figura V.13. Vazão de fundo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Caso 1.....	134
Figura V.14. Composição de etileno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	125
Figura V.15. Composição de 1-buteno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	136
Figura V.16. Composição de ciclohexano no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	137
Figura V.17. Composição de 1-octeno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	138
Figura V.18. Composição de polímero no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	139
Figura V.19. Vazão de topo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Caso 1.....	140
Figura V.20. Composição de etileno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	141
Figura V.21. Composição de 1-buteno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	142
Figura V.22. Composição de ciclohexano no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	142
Figura V.23. Composição de 1-octeno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.....	143
Figura V.24. Vazão de fundo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Caso 2.....	146
Figura V.25. Composição de etileno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.....	147
Figura V.26. Composição de 1-buteno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.....	148

Figura V.27. Composição de ciclohexano no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.....	149
Figura V.28. Composição de polímero no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.....	149
Figura V.29. Vazão de topo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Caso 2.....	151
Figura V.30. Composição de etileno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.....	152
Figura V.31. Composição de 1-buteno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.....	153
Figura V.32. Composição de ciclohexano no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.....	153
Figura V.33. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT: $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT: $k_{ij} = 0.039$ ). Dados normalizados.....	158
Figura V.34. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ). Dados normalizados.....	160
Figura V.35. Diagrama simplificado do processo real. Planta PEBD.....	163
Figura V.36. Vazão de fundo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.16).....	165
Figura V.37. Vazão de topo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.16).....	166
Figura V.38. Curvas do efeito da variação da pressão na correte de fundo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano, 1-octeno e PEL. b) Composição de eteno e 1-buteno. ....	169
Figura V.39. Curvas do efeito da variação da pressão na correte de topo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano e 1-octeno. b) Composição de eteno e 1-buteno e PEL.....	171
Figura V.40. Curvas do efeito da variação da temperatura na correte de fundo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano, 1-octeno e PEL. b) Composição de eteno e 1-buteno.....	173

- Figura V.41. Curvas do efeito da variação da temperatura na corrente de topo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano e 1-octeno. b) Composição de eteno e 1-buteno e PEL..... 174
- Figura V.42. Superfície do efeito da variação da temperatura e pressão na vazão de fundo (dados normalizados)..... 176
- Figura V.43. Superfície do efeito da variação da temperatura e pressão na vazão de topo (dados normalizados)..... 176
- Figura V.44. A distribuição de peso molecular (DPM) pode ser representada por um histograma. .... 177
- Figura V.45. Equilíbrio de fase a alta pressão de PEBD/etileno (PEBD:  $M_w=165$  kg/mol,  $M_w/M_n=8.56$ ) (Gross e Sadowski 2002a). Modelagem PC-SAFT ( $k_{ij}=0.039$ ). O PEBD foi modelado como monodisperso (AAD = 3.313%) e como polidisperso (Tabela V.20, AAD = 2.74%)..... 178
- Figura A.1. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0.039$ ) ..... 205
- Figura A.2. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-2. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0.039$ ) ..... 205
- Figura A.3. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-3. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0.039$ ) ..... 206
- Figura A.4. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-4. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0.039$ ) ..... 206
- Figura A.5. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-5. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0.039$ ) ..... 207
- Figura A.6. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-6. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0.039$ ) ..... 207
- Figura A.7. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-7. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem

SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT: $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT: $k_{ij} = 0.039$ ) .....	208
Figura A.8. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-8. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT: $k_{ij} = 0.0544$ ; PC-SAFT: $k_{ij} = 0.039$ ) .....	208
Figura A.9. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	210
Figura A.10. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-2. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	210
Figura A.11. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-3. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	211
Figura A.12. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-4. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	211
Figura A.13. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-5. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	212
Figura A.14. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-6. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	212
Figura A.15. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-7. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	213
Figura A.16. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-8. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0.03903$ ).....	213
Figura B.1. Vazão de fundo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de intereção utilizados foram encontrados na literatura. ....	219
Figura B.2. Composição de etileno no fundo do IPS. Composição medida e calculada.	220
Figura B.3. Vazão de topo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de intereção utilizados foram encontrados na literatura. ....	221
Figura B.4. Composição de etileno no topo do IPS. Composição medida e calculada.	222

Figura B.5. Composição de etano no topo do IPS. Composição medida e calculada. .	223
Figura B.6. Composição de propeno no topo do IPS. Composição medida e calculada.	223
Figura B.7. Composição de propano no topo do IPS. Composição medida e calculada.	224
Figura C.1. Efeito da variação da temperatura e pressão na vazão no fundo do IPS (dados normalizados).	230
Figura C.2. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de etileno no fundo do IPS.	230
Figura C.3. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-buteno no fundo do IPS.	231
Figura C.4. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de ciclohexano no fundo do IPS.	231
Figura C.5. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-octeno no fundo do IPS.	232
Figura C.6. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de polímero no fundo do IPS.	232
Figura C.7. Efeito da variação da temperatura e pressão na vazão no topo do IPS (dados normalizados).	233
Figura C.8. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de etileno no topo do IPS.	234
Figura C.9. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-buteno no topo do IPS.	234
Figura C.10. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de ciclohexano no topo do IPS.	235
Figura C.11. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-octeno no topo do IPS.	235
Figura D.1. Fluxograma Simplificado do Processo da Planta PEL.	241
Figura D.2. Fluxograma Simplificado do Processo da Planta PEBD.	249
Figura E.1. Três Tipos Básicos de Curvas $P(\rho)$ e as Curvas $dP/d\rho$ Correspondentes.	258
Figura G.1. Diagrama de blocos do programa de estimativa do parâmetro de interação binária $k_{ij}$ .	280

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela II.1. Aplicabilidade técnica dos processos de produção de polietileno (Ullmann, 1992).....	13
Tabela IV.1. Modificações no termo de atração da equação de van der Waals .....	69
Tabela IV.2. Modificações no fator $\alpha(T)$ do termo de atração.....	73
Tabela IV.3. Modificações no termo de repulsão da equação de van der Waals. ....	75
Tabela IV.4. Constantes para as integrais – Equação de Estado PC-SAFT .....	100
Tabela IV.5. Sistemas poliméricos modelados com a equação SAFT .....	105
Tabela IV.6. Sistemas poliméricos modelados com a equação PC-SAFT.....	107
Tabela V.1. Parâmetros de componente puro utilizados na equação PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2001, 2002a).....	118
Tabela V.2. Listagem de resinas PEL e parâmetros de componente puro para PC-SAFT. ....	120
Tabela V.3. Parâmetros de interação encontrados na literatura (Cheluget et al., 2002).123	
Tabela V.4. Fundo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação sem a re-estimativa do kij. ....	128
Tabela V.5. Topo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação sem a re-estimativa do kij.....	132
Tabela V.6. Parâmetros de interação estimados para o IPS – Caso 1 .....	134
Tabela V.7. Fundo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 1 ..	139
Tabela V.8. Topo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 1 ....	144
Tabela V.9. Parâmetros de interação estimados para o IPS – Caso 2 .....	145
Tabela V.10. Fundo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 2	150
Tabela V.11. Topo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 2 ..	154
Tabela V.12. Listagem de resinas PEBD e parâmetros de componente puro para os modelos SAFT e PC-SAFT.....	155
Tabela V.13. Parâmetros de interação encontrados na literatura (Gross e Sadowski 2002a). ....	157

Tabela V.14. Comparação do AAD para o Reator PEBD. Modelagem SAFT e PC-SAFT utilizando kij encontrado na literatura. (Gross e Sadowski 2002a).....	159
Tabela V.15. Comparação do AAD para o Reator PEBD: kij da literatura e kij estimado..	161
Tabela V.16. Parâmetros de interação encontrados na literatura. ....	164
Tabela V.17. Fundo do LPS-PEBD-PEL. Vazão e composição mássica.....	166
Tabela V.18. Desvios nas Propriedades de topo do LPS-PEBD-PEL. ....	167
Tabela V.19. Planejamento fatorial de 2 níveis com ponto central.....	175
Tabela V.20. PEBD representado por 6 pseudocomponentes.....	179
Tabela V.21. Comparação do desvio relativo considerando o polímero monodisperso e polidisperso, na modelagem PC-SAFT. ....	180
Tabela A.1. Listagem de resinas PEBD e parâmetros de componente puro para as equações SAFT e PC-SAFT.....	203
Tabela A.2. Comparação do AAD para o Reator PEBD. Modelagem SAFT e PC-SAFT utilizando kij encontrado na literatura. ....	209
Tabela A.3. Comparação do AAD para o Reator PEBD: kij da literatura e kij estimado	214
Tabela B.1. Listagem de resinas PEBD e parâmetros de componente puro para o modelo PC-SAFT .....	217
Tabela B.2. Parâmetros de interação encontrados na literatura .....	217
Tabela B.3. Fundo do LPS-PEBD-PEL. Vazão e composição mássica.....	221
Tabela B.4. Desvios nas Propriedades de Topo do LPS-PEBD-PEL .....	203
Tabela C.1. Planejamento fatorial de 2 níveis com ponto central .....	229
Tabela F.1. Constantes para as integrais – Equação de Estado PC-SAFT .....	267
Tabela G1. Exemplos de funções objetivo. ....	282

## NOMENCLATURA

### *Lista de Símbolos*

$H_R$	: entalpia de polimerização;
$\wedge$	: propriedades molares;
$\sim$	: propriedades reduzidas;
A	: energia livre de Helmholtz;
$a_{0i}$	: Constante da PC-SAFT;
$b_{0i}$	: Constante da PC-SAFT.
BT	: 1-buteno;
CH	: ciclohexano;
Cp	: capacidade calorífica;
d	: diâmetro efetivo;
des	: desejado;
ET	: etileno;
ETA	: etano;
ext	: extremo;
F	: vazão mássica;
FO	: função objetivo;
k	: constante de Boltzman;
$k_{ij}$	: parâmetros de interação binária;
lb	: limite inferior (low boundary);
m	: número de segmentos;
N	: n° de pontos;
N	: número de Avogadro;
NC	: n° de componentes;
NV	: n° de variáveis;
OC	: 1-octeno;
P	: pressão;
PRA	: propano;
PRE	: propreno;
T	: temperatura;
ub	: limite superior (up boundary);
x	: composição mássica (fase líquida);
y	: composição mássica (fase vapor);
Z	: fator de compressibilidade;
z	: composição mássica (alimentação);

### *Lista de Símbolos Gregos*

$\alpha$	: fase formada;
$\beta$	: fase formada;
$\Delta$	: variação;
$\varepsilon$	: parâmetro de interação entre os segmentos de esferas duras;
$\phi$	: coeficiente de fulgacidade;
$\mu$	: potencial químico;
$\eta$	: conversão;
$\eta$	: fator de empacotamento.

$\rho$  : densidade molar da cadeia de moléculas;  
 $\varphi$  : fração volumétrica;

### *Lista de Subscritos*

i : componente i;  
j : componente j;

### *Lista de Sobrescritos*

assoc : associação;  
att : atração;  
calc : valor calculado;  
chain : cadeia (*chain*);  
disp : dispersão;  
exp : valor experimental;  
hc : cadeia rígida (*hard chain*);  
hs : esfera rígida (*hard sphere*);  
id : ideal;  
mf : forças de campo médias;  
pert : perturbação;  
rep : repulsão;  
res : residual;  
S : especificado;  
seg : segmento.

### *Abreviaturas*

APACT : *Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory*;  
BACK : Dubbed Alder-Chen-Kreglewski;  
BWR : Benedict-Webb-Rubin;  
CF : Christoforakos-Franck;  
CS : Carnahan-Starling;  
CSRK : Carnahan-Starling-Redlich-Kwong;  
CSvdW : Carnahan-Starling-van der Waals;  
ELL : Equilíbrio Líquido-Líquido;  
ELV : Equilíbrio Líquido-Vapor;  
Gugg : Guggenheim;  
HCB : *Hard Convex Body*;  
HCBvdW : *Hard Convex Body-van der Waals*;  
HF : Heilig-Franck;  
HPPE : Polietileno de Alta Pressão (Processo);  
HPS : Separador de Alta Pressão;  
HPS : *High Pressure Separator* (Separador de Alta Pressão);  
HS-SAFT : *Hard-Sphere Statistical Associating Fluid Theory*;  
IPS : *Intermediare Pressure Separator* (Separador de Pressão Intermediária);

LCEP	: <i>Lower Critical End Point</i> ;
LCST	: <i>Lower Critical Solution Temperature</i> ;
LJ-SAFT	: <i>Lennard Jones Statistical Associating Fluid Theory</i> ;
LL	: Líquido-Líquido;
LLV	: Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor;
LPS	: Separador de Baixa Pressão;
LPS	: <i>Low Pressure Separator</i> (Separador de Baixa Pressão);
PACT	: <i>Perturbed Anisotropic Chain Theory</i> ;
PC-SAFT	: <i>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i> ;
PEAD	: Polietileno de Alta Densidade;
PEBD	: Polietileno de Baixa Densidade;
PEL	: Polietileno Linear;
PELBD	: Polietileno de Linear de Baixa Densidade;
PEMD	: Polietileno de Média Densidade;
PEP	: Copolímero Eteno-Propeno;
PHCT	: <i>Perturbed Hard-Chain Theory</i> ;
PHST	: <i>Perturbed Hard-Sphere Theory</i> ;
PR	: Peng e Robinson;
PT	: Patel-Teja;
PVA	: Poli Acetato de Vinila;
RK	: Redlich-Kwong;
SAFT	: <i>Statistical Associating Fluid Theory</i> ;
SAFT	: <i>Statistical Associating Fluid Theory</i> ;
SCF	: <i>Super Critical Fluid</i> ;
SPHCT	: <i>Simplified Perturbed Hard-Chain Theory</i> ;
SRK	: Soave-Redlich-Kwong;
SV	: Stryjek-Vera;
SW-TPT-D	: <i>Square-Well Thermodynamic Perturbation Theory-Dimer</i> ;
TB	: Trebble e Bishnoi;
TPT	: <i>Thermodynamic Perturbed Theory</i> ;
UCEP	: <i>Upper Critical End Point</i> ;
UCSP	: <i>Upper Critical Solution Pressure</i> ;
UCST	: <i>Upper Critical Solution Temperature</i> .
vdW	: van der Waals;

## **SUMÁRIO:**

<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>xxi</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>xxiii</b>

### **Capítulo I – Introdução**

I.1. Introdução .....	3
I.2. Objetivos e Organização do Trabalho.....	5

### **Capítulo II – Processos de Polimerização de Eteno e Problemas de Equilíbrio de Fases.**

II.1. Introdução .....	11
II.2. Processos de Polimerização de Eteno.....	11
II.2.1. Polimerização em Massa (Bulk).....	17
II.2.2. Polimerização em Solução .....	18
II.2.3. Polimerização em Emulsão.....	19
II.2.4. Polimerização em Fase Gasosa.....	19
II.2.5. Polimerização por Precipitação .....	20
II.2.6. Polimerização em Suspensão.....	20
II.2.7. Polimerização com Catalisador Sólido .....	21
II.2.8. Policondensação Interfacial .....	21
II.2.9. Polimerização no Estado Sólido .....	22
II.3. Descrição Sucinta da Planta PEL.....	22
II.4. Definição dos Problemas de Equilíbrio de Fases na Planta PEL.....	25
II.5. Descrição Sucinta da Planta PEBD .....	28
II.6. Definição dos Problemas de Equilíbrio de Fases na Planta PEBD.....	32
II.7. Comentários .....	34

### **Capítulo III – Comportamento de Fases em Sistemas Poliméricos a Altas Pressões.**

III.1. Introdução.....	37
III.2. Diagramas de Fases Genéricos.....	37
III.3. Base Termodinâmica dos Comportamentos UCST e LCST.....	41
III.4. Formas de Separação de Fases.....	46
III.5. Solubilidade de Polímeros em Solventes.....	51
III.6. Aspectos Complementares do Equilíbrio de Fases em Sistemas Poliméricos.....	55
III.6.1. Curvas de Cloud Points – Sistema Ternário.....	55
III.6.2. Efeito da Polidispersão.....	59
III.6.3. Efeito da Polaridade.....	60
III.7. Comentários.....	60

### **Capítulo IV – Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases**

IV.1. Introdução.....	55
IV.2. Equações para o Cálculo do Equilíbrio de Fases.....	56
IV.3. Equações de Estado – Revisão da Literatura.....	59
IV.3.1. Equações de Estado para Moléculas Simples.....	59
IV.3.2. Equações de Estado Cúbicas para Misturas Poliméricas.....	70
IV.3.3. Equações de Estado para Moléculas Constituídas por Cadeias.....	72
IV.3.4. Equações de Estado para Fluidos que se Associam.....	76
IV.3.5. Inter-relação entre Diferentes Equações de Estado.....	78
IV.4. Equação de Estado SAFT.....	79
IV.4.1. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Esferas Rígidas (Duras)....	81
IV.4.2. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Dispersão.....	83
IV.4.3. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Cadeia.....	85
IV.4.4. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Associação.....	85
IV.5. Equação de Estado PC-SAFT.....	87
IV.5.1. Contribuição de Referência para a Cadeira Rígida.....	88
IV.5.2. Contribuição da Dispersão.....	89
IV.5.3. Considerações sobre o Modelo PC-SAFT.....	96
IV.6. Breve Revisão da Literatura sobre Modelagem de Sistemas Poliméricos Utilizando a Equação SAFT e PC-SAFT.....	96
IV.7. Comentários.....	103

## **Capítulo V – Estimação de Parâmetros e Diagrama de Fases em Sistemas Poliméricos**

V.1. Introdução.....	115
V.2. Implementação da Equação de Estado PC-SAFT.....	115
V.3. Parâmetros da Equação PC-SAFT.....	117
V.3.1. Parâmetros de Componente Puro.....	117
V.3.2. Parâmetro de Interação Binária.....	119
V.4. Modelagem e Simulação do Separador de Pressão Intermediária (IPS) na Planta de PEL.....	119
V.4.1. Introdução.....	119
V.4.2. Considerações Gerais Sobre a Obtenção de Dados Experimentais.....	121
V.4.3. Simulação e Validação do Modelo para o Separador de Pressão Intermediária (IPS).....	122
V.5. Modelagem e Simulação do Diagrama de Fases para o Reator de PEBD.....	154
V.5.1. Introdução.....	154
V.5.2. Considerações Gerais Sobre a Obtenção de Dados Experimentais.....	155
V.5.3. Simulação e Validação do Equilíbrio de Fases para o Reator de PEBD... ..	156
V.6. Modelagem e Simulação do Separador de Baixa Pressão (LPS) na Planta de PEBD.....	161
V.6.1. Introdução.....	161
V.6.2. Considerações Gerais Sobre a Obtenção de Dados Experimentais.....	162
V.6.3. Simulação e Validação do Modelo para o Separador de Baixa Pressão (LPS) da Planta de PEBD.....	164
V.7. Simulações no IPS.....	167
V.7.1. Introdução.....	167
V.7.2. Variação da Pressão.....	168
V.7.3. Variação da Temperatura.....	171
V.7.4. Planejamento Fatorial.....	175
V.8. Efeito da Polidispersão.....	177
V.8.1. Introdução.....	177
V.8.2. Simulação.....	178
V.9. Comentários.....	180

## **Capítulo VI – Conclusões e Sugestões**

VI.1. Conclusões .....	185
VI.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	188

## **Capítulo VII – Referências Bibliográficas**

VII.1. Referências Bibliográficas .....	191
---	-----

## **Apêndice A – Equilíbrio a Alta Pressão – Reator de PEBD**

A.1. Introdução.....	203
A.2. Simulação sem Estimação do kij .....	204
A.3. Simulação com Estimação do kij.....	209
A.4. Comentários.....	214

## **Apêndice B – Equilíbrio Líquido-Vapor – Separador de Baixa Pressão – Planta PEBD**

B.1. Introdução .....	217
B.2. Simulação.....	218
B.2.1. Fundo do LPS .....	218
B.2.2. Topo do LPS.....	221
B.3. Considerações Finais .....	224

## **Apêndice C – Equilíbrio Líquido-Vapor – Separador de Pressão Intermediária – Planta PEL**

C.1. Introdução .....	229
C.2. Simulação com Estimação do kij.....	229
C.2.1. Vazão e Composições de Fundo do IPS.....	229
C.2.2. Vazão e Composição de Topo do IPS .....	233
C.3. Comentários .....	236

## **Apêndice D – Coleta, Tratamento e Análise de Dados Industriais**

D.1. Introdução.....	239
D.2. Coleta dos Dados Experimentais .....	239
D.3. Planta de PEL em Solução.....	240

D.3.1. Pontos de Medição .....	242
D.3.2. Considerações na Área de Reação. ....	242
D.3.3. Considerações na Área de Separação.....	242
D.3.4. Balanços de Massa no Reator.....	243
D.3.5. Balanços de Massa no Topo do Separador.....	246
D.3.6. Balanços de Massa no Fundo do Separador.....	247
D.4. Planta de PEBD a Alta Pressão .....	248
D.4.1. Pontos de Medição .....	250
D.4.2. Considerações na Área de Reação .....	250
D.4.4. Balanços de Massa no Reator.....	251
D.5. Comentários.....	254

### **Apêndice E – Método de Topliss**

E.1. Introdução .....	257
E.2. Síntese do Método de Topliss .....	257
E.3. Comentários .....	260

### **Apêndice F – Equações para o Cálculo do Equilíbrio com o Modelo PC-SAFT**

F.1. Introdução.....	263
F.2. Energia Livre de Helmholtz .....	263
F.2.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida. ....	264
F.2.2. Contribuição de Dispersão .....	266
F.3. Pressão.....	268
F.3.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida. ....	268
F.3.2. Contribuição de Dispersão.....	269
F.4. Coeficiente de Fugacidade .....	270
F.4.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida. ....	271
F.4.2. Contribuição de Dispersão.....	271
F.5. Derivada Parcial da Pressão em Relação à Massa Específica.....	272
F.5.1. Contribuição de Gás Ideal.....	273
F.5.2. Contribuição de Esfera Rígida.....	273
F.5.3. Contribuição de Cadeia.....	274
F.5.4. Contribuição de Dispersão.....	274
F.6. Comentários .....	276

## **Apêndice G – Método de Estimativa do kij – Validação do Modelo**

G.1. Introdução .....	279
G.2. Procedimento de Estimativa do Parâmetro de Interação Binária .....	279
G.2.1. Banco de Dados Experimentais.....	280
G.2.2. Banco de Dados de Entrada e kij Inicial .....	280
G.2.3. Programa Executável (FORTRAN 4) .....	280
G.2.4. Programa de Otimização (Matlab R12) .....	281
G.2.5. Parâmetro de Interação Binária – kij.....	281
G.3. Função Objetivo .....	281
G.4. Parâmetro de Interação Binária – Aspectos Gerais .....	283
G.4.1. Sistema Binário .....	283
G.4.2. Sistema Multicomponente.....	284
G.5. Comentários.....	285

# **Capítulo I – Introdução**

## I.1. Introdução

A necessidade de produtos de alta qualidade, associada a um baixo custo de produção faz aumentar a competitividade e a necessidade do desenvolvimento tecnológico por parte das indústrias químicas e petroquímicas. Fenômenos até então desconsiderados, seja por pouco conhecimento a respeito deles ou por dificuldades de formalização matemática dos mesmos, tornaram-se alvos de investigação, servindo como precursores para o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa.

No que diz respeito aos processos de polimerização, ganha importância cada vez maior o estudo e interpretação do comportamento de fases em sistemas poliméricos. Por exemplo, o conhecimento do equilíbrio de fases, em especial para o processo de produção PEBD (Polietileno de Baixa Densidade) a alta pressão, é um fator chave para a produção e o processamento de polímeros, uma vez que atribui uma série de características próprias às resinas, bem como para o desenvolvimento de ferramentas de simulação do processo (Folie e Radosz, 1995; Chan *et al.*, 1993). Um outro exemplo da importância de se conhecer o comportamento de fases pode ser observado no processo de produção PEL (onde se produz, dentre outras resinas, o PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade) em solução, que é operado em meio homogêneo, não podendo ser conduzido em duas fases por questões de segurança, o que torna importante conhecer os limites da separação de fases nesse processo (Folie e Radosz, 1995).

Uma das principais características dos polietilenos é sua leveza, somente suplantada pelo polipropileno. De fato, a ASTM (*American Society for Testing and Materials* – Sociedade Americana para Teste e Materiais) classificou o polietileno (PE) em quatro grupos: I (baixa densidade) a 0,910-0,925 g/cm<sup>3</sup>, II (também baixa densidade) a 0,926-0,940 g/cm<sup>3</sup>, III (copolímero de alta densidade) a 0,941-0,959 g/cm<sup>3</sup>, e IV (homopolímero de alta densidade) acima de 0,960 g/cm<sup>3</sup> (Redman, 1991, segundo Xie *et al.*, 1994). O PE é ainda classificado como PE linear de baixa densidade (PELBD), baseado na microestrutura da cadeia e no processo de síntese (Xie *et al.*, 1994). Outras entidades como DIN (*Deutsches Institut Normung* – Instituto Alemão de Padrão) e BSI (*British Standard Institution* – Instituição Britânica de Padrão) também podem estabelecer através de normas e padrões um ponto de vista comum entre produtores e transformadores, para classificação do polietileno.

O polietileno é utilizado na fabricação de embalagens para alimentos e ração, cosméticos, brinquedos, frascos para produtos químicos de higiene e limpeza, sacolas de supermercado, tubos de gás, água potável e esgoto, tanques de combustível para automóveis, telas de sombreamento (usadas em estacionamentos e na construção civil), entre outros.

A modelagem termodinâmica e análise do comportamento de fases de misturas a pressões altas e moderadas é um dos maiores desafios que os pesquisadores enfrentam no campo de equilíbrio de fases dos processos envolvendo sistemas poliméricos. O objetivo da modelagem termodinâmica é representar, através de um modelo matemático, o comportamento das variáveis envolvidas no equilíbrio de fases. Basicamente, são representadas as composições dos componentes de uma determinada mistura, em todas as fases que se encontram em equilíbrio, a uma determinada condição de temperatura e de pressão. Diferentes tipos de equilíbrio de fases estão presentes quando se trata dos processos de polimerização, dependendo do estado físico em que se encontra o meio reacional nas condições de processamento, bem como nas sucessivas etapas de separação.

O desenvolvimento de equações para descrever o comportamento de fases em sistemas que possuam macromoléculas continua a ser uma tarefa de intensa pesquisa, haja visto o grande número de trabalhos disponíveis na literatura, a evolução dos modelos e o aumento de sua complexidade. A questão chave é que a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência no comportamento termodinâmico macroscópico das soluções. Portanto, o equilíbrio de fases de soluções poliméricas depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas de polímero e solvente. Estes aspectos são responsáveis por grandes não idealidades em misturas que contenham tais compostos (Galindo *et al.*, 1996; Kiao *et al.*, 1996).

Nos últimos anos, grandes progressos têm sido alcançados no desenvolvimento de teorias moleculares associativas e que contenham macromoléculas. A essência deste progresso é utilizar conceitos de mecânica estatística, tais como a teoria de perturbação, para relacionar as propriedades moleculares com as propriedades macroscópicas do sistema. Nos modelos de perturbação, inicialmente um sistema simples é utilizado como referência. Este sistema de referência, que incorpora os aspectos básicos do sistema real, é caracterizado por hipóteses bem definidas. A diferença entre o real e o sistema de

referência é então computada por alguns termos de correção, os quais são chamados termos de perturbação e são freqüentemente baseados em modelos semi-empíricos. A complexidade e magnitude destas perturbações dependem do grau de precisão com que o termo de referência pode ser especificado.

O conhecimento do equilíbrio de fases é um pré-requisito para o planejamento e otimização das plantas de produção de polímeros. A modelagem de propriedades termodinâmicas de misturas poliméricas tem vários fatores que a tornam complexa. Dois agravantes particulares são os seguintes: primeiro, os sistemas poliméricos apresentam, freqüentemente, uma dependência pronunciada com a densidade, onde os modelos de  $g^E$  (modelos que descrevem a energia livre de Gibbs em excesso) falham (Gross e Sadowski, 2002). Segundo, os dados experimentais são freqüentemente escassos. Um esforço experimental considerável é necessário, geralmente, para determinar o equilíbrio de sistemas poliméricos em altas pressões. Pelo fato das medidas não estarem disponíveis na literatura, em muitos casos, para certa condição de interesse, é importante, do ponto de vista prático, que uma equação de estado seja robusta para extrapolações além da região onde os parâmetros foram identificados.

Gross e Sadowski (2001) propuseram uma equação de estado, denominada PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada), que tem sido aplicada com sucesso para descrever sistemas poliméricos. Especificamente para sistemas constituídos por polietilenos, o modelo PC-SAFT tem sido utilizado especialmente para descrever o comportamento do equilíbrio de fases, tendo freqüentemente seu desempenho comparado com a equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos), que é um modelo largamente utilizado para descrever o comportamento de sistemas poliméricos (Chapman *et al.*, 1990; Huang e Radosz, 1990). Neste trabalho o modelo PC-SAFT será utilizado para a modelagem de sistemas poliméricos industriais constituídos por polietileno e solventes, numa ampla faixa de pressão.

### **I.2. Objetivos e Organização do Trabalho.**

O presente trabalho tem como principal **objetivo** a investigação do equilíbrio de fases em sistemas constituídos por polietilenos comerciais (PEBD e PELBD) em diferentes

solventes (etileno, 1-buteno, cicloexano e 1-octeno), numa planta industrial, utilizando simulação computacional, o que **delimita** o escopo do trabalho. Para tanto, é necessário desenvolver um modelo matemático e implementá-lo em código computacional. Porém, para que os resultados das simulações sejam confiáveis e aplicáveis, faz-se necessária a validação do modelo, através, entre outros pontos relevantes, da estimação de parâmetros, que aqui é feita a partir de dados disponíveis de processos industriais. Neste contexto, este trabalho tem um caráter de teoria aplicada, que tenta se aproximar o máximo possível da prática industrial. Para os cálculos de equilíbrio de fases do reator de PEBD foi utilizado o critério de transição do tipo ponto de bolha, e para os vasos separadores de ambas as plantas foi utilizado um algoritmo de separação de fases (*flash*). Neste âmbito, vale ressaltar que o modelo foi aplicado a dados industriais numa ampla faixa de temperatura, pressão (desde o vácuo a pressões superiores a 1500 bar) e composição, e que muitos parâmetros que não estavam disponíveis na literatura precisaram ser estimados.

Este trabalho encontra-se dividido em capítulos organizados de tal forma que os assuntos são apresentados com um aprofundamento gradativo no tema.

O Capítulo II é dedicado à apresentação de alguns processos de polimerização de etileno e suas características. Os processos de polimerização em solução (Planta PEL), e de polimerização a alta pressão (Planta PEBD) foram mais detalhados, sendo uma parte deste capítulo destinada à definição dos problemas envolvidos nesses processos, e que serão estudados de forma detalhada nos capítulos seguintes.

No Capítulo III é feita uma revisão do equilíbrio de fases em sistemas poliméricos, onde são apresentados alguns aspectos que caracterizam o comportamento dos seus diagramas de fases. Além disso, são introduzidos conceitos básicos, como o de *cloud point* (ponto de turbidez), que serão utilizados ao longo deste trabalho e que são comuns no estudo termodinâmico de sistemas poliméricos.

O Capítulo IV apresenta a modelagem termodinâmica (equilíbrio de fases) que foi utilizada para descrever os fenômenos que ocorrem nos diferentes equipamentos (reator e separador) dos dois processos de polimerização estudados. Como parte principal desse capítulo, são apresentadas uma revisão exaustiva sobre equações de estado, sua evolução e aplicações, em especial para sistemas poliméricos. Uma atenção maior é direcionada às equações de estado SAFT e PC-SAFT, que são apresentadas de forma detalhada. Este

capítulo se encerra com uma revisão minuciosa da aplicação da equação PC-SAFT para sistemas poliméricos.

No Capítulo V são apresentadas as simulações e a validação do modelo para os diferentes equipamentos das plantas. Os tópicos desse capítulo foram divididos conforme a planta estudada, apresentado primeiramente a simulação do equipamento utilizando dados encontrados na literatura e em seguida utilizando valores dos parâmetros de interação binária estimados nessa pesquisa.

Este trabalho é encerrado no Capítulo VI com a apresentação das conclusões finais e sugestões para o desenvolvimento de estudos posteriores. Além disso, são apresentados 7 apêndices. Os 3 primeiros apêndices foram criados para auxiliar a apresentação de alguns resultados obtidos neste trabalho. Assim, o Apêndice A apresenta diagramas de fases a altas pressões para o sistema PEBD/etileno, modelados com a equação de estado PC-SAFT; o Apêndice B apresenta resultados da modelagem do separador de baixa pressão (equilíbrio líquido-vapor) da planta PEBD, e o Apêndice C apresenta resultados de simulações feitas no separador de pressão intermediária (equilíbrio líquido-vapor) da planta PEL. O Apêndice D tem como objetivo apresentar a sistemática da coleta, tratamento e análise dos dados industriais. O Apêndice E apresenta uma discussão sobre o Método Topliss, utilizado para calcular as raízes de equações de estado não-cúbicas. O Apêndice F apresenta, em detalhes, as equações para o cálculo do coeficiente de fugacidade do modelo PC-SAFT que foram utilizadas nesse trabalho. O Apêndice G apresenta o procedimento empregado para a estimativa do parâmetro de interação binária.

Mostra-se neste trabalho que o comportamento de fases em sistemas poliméricos, em especial a alta pressão, é complexo, em decorrência da própria estrutura da molécula do polímero. Foi feita a modelagem de etapas dos processos de produção das plantas PEL e PEBD, e foi feita a validação do modelo utilizando dados industriais. Investigações preliminares a respeito de otimização do vaso separador da planta PEL também foram feitas. A equação PC-SAFT desenvolvida por Gross e Sadowski (2001) foi implementada e utilizada para descrever os dados experimentais do equilíbrio de fases líquido-líquido e líquido-vapor. Os resultados mostraram que, quando os parâmetros de interação binária foram ajustados, o modelo apresentou-se capaz de representar o comportamento da planta de forma satisfatória.

**Capítulo II – Processos de Polimerização de Eteno  
e Problemas de Equilíbrio de Fases.**

## **II.1. Introdução**

O grande desafio que antecede o desenvolvimento de simuladores é, sem dúvida, o desenvolvimento do modelo, seja ele fenomenológico, empírico ou híbrido, capaz de descrever o comportamento de um sistema. Portanto, para se desenvolver um modelo representativo do processo, é necessária a definição de objetivos do modelo, isto é, é necessário se estabelecer quais as variáveis e seus efeitos no processo que se deseja avaliar. Este capítulo se destina a fazer uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos envolvidos nos processos de polimerização, bem como a descrição dos processos específicos que serviram como base do estudo de casos para este trabalho e os principais aspectos termodinâmicos pertinentes ao estudo aqui proposto.

Na seção II.2 é feita uma revisão sobre os conceitos de polimerização, onde são apresentadas as principais características dos processos de polimerização, classificados de acordo com o meio reacional. A seção II.3 foi reservada à descrição do processo de produção de PEL (polietileno linear) em solução, enquanto a seção II.4 foi reservada à identificação e definição dos aspectos termodinâmicos presentes nesse processo. Da mesma forma, as seções II.5 e II.6 foram destinadas à descrição e à identificação e definição dos aspectos termodinâmicos, porém para o processo de produção de PEBD (Polietileno de Baixa Densidade) a alta pressão.

## **II.2. Processos de Polimerização de Eteno**

Resinas de polietileno (PE) são uma classe geral de termoplásticos produzidos a partir do gás etileno. Sob diferentes pressões, temperaturas e catalisadores (dependendo do tipo de polietileno), o etileno polimeriza para formar cadeias poliméricas muito longas. Através da utilização de diferentes tipos de reatores, da configuração de múltiplos reatores ou da copolimerização com outros monômeros, como acetato de vinila ou outras olefinas (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno), diferentes tipos de resinas podem ser produzidos. Esta capacidade para a produção de uma variedade de materiais permite o uso do PE em diversas aplicações, como filmes para embalagens, recipientes rígidos para alimentos, garrafas de água e leite, brinquedos, etc. Nos últimos anos, as aplicações do PE cresceram muito devido às melhorias nas suas propriedades óticas, mecânicas e outras propriedades físicas e químicas.

A Figura II. 1 mostra a estrutura esquemática para três polietilenos, com suas principais características aumentadas, para uma melhor visualização. O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) tem uma estrutura com cadeias longas e aleatórias, com ramificação nas ramificações. As ramificações curtas não são uniformes em comprimento, mas têm 4 ou 2 átomos de carbono, de comprimento. As ramificações etila provavelmente ocorrem aos pares, e pode haver algum conglomerado de outras ramificações.

O Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) tem ramificações de comprimento uniforme que são distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia, porém há uma distribuição média dessas ramificações entre as cadeias. A maior concentração de ramificações se dá geralmente nas cadeias curtas. O catalisador usado para minimizar esse efeito geralmente também produz uma distribuição de peso molecular razoavelmente estreita.

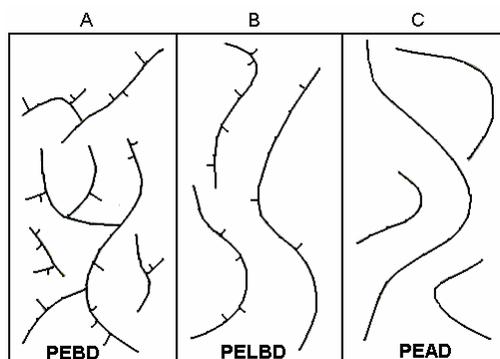


Figura II. 1. Estrutura Molecular Esquemática. A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); B) Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD); C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD). (Ullmann, 1992)

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é essencialmente desprovido de ramificações longas ou curtas. Contudo, uma pequena quantidade de ramificações pode ser incorporada deliberadamente, a fim de que alguma especificação desejada para o produto seja alcançada. A distribuição de peso molecular depende do tipo de catalisador, mas é de largura tipicamente média.

O PEBD e PELBD são sólidos esbranquiçados, translúcidos e razoavelmente flexíveis. Na forma de filmes eles têm um aspecto maleável e são transparentes, com um

ligeiro aspecto leitoso. O PEAD, por outro lado, é um sólido opaco e branco, e que é mais rígido e forma filmes com uma aparência mais turva e enrugada.

Modernos processos de produção de polietileno oferecem a possibilidade de geração de uma faixa versátil de produtos. Processos de alta pressão, por exemplo, podem produzir PELBD além do PEBD e copolímeros de ésteres. Plantas de baixa pressão podem produzir PELBD e PEDMB (Polietileno de Densidade Muito Baixa), além do PEAD (Ullmann, 1992). A Tabela II.1 mostra a aplicabilidade de alguns processos na produção de diferentes tipos de polietileno.

Tabela II.1. Aplicabilidade técnica dos processos de produção de polietileno (Ullmann, 1992)

	Alta pressão	Alta pressão	Fase Gás	Fase Lama	Solução
	Autoclave	Tubular	Leito fluidizado	Autoclave	Autoclave
PEBD	+	+	-	-	-
Copolímeros de EVA	+	0	-	-	-
Copolímero de Acrilato	+	+	-	-	-
PEAD	0	-	+	+	+
APM PEAD	-	-	+	+	-
PEUAPM	-	-	0	+	-
PELBD	+	+	+	0	+
PEDMB	+	+	+	-	+

+ = adequado; 0 = tecnicamente possível com algumas limitações; - = inadequado ou impossível. (EVA – poli (etileno)-co-acetato de vinila; APM PEAD – polietileno de alto peso molecular e alta densidade; PEUAPM – polietileno de ultra-alto peso molecular; PEDMB – polietileno de densidade muito baixa).

A Figura II. 2 representa o consumo mundial de termoplásticos que foi projetado para 2004. Nela é possível se verificar a grande fatia do mercado ocupada pelos polietilenos (PEBD, PELBD e PEAD), que totalizam 35% da produção mundial, enquanto que o polipropileno (PP) ocupa 20,1%, o polietileno tereftalato (PET) ocupa 17,8%, policloreto de vinila (PVC) ocupa 17,5%, o poliestireno (PS) ocupa 7% e o acrilonitrila butadieno estireno (ABS) ocupa 2,6%.

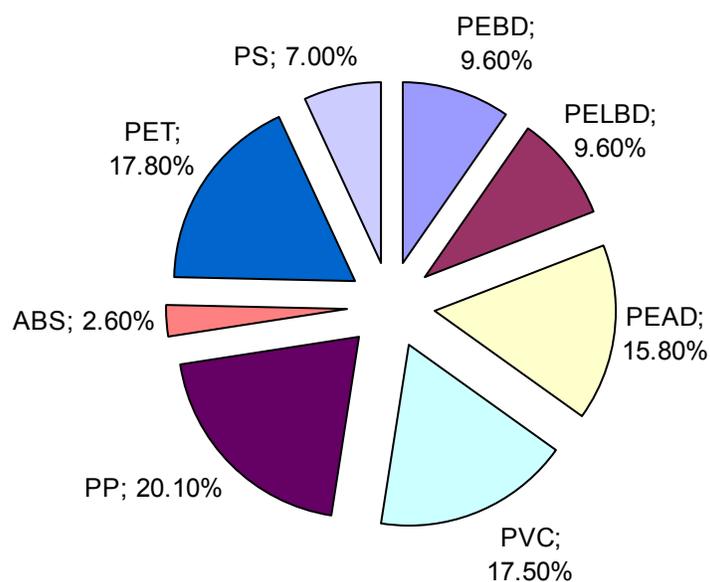


Figura II. 2. Consumo mundial de termoplásticos em 2004 (183 milhões de toneladas).  
(Revista Polímeros 2003)

A distribuição da utilização do PEBD, EVA, PELBD e PEAD por segmento de mercado pode ser visualizada com detalhes nas Figura II. 3 a Figura II. 6, respectivamente.

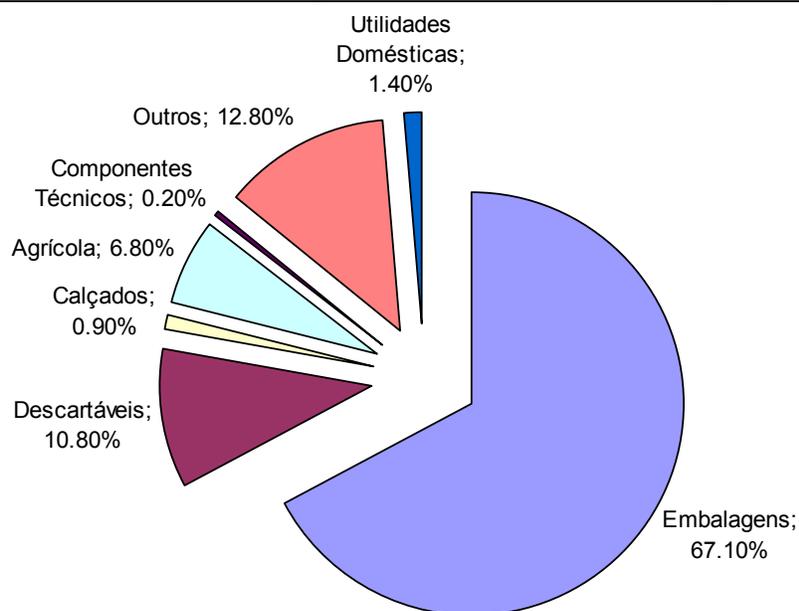


Figura II. 3. Consumo de PEBD por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354)

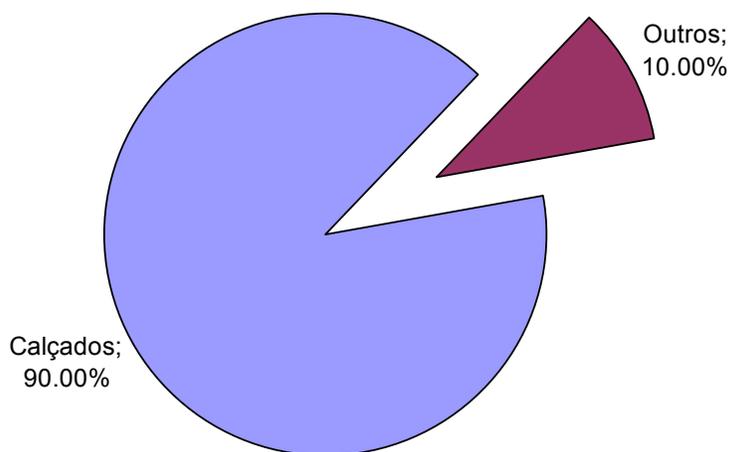


Figura II. 4. Consumo de EVA por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354)

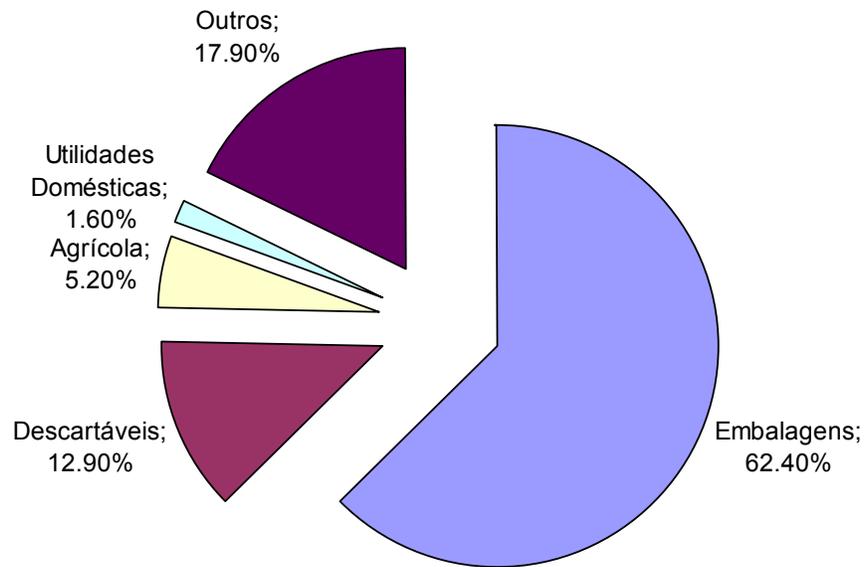


Figura II. 5. Consumo de PELBD por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354)

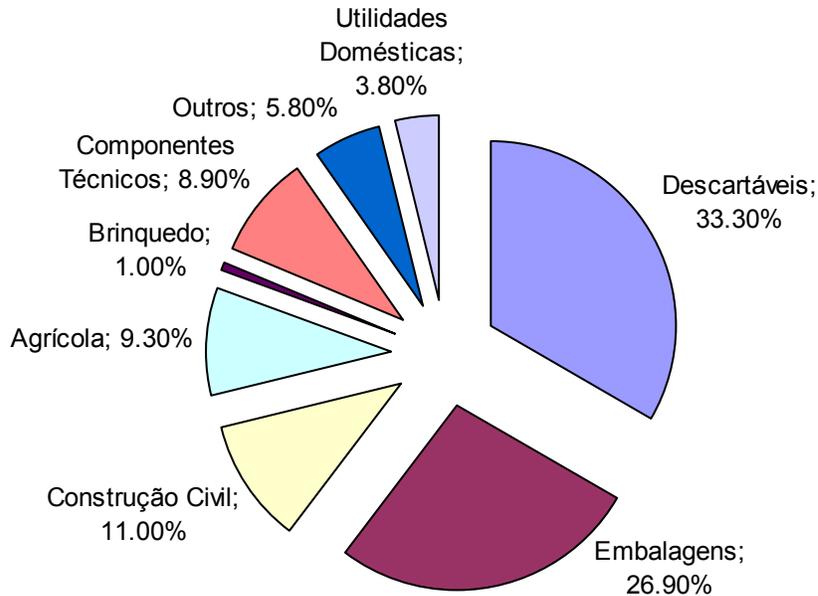


Figura II. 6. Consumo de PEAD por segmento de mercado – 2004. (Fonte: Revista Plástico Moderno nº 354)

De um modo geral os processos de polimerização podem ser classificados, de forma ampla, como homogêneos e heterogêneos. A primeira classe compreende as polimerizações que são realizadas em uma única fase. Em sistemas heterogêneos, ou o polímero é insolúvel na fase rica em monômero (por exemplo: polimerização por precipitação em massa de acrilonitrila) ou a polimerização envolve a presença de meios diferentes (por exemplo: polimerizações com catalisador sólido). Uma forma mais específica de distinguir ou classificar, de acordo com o meio reacional, os processos de polimerização, é apresentada por Kiparissides (1996): (i) Massa (*Bulk*), (ii) solução, (iii) emulsão, (iv) fase gasosa, (v) precipitação, (vi) suspensão, (vii) polimerização com catalisador sólido, (viii) policondensação interfacial, (ix) estado sólido.

### *II.2.1. Polimerização em Massa (Bulk)*

É o método mais simples e direto de polimerização. O processo consiste em aquecer o monômero em um reator, na presença de um iniciador e, em alguns casos, de um composto capaz de controlar o peso molecular do polímero. Na polimerização *bulk* nenhum solvente é adicionado ao reator.

Embora simples, vários problemas ocorrem neste tipo de processo, principalmente devido à alta viscosidade do meio reacional. Conforme a conversão aumenta, o meio reacional se torna mais viscoso, dificultando a movimentação das moléculas dentro do reator, afetando o curso da polimerização.

A polimerização é, em geral, altamente exotérmica, e os polímeros possuem coeficientes de transferência de calor baixos. Como a alta viscosidade limita a transferência de calor por convecção, a remoção do calor gerado pela reação se torna muito difícil, podendo resultar no aumento da temperatura no reator e em casos extremos na perda do reator e do polímero produzido.

Para evitar os problemas citados, a polimerização em massa é geralmente conduzida em baixas temperaturas e com baixas concentrações de iniciadores, de forma a se ter um melhor controle da polimerização; porém, isto implica em tempos de polimerização maiores ou conversões menores.

A polimerização em massa é feita em reatores batelada, semi-batelada, CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) ou tubular.

Este processo tem algumas vantagens: obtenção de polímero com alto grau de pureza, uma vez que somente monômero é alimentado no reator; também pode-se realizar a polimerização em um molde, de forma que o objeto produzido não tenha que ser usinado.

### *II.2.2. Polimerização em Solução*

Nesta polimerização, monômero, iniciador e solvente são adicionados no reator; sendo o solvente escolhido de forma que o monômero possa se dissolver totalmente no solvente.

Tanto o monômero quanto o polímero são solúveis no solvente. Geralmente, o solvente usado no processo em solução é o mesmo usado no processo em lama, porém a uma temperatura maior que a de fusão do polímero. A composição do polímero na solução é limitada pela viscosidade, assim como os produtos que podem ser produzidos. Além disso, os reagentes e o solvente devem ser removidos do polímero. Este processo pode ser classificado como homogêneo, mesmo que o catalisador esteja em outra fase.

As vantagens deste método são: a viscosidade do sistema é menor, reduzindo o problema de limitação difusional no sistema reacional; e a remoção de calor gerado pela reação é mais eficaz, pois o coeficiente de transferência de calor do sistema é maior devido à adição do solvente.

A adição do solvente junto ao monômero gera algumas desvantagens: o uso de grandes quantidades de solventes (tóxicos ou inflamáveis) requer maior cuidado quanto à segurança; etapas adicionais no processo são necessárias para separar o polímero do meio reacional e para recuperar o solvente; nem sempre é possível remover totalmente o solvente contido no polímero e, portanto, este polímero pode não ser indicado para alguns tipos de aplicações (como embalagens de produtos alimentícios); a produtividade diminui por volume de reator.

A polimerização é feita em reatores batelada, semi-batelada, CSTR e tubular.

### *II.2.3. Polimerização em Emulsão*

Nesta polimerização são adicionados no reator monômero, solvente, iniciador e emulsificante, mas, diferentemente da polimerização em solução, o monômero e o polímero são insolúveis (ou muito pouco solúveis) no solvente. Desta forma, haverá a formação de

três fases no interior do reator: fase solvente, fase monômero e fase polímero. O emulsificante é adicionado para estabilizar a fase polímero e a fase monômero, que estarão na forma de pequenas partículas (ou gotas). O solvente mais utilizado para as reações em emulsão é a água. O monômero na dispersão aquosa é convertido por polimerização por radical livre na dispersão estável das partículas do polímero. A fórmula típica de emulsão inclui o meio dispersante (água), monômero(s), iniciador solúvel em água e um agente emulsificante (ácidos com longas cadeias de sais de sódio e potássio). O excesso de surfactante forma micelas, que são conjuntos de moléculas de surfactante. Uma parte muito pequena do monômero pode ser encontrada na solução, alguns são solubilizados pelas micelas, mas muitos ficam nas gotas do monômero. A polimerização não ocorre na gota do monômero, mas no interior das micelas (nucleação micelar) ou na fase contínua (nucleação homogênea), quando o monômero for ligeiramente menos solúvel. Ao final da reação, todo o monômero é consumido e permanecem no reator a fase polimérica e a fase solvente.

As vantagens deste tipo de polimerização são: o solvente não contamina o polímero, a viscosidade da mistura reacional é baixa, a remoção de calor gerado pela reação é mais eficaz (com fácil controle térmico do reator), alta velocidade de polimerização (praticamente se consegue 100% de conversão), o látex final pode ser diretamente usado. Porém, também existem desvantagens: emulsificantes e coagulantes são difíceis de serem removidos ao final da polimerização (resíduo altamente impuro), e o custo da produção é elevado em relação aos sistemas de suspensão. O processo de emulsificação típico inclui copolimerização de estireno e butadieno e polimerização de cloropreno (neopreno em lama). Além disso, acetato e vários monômeros acrílicos são polimerizados na fabricação de tintas látex.

#### *II.2.4. Polimerização em Fase Gasosa*

O monômero está na fase gasosa e o polímero e o catalisador na fase sólida, caracterizando o processo como heterogêneo. Alguns monômeros como o eteno e o propeno se encontram na forma gasosa em pressões até 30 atm. Dessa forma eles podem ser utilizados na fase gasosa em reatores de leito fluidizado.

Monômeros gasosos e catalisador sólido são alimentados no reator e a polimerização ocorre na superfície do catalisador, que irá se transformar numa partícula de

polímero (sólido). Gases inertes podem ser alimentados no reator para controlar a concentração dos reagentes e para auxiliar na remoção do calor gerado pela reação.

As vantagens desse processo são que não há necessidade de solventes, o processo pode ser operado em baixas pressões e a remoção de calor gerado pela reação é feita pelo próprio gás reagente que circula pelo sistema de reação.

### *II.2.5. Polimerização por Precipitação*

Quando o polímero é insolúvel em seu monômero ou na solução do monômero-solvente, uma polimerização que começa em uma fase homogênea torna-se rapidamente heterogênea a medida que o polímero se precipita formando uma segunda fase. Alguns processos de polimerização bem conhecidos, que seguem a cinética de precipitação, incluem a produção de PVC, poliácrlonitrila e os polietilenos de baixa densidade sob determinadas condições de operação. Na polimerização por precipitação, a cinética global é assumida como a soma de reações independentes nas duas fases, a saber: na fase rica em monômero e na fase rica em polímero. Na fase inicial (rica em monômero), uma cinética normal de solução é seguida. Na outra fase formada (rica em polímero), que está inchada com monômero, todas as reações (por exemplo: terminação, propagação) podem tornar-se controladas por difusão (controle difusional).

### *II.2.6. Polimerização em Suspensão*

Na polimerização em suspensão, gotas de monômeros com o iniciador dissolvido são geralmente dispersas em água. Com o processo de polimerização, as gotas são transformadas em partículas viscosas pegajosas polímero-monômero que finalmente se tornam partículas poliméricas esféricas rígidas de tamanho entre 50 – 500 $\mu\text{m}$ . A concentração de polímeros é tipicamente de 30 – 50% na suspensão final convertida. A viscosidade da suspensão é determinada pela dispersão média e, por isso, fica essencialmente constante durante a reação. Assim, o controle da temperatura não é difícil. Para manter a dispersão do monômero/partículas de polímeros juntas, agentes de estabilização de superfícies são adicionados na dispersão e é aplicada agitação adequada. O controle da distribuição do tamanho da partícula é, em geral, um assunto complexo e,

portanto, o gargalo do processo. A polimerização em suspensão é usada em grande escala para a fabricação de PVC e para resinas específicas de poliestireno.

### *II.2.7. Polimerização com Catalisador Sólido*

O PEAD, o PELBD e o polipropileno isotático são produzidos em reatores de baixa pressão na presença de catalisador Ziegler-Natta. Embora alguns catalisadores sejam usados na forma líquida, muitos são heterogêneos, catalisadores sólidos, que podem ser suportados ou não suportados. O monômero em contato com o catalisador pode ser gasoso (o processo em fase gasosa), um líquido puro (o processo em solução líquida) ou dissolvido em diluente (processo em lama). Em todos os casos, fraturas porosas do catalisador e fragmentos do catalisador estão dispersos no polímero e se tornam o local da polimerização.

No processo em lama, o monômero é solúvel no diluente, ao contrário do polímero, significando que a temperatura de operação é menor do que a temperatura de fusão do polímero, já que ele geralmente é solúvel no solvente acima deste ponto. Com base na solubilidade do polímero, este processo é heterogêneo, e o catalisador pode ser solúvel, coloidal ou heterogêneo.

### *II.2.8. Policondensação Interfacial*

Este tipo de processo requer duas fases. A polimerização é realizada tipicamente na interface, entre as duas fases líquidas imiscíveis, e segue um mecanismo de polimerização de crescimento por etapa (*step-growth*). A velocidade da polimerização é bastante rápida e, ao contrário da polimerização por etapa usual, é usualmente produzido um polímero com alto peso molecular à temperatura ambiente. Observe-se que a velocidade da polimerização é controlada pelas velocidades de difusão dos monômeros através da interface de polimerização.

### *II.2.9. Polimerização no Estado Sólido*

A polimerização no estado sólido pode produzir polímeros com cristais simples, e, em alguns casos, cristais de alta qualidade ótica. A reação de propagação é controlada pela estrutura do cristal e pela simetria do monômero. Assim, em alguns casos, a reação de

propagação pode direcionar a uma transformação cristal-cristal. Muitos polímeros novos com perfeita estereoregularidade, incluindo polidiacetilenos, 1,4-polibutadieno cristalino, polímeros vinílicos (em camadas direcionadas ultrafinas) e vários polímeros óticamente ativos na organização cristalina têm sido produzidos por polimerização de estado sólido. Um polímero bastante difundido comercialmente produzido neste meio reacional é o polietileno-tereftalato (PET), que é considerado o mais importante poliéster comercial.

### **II.3. Descrição Sucinta da Planta PEL**

Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) é um material plástico bastante difundido, sintetizado comercialmente em temperaturas relativamente altas (200-300 °C) e pressões moderadas (100-300 bar), através da polimerização em solução (Ullmann, 1992). Na fabricação comercial de PELBD, em solução, uma alfa-olefina maior, geralmente 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, é usada como comonômero. O reator é alimentado com uma mistura de monômero (etileno), comonômero, catalisador (na verdade uma mistura de catalisadores), co-catalisador (na verdade também uma mistura de co-catalisadores) e hidrogênio, no solvente (ciclohexano). Além do PELBD, a planta PEL é capaz de produzir PEAD (Polietileno de Alta Densidade) e PEMD (Polietileno de Média Densidade), a depender da quantidade e tipo de comonômero (1-buteno e 1-octeno) adicionado no reator. Um fluxograma simplificado do processo é mostrado esquematicamente na Figura II. 7.

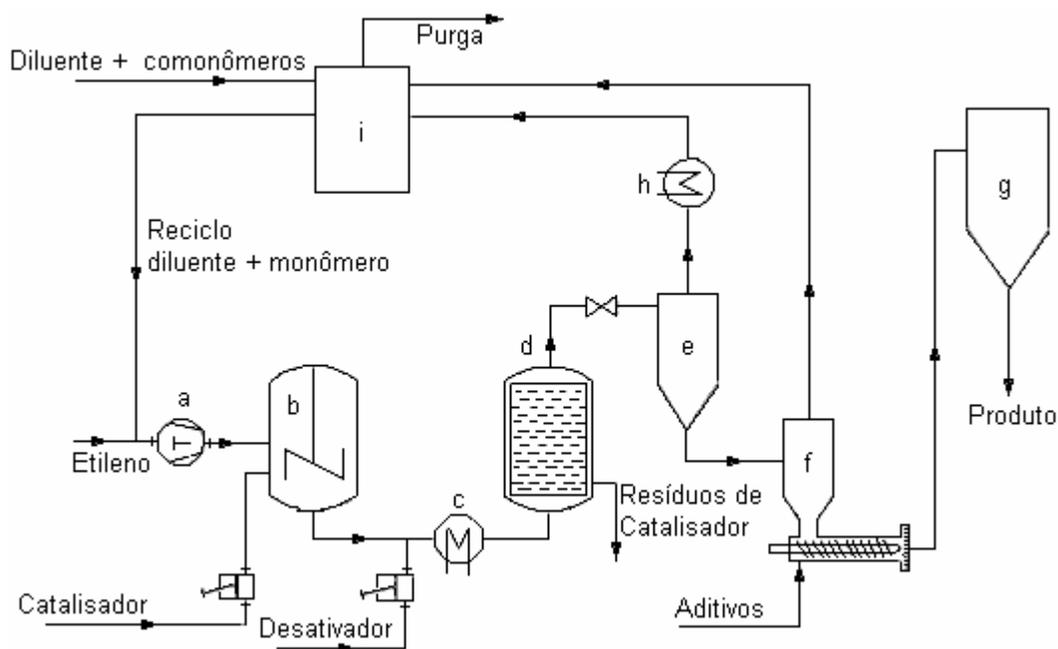


Figura II. 7. Fluxograma esquemático da Planta PEL. Polimerização em Solução. a) Bomba de alimentação do reator; b) Reator; c) Pré-aquecedor; d) Adsorvedor do catalisador; e) Separador de pressão intermediária (IPS, *Intermediate Pressure Separator*); f) Separador de baixa pressão (LPS, *Low Pressure Separator*); g) Silo; h) Trocador de calor (resfriador); i) Unidade de purificação de monômero. (Ullmann, 1992)

O etileno e o comonômero são inicialmente purificados, e antes de serem enviados para os reatores, são absorvidos em ciclohexano, pressurizados e condicionados termicamente para as condições de reação.

Na seção de reação, uma solução catalítica é injetada para propiciar a polimerização do eteno e do comonômero. No processo existem três reatores onde o monômero e o comonômero são combinados para produzir polietileno. As condições de operação do sistema são ajustadas para cada tipo de polímero, a depender das propriedades desejadas: densidade, índice de fluidez (MI, *Melt Index*) e distribuição do peso molecular. Cada passagem no processo resulta em cerca de 95% de conversão do eteno em polietileno. Na saída do reator é introduzido um desativador do catalisador, de forma a assegurar o término da reação de polimerização. (Ullmann, 1992)

Na combinação destes três reatores em variadas configurações (série ou paralelo), é possível alterar a distribuição do peso molecular de estreita a larga. A reação de

polimerização é altamente exotérmica. Todos os módulos de reação operam adiabaticamente e, portanto, existe um incremento substancial de temperatura na mistura reacional ao longo do sistema de reação. O calor de reação fornece a maior parte do calor necessário para favorecer a separação de fases (seção de separação). Algumas resinas, entretanto, necessitam de uma carga térmica adicional, que é suprida pelo pré-aquecedor.

A solução polimérica proveniente da seção de reação é aquecida no pré-aquecedor, com a finalidade de absorver o calor necessário para a separação de fases (*flash*). Daí segue para os adsorvedores onde o catalisador é removido e finalmente vai para os separadores onde o ciclohexano, o eteno e o comonômero não reagidos são separados do polímero no Separador de Pressão Intermediária (IPS, *Intermediate Pressure Separator*). Para que a remoção do catalisador seja feita, ele deve ser previamente desativado. Saindo do IPS, o polímero, ainda contaminado pelo solvente, é encaminhado para o Separador de Baixa Pressão (LPS, *Low Pressure Separator*), como será mostrado em maiores detalhes a seguir.

A Figura II. 8 apresenta os equipamentos onde se realiza a separação.

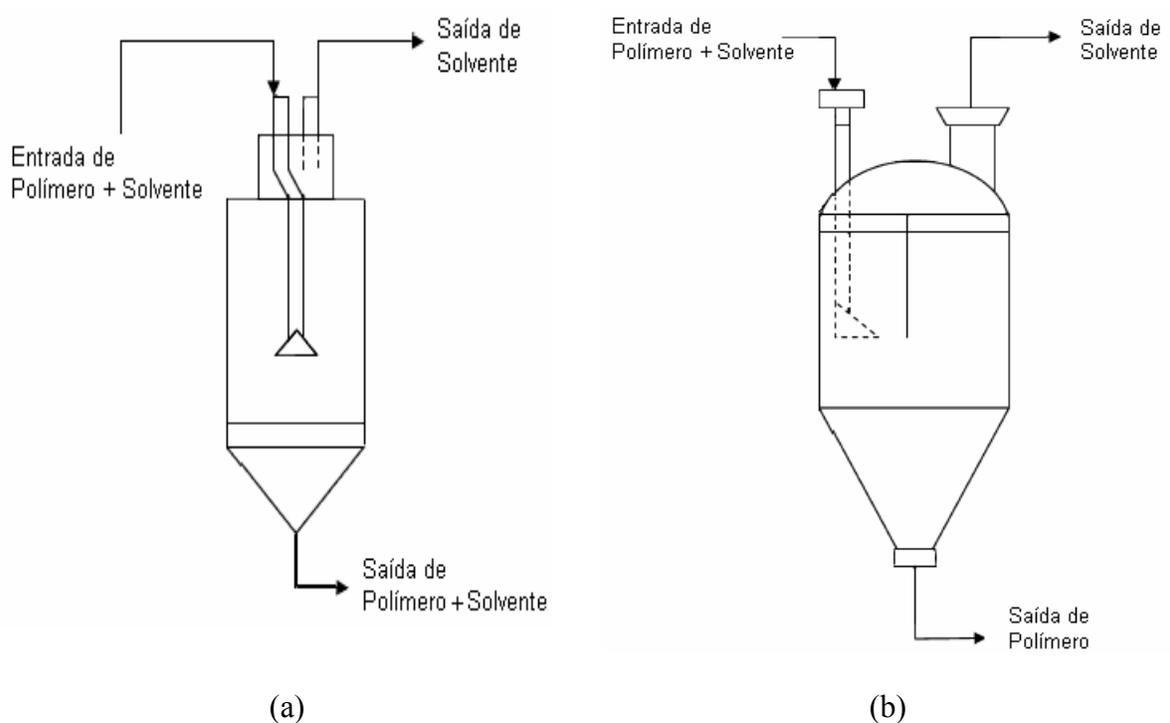


Figura II. 8. Vasos de separação ((a) IPS, *Intermediate Pressure Separator* e (b) LPS, *Low Pressure Separator*).

No primeiro estágio, no IPS, a pressão do sistema é reduzida para valores em torno de 30 kgf/cm<sup>2</sup> (Cheluguet et al. 2002). Nesta etapa, a maioria do ciclohexano (e 1-octeno quando presente) vaporiza, saindo na corrente gasosa, de topo, do IPS (Figura II. 8a). A solução que sai no fundo contém aproximadamente de 40 a 60% de polietileno e ciclohexano, em massa.

Se a pressão for elevada, a quantidade de solvente na fase líquida aumenta, diminuindo o fluxo de topo para a área de reciclo, e aumentando a vazão de alimentação para o separador de baixa pressão (Figura II. 8b). Ocorre, também, um aumento da densidade da fase vapor e uma maior quantidade de cera (polímero com baixo peso molecular) sai pelo topo. Se a pressão for reduzida, uma maior quantidade de vapor quente sai pelo topo e alimenta a área de reciclo, reduzindo as necessidades de aquecimento, tendo em vista o acréscimo do conteúdo energético da corrente.

A existência de duas fases líquidas dificulta o controle de nível, possibilitando o arraste de polímero para a área de reciclo ou o escape de vapor para o Separador de Baixa Pressão (LPS, *Low Pressure Separator*) (Figura II. 8b), com efeitos negativos sobre a estabilidade e a continuidade operacional. Cabe salientar que o medidor mede o nível por diferença de densidade das fases líquidas e gás. Quando da existência de mais de uma fase líquida em contato com a fase vapor, o instrumento tem dificuldade de identificar o nível de líquido total, já que passam a existir três diferentes densidades.

O LPS é formado por dois estágios, separados entre si por um prato perfurado, cuja função é proporcionar a deposição de resina no primeiro estágio. A solução polimérica proveniente do fundo do IPS, após sofrer redução de pressão, alimenta o 1º estágio do LPS, e solvente e componentes mais leves que vaporizaram saem pelo topo. O polímero em estado pastoso sai pelo fundo.

O polímero que é acumulado no fundo do vaso alimenta a extrusora, onde é extrudado e granulado (“pelletizado”).

#### **II.4. Definição dos Problemas de Equilíbrio de Fases na Planta PEL**

O diagrama de fases para o sistema polietileno/ciclohexano é mostrado na Figura II. 9. Este diagrama representa a pressão do sistema *versus* temperatura engloba as regiões de

operação da síntese de PEL, desde o reator até o Separador de Baixa Pressão (LPS). O diagrama pode ser dividido em 5 zonas. Na Zona 1, abaixo de 100 °C e acima da curva de pressão de vapor, existem duas fases: polímero sólido + solvente líquido. Desta forma, o meio reacional seria constituído por duas fases (1 rica em polímero e 1 rica em solvente), o que desfavorece a troca térmica do reator, contribuindo com a formação de pontos quentes e dificultando o controle de temperatura. O processo nunca deve ser operado nesta região. Na Zona 2, abaixo de 100 °C e abaixo da curva de pressão de vapor, as duas fases são: polímero sólido e solvente gasoso. Em torno de 100 °C, o polímero se torna pegajoso. Acima de 100 °C e acima da curva de pressão de vapor, há uma única fase contendo polímero dissolvido em solvente (Zona 3). Abaixo da curva de pressão de vapor (A), existe uma região de duas fases, sendo uma fase líquida rica em polímero e uma fase gás rica em solvente (Zona 4). A linha de separação (B), que é determinada experimentalmente, define a pressão e a temperatura nas quais a solução polimérica com uma única fase irá mudar para duas fases. A temperaturas abaixo da temperatura crítica,  $T_c$ , existe a Zona 5, que consiste em duas fases, uma fase líquida rica em solvente e uma fase líquida rica em polímero. Esta zona deve ser evitada no processo, pois ela cria dificuldades na medição de nível. Acima da temperatura crítica, o gás rico em solvente e a fase líquida rica em polímero se tornam uma única fase.

Na Planta PEL a reação deve ser conduzida em apenas uma fase e os vasos separadores devem ser operados na região de formação de duas fases, uma fase vapor e outra líquida.

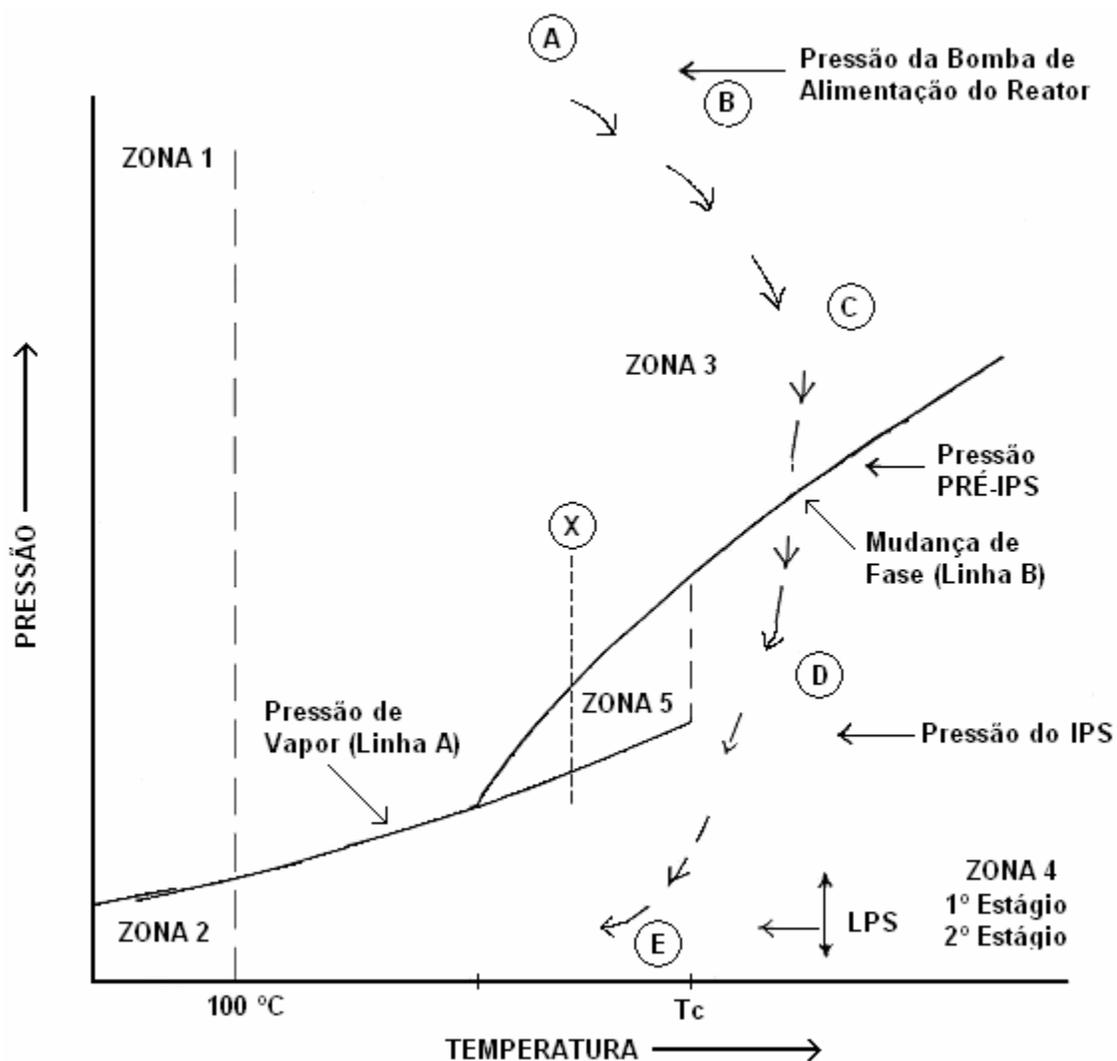


Figura II. 9. Diagrama de Fases. (adaptado de DuPont 1989)

Para entender melhor o sistema, considere uma mistura de solvente e polímero a uma dada temperatura e uma dada pressão, representadas pelo X na Figura II. 9. Com a redução da pressão, nenhuma mudança ocorre até a linha B ser alcançada, e a solução se torna turva. A densidade do solvente diminui até o ponto onde o solvente não é capaz de dissolver o polímero. Quando a pressão é mais uma vez reduzida, o solvente na fase líquida evapora para a fase vapor, abaixo da linha de pressão de vapor (A). Se o processo é repetido para o lado esquerdo ou direito da Zona 5 triangular, a solução em fase única se separa em um sistema com duas fases, de forma abrupta.

Após o adsorvedor a pressão é reduzida no IPS, que opera na área D do lado direito da Zona 5 (triangular). O LPS opera na área E, em pressões próximas à pressão

atmosférica. Para evitar a Zona 5, a pressão no IPS não deve ser muito alta. Alta pressão no IPS resulta em um sistema de única fase e dissolve mais cera na fase de topo. A 900 psia no IPS, mais de 1% de polímero dissolvido na corrente de topo pode ser arrastado, causando graves problemas na área de destilação.

No IPS, quando operado a uma pressão reduzida, a densidade da solução polimérica decresce, o polímero precipita e o separador apresenta duas fases. De forma semelhante, se a temperatura aumenta, a densidade decresce e o polímero precipita. Outro parâmetro que afeta a densidade é o teor de 1-buteno ou etileno. A pressão da solução polimérica deve ser ajustada de acordo com o teor de 1-buteno e eteno na solução, para evitar que se formem duas fases antes, ou três fases, no IPS. A pressão da solução polimérica no vaso separador deve ser mantida em um valor tal que ocorra somente a formação de duas fases neste equipamento.

Considera-se que a concentração do polímero na fase gasosa pode ser desprezada. Assim, quanto melhor for a descrição do equilíbrio de fases fornecida pela equação de estado, melhor será o desempenho do modelo global.

## **II.5. Descrição Sucinta da Planta PEBD**

Detalhes relativos a descrição do processo de produção de PEBD contidos nesta seção foram encontrados no trabalho de Folie e Radosz, 1995.

O PEBD é um dos materiais plásticos mais difundidos, sintetizados comercialmente a temperaturas relativamente altas (180-300 °C) e a pressões muito altas (1000-3000 bar), por polimerização em massa via radical livre, em etileno supercrítico. Um processo a alta pressão inclui três unidades básicas: 1) a unidade de compressão, 2) o reator, e 3) o sistema de separação do produto (Marano Jr, 1976).

A polimerização é realizada em reatores agitados tipo autoclave, com único estágio ou múltiplos estágios, ou em reatores tubulares. Um fluxograma simplificado da produção de Polietileno a Alta Pressão (HPPE, *High Pressure PolyEthylene*) é mostrado na Figura II. 10.

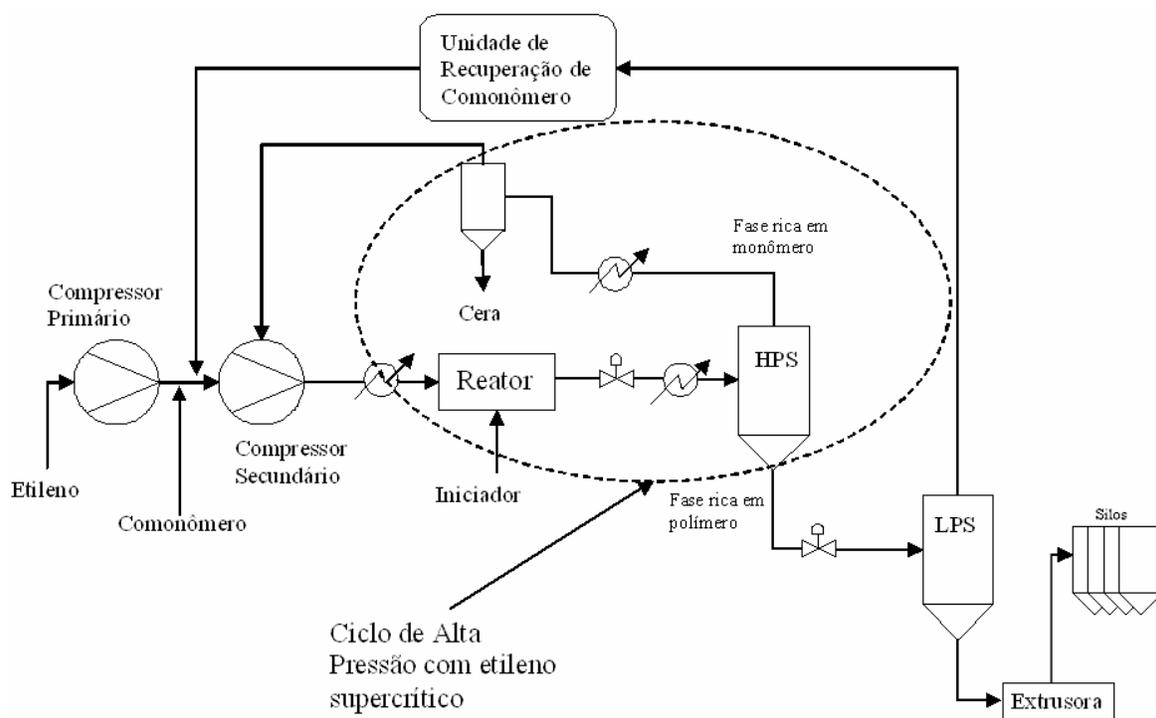


Figura II. 10. Fluxograma do Processo de Produção de Polietileno a Alta Pressão (HPPE).  
Planta PEBD (Folie e Radosz, 1995).

Um reator tubular de PEBD é constituído de uma tubulação metálica em espiral com uma grande razão comprimento/diâmetro. O comprimento total desse reator está entre 500 e 1500 metros, enquanto seu diâmetro interno não excede 60 milímetros. O calor da reação é removido através das paredes do reator por um fluido refrigerante que passa pela jaqueta. Apenas cerca de metade do calor de reação é normalmente removido através das paredes do reator. Isto resulta na operação não-isotérmica do reator. Em relação ao calor necessário para o processo, o reator deve ser dividido em zonas, incluindo a zona de pré-aquecimento, a zona de reação e a zona de resfriamento. A conversão por passe, esperada com esta tecnologia, varia entre 20 e 35%. O polímero produzido nestes reatores podem ter uma densidade variando entre 0,915 e 0,93 g/cm<sup>3</sup> e o índice de fluidez varia na faixa de 0,1 a 150 g/10 min. Um diagrama esquemático de um reator de PEBD tubular é mostrado na Figura II. 11. Um reator comercial pode ser constituído de 3-5 zonas de reação e muitas zonas de resfriamento, e usualmente inclui vários pontos de alimentação de monômero, iniciador e agentes de transferência de cadeia. A temperatura e a vazão de cada corrente fria que entra no reator, seja na zona de reação seja na zona de resfriamento, são usadas para

controlar a temperatura do reator. Eteno, iniciador de radical livre e solvente são injetados na entrada do reator, enquanto o agente de transferência de cadeia, e quantidades adicionais de eteno e iniciador, podem ser adicionadas ao longo do comprimento do reator.

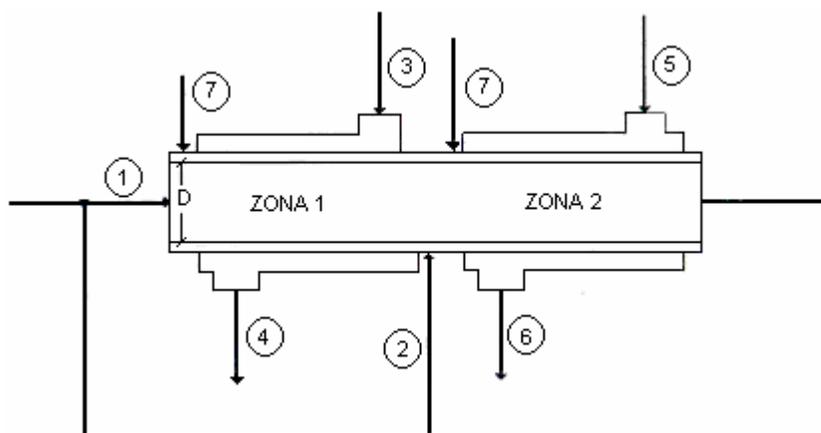


Figura II. 11. Representação Esquemática de um Reator Tubular com Duas Zonas: (1) Alimentação do Reator, (2) Corrente de Resfriamento (*quenching*), (3) e (5) Entradas do Fluido Refrigerante, (4) e (6) Saídas do Fluido Refrigerante, e (7) Alimentação de Iniciador. (Kiparissides *et al.* 1993)

Reatores tipo autoclave geralmente são constituídos por vasos agitados que operam sob condições de temperatura e pressão controladas. Esses reatores são usualmente longos vasos, com uma razão comprimento/diâmetro tão grande quanto 20/1. Em alguns casos, eles são bem agitados, com um alto grau de imposição de direcionamento de fluxo, dependendo do produto a ser produzido. O reator pode ser dividido em múltiplas zonas de reação, o que o caracteriza como um reator multi-zona. Condições de reação (temperatura, pressão, concentração de iniciador, etc.) podem ser ajustadas separadamente, em cada zona, para fornecer polímeros com uma ampla faixa de peso molecular (Marano Jr, 1976). Um diagrama esquemático de um reator autoclave típico é mostrado na Figura II. 12.

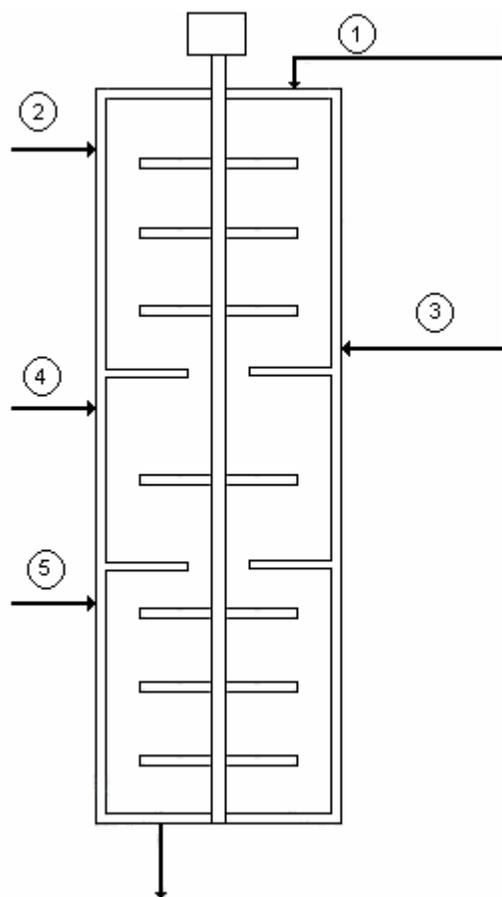


Figura II. 12. Representação Esquemática de um Reator Autoclave com Três Zonas: (1) Alimentação do Reator, (3) Corrente de Resfriamento (*quenching*), e (2), (4) e (5) Alimentação de Iniciador. (Kiparissides *et al.*, 1993)

O etileno fresco, após a compressão preliminar, é combinado com o etileno recirculado e, opcionalmente, com um comonômero. Esta corrente é pressurizada à pressão desejada para o reator em um segundo estágio de compressão. A polimerização dos monômeros é iniciada por adição de iniciadores de radical livre (por exemplo, peróxidos orgânicos). O controle da temperatura é feito através da manipulação da vazão de iniciador. O peso molecular do polímero ( $M_w$ ) é controlado por ajuste da temperatura e da pressão do reator e, opcionalmente, por adição de agentes terminadores de cadeia. Neste tipo de processo, o etileno age tanto como reagente quanto como solvente, e como o tempo de residência do reator é pequeno (30-90 s), a conversão de monômero é relativamente baixa, entre 10 e 20%. Além disso, neste processo, a reação de polimerização pode ser conduzida em 1 ou 2 fases reacionais, a depender das características do produto que se deseja obter.

A descarga do reator é despressurizada através de uma válvula redutora de pressão para 150-250 bar para permitir a separação do produto do etileno não reagido no separador de alta pressão (HPS, *High Pressure Separator*).

O polímero fundido e o gás não reagido que saem da seção de reação são separados na seção de separação. Primeiro, o gás não reagido é separado por força gravitacional no HPS. O polímero vai para o fundo do vaso e o gás sai pelo topo, sendo que uma grande quantidade de gás é arrastada junto com o polímero para o fundo do separador. O gás não reagido que sai pelo topo do vaso é resfriado e, após as ceras (oligômeros) serem removidas, é reciclado para a sucção do compressor secundário, onde é novamente comprimido para a seção de reação.

A corrente de fundo, rica em polímero (fundo do HPS), é encaminhada para uma segunda etapa de separação, dessa vez a pressões próximas à pressão atmosférica, num separador de baixa pressão (LPS, *Low Pressure Separator*). O topo do LPS é enviado à sucção do compressor primário, de baixa pressão e é recirculado para o reator, onde o etileno residual e comonômeros dissolvidos no polímero fundido podem ser opcionalmente retirados (*stripped*) em condições abaixo do vácuo, em uma extrusora de desvolatização. Finalmente, o extrudado é granulado (“pelletizado”) sob água, e as partículas são secas e estocadas em silos que são continuamente purgados com ar.

## **II.6. Definição dos Problemas de Equilíbrio de Fases na Planta PEBD**

Diversos aspectos termodinâmicos podem ser investigados na planta de PEBD. O estado da mistura reacional (1 ou 2 fases) é o que define a cinética de polimerização e, portanto, a estrutura do polímero e suas propriedades de uso final (Chan *et al.*, 1993; Ohshima e Tanigaki, 2000). Num reator autoclave agitado, a reação de polimerização exotérmica é usualmente conduzida em uma única fase, para facilitar a remoção do calor de reação, e, dessa forma, assegurar o controle da temperatura adequada para a reação, além de prevenir a formação de materiais com ligações cruzadas (*cross-linked*). Além disso, a presença de uma fase rica em polímero (mais viscosa) aumenta a probabilidade de formar pontos quentes no reator, e culminar na iniciação da reação de decomposição explosiva. Como implicação principal da separação de fases, microgéis (“*micropellets*”) são formados, afetando a qualidade de produto gerado. Nesta região de alta viscosidade torna-se difícil o

controle difusional, resultando num rápido aumento da razão da constante da taxa de propagação ( $k_p$ ) em relação à constante da taxa de terminação ( $k_t$ ), resultando num aumento do peso molecular ( $M_w$ ) e da conversão do polímero, que combinado com a alta exotermicidade da reação de polimerização pode eventualmente conduzir, localmente, a reações de *cross-linking*, gerando minúsculos géis visíveis no filme (produto feito a partir do PEBD), causando sujeira no reator e, nos casos mais extremos, conduzindo à reação de decomposição do etileno.

A despeito do exposto acima, em alguns casos é interessante se conduzir a polimerização na região de duas fases, separação esta provocada tipicamente em reatores autoclave, através da diminuição da pressão ou por adição de um inerte, como  $N_2$ , na mistura reacional. O PEBD produzido em sistemas com duas fases apresenta propriedades de filme superiores, devido à estreita DPM (Distribuição de Peso Molecular) e menor quantidade de ramificações de cadeia longa (RCL) (Bogdanovic e Srdanovic, 1986). Entretanto, a polimerização de eteno num sistema de duas fases requer um maior consumo de iniciador (Constantin e Machon, 1978). Uma vez que a entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ) diminui com o decorrer da polimerização, a mistura supercrítica tem a tendência de se dividir em duas fases.

Um exemplo de uma transição de fase indesejável, em reatores tubulares a alta pressão, é a precipitação do polímero provocado pelo resfriamento da mistura reacional (devido à transferência de calor pelas paredes do reator), que antecipa a deposição de um filme de polímero nas paredes internas do reator. Portanto, é crucial conhecer a temperatura, a pressão e a composição da mistura correspondente ao ponto de separação das fases (*cloud point*).

No sistema de separação do polímero do monômero não reagido, podem ser verificados diferentes tipos de transição de fases, que podem incluir equilíbrio líquido-líquido (ELL), equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio sólido-vapor (ESV) e equilíbrio sólido-líquido (ESL).

Pode ser verificado, por exemplo, ELL no HPS, caso uma das fases (fase rica em solvente) seja supercrítica, ELV no LPS e na extrusora, e ESV nos silos (Folie e Radosz, 1995). Os polímeros produzidos neste processo são sempre polidispersos, possuindo uma larga distribuição de peso molecular (DPM bem maior do que 1) e contêm uma fração de

moléculas com baixo peso molecular ( $M_w$ ) (conhecidas como “ceras”), que pode ser altamente solúvel na fase rica em monômero, no HPS. Isto conduz a alterações da eficiência dos trocadores de calor do sistema de reciclo de alta pressão. Assim, alguns processos incluem uma ou mais etapas adicionais de separação de fases: sólido-líquido (SL) ou LL, no sistema de reciclo para remover as ceras da corrente de recirculação de monômero. Na realidade, enfrenta-se um problema de otimização difícil, uma vez que a pressão no HPS deveria ser alta o bastante para reduzir o custo da recompressão de etileno, e, ao mesmo tempo, baixa o suficiente para reduzir a solubilidade de cera na fase rica em monômero e a solubilidade de monômero na fase rica em polímero.

## II.7. Comentários

Os polietilenos são os plásticos mais consumidos mundialmente, sendo aplicados em diversos setores: embalagens, descartáveis, agrícolas, utilidades domésticas, e outros.

Foi apresentada uma breve revisão sobre diferentes processos de polimerização.

Os processos de polimerização em solução (Planta PEL), onde são produzidos PELBD, PEMB e PEAD, e o processo de polimerização a alta pressão (Planta PEBD), onde são produzidos PEBD e EVA foram apresentados em maiores detalhes.

Para ambos os processos foram levantados os aspectos termodinâmicos relevantes para este trabalho.

O conhecimento do comportamento do equilíbrio de fases, seja no reator ou nos vasos separadores, são importantes para o controle de qualidade dos produtos e para a otimização de processos. Verificados esses aspectos, serão feitas análises em diferentes etapas desses processos de produção de polietileno, através de uma abordagem termodinâmica, utilizando equação de estado.

## **Capítulo III – Comportamento de Fases em Sistemas Poliméricos a Altas Pressões.**

### III.1. Introdução

Antes da aplicação da equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada), selecionada para modelar os equipamentos das plantas de PEL (Polietileno Linear) e de PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), é conveniente apresentar de forma breve alguns conceitos e nomenclaturas básicos para o entendimento do equilíbrio de fases em sistemas poliméricos.

Assim sendo, este capítulo foi dedicado a apresentar esses conceitos básicos para compreensão do assunto. Nele, a seção III.2 foi destinada à apresentação de algumas das formas possíveis para os diagramas de fases, a depender dos componentes que constituem o sistema, bem como alguns aspectos relacionados às curvas de pontos críticos. Um complemento dessa seção é feito na seção III.3, onde é apresentada a base matemática das curvas de pontos críticos. A seção III.4 é reservada para a apresentação dos tipos de transição de fases, enquanto a seção III.5 se destina à apresentação de efeitos da solubilidade do polímero em solvente. Este capítulo se encerra na seção III.6, com a apresentação de conceitos importantes, como os relacionados às curvas de coexistência, bem como outros aspectos que dizem respeito ao comportamento de fases de sistemas poliméricos.

### III.2. Diagramas de Fases Genéricos

O comportamento de fases em soluções poliméricas depende fortemente das interações energéticas e da diferença de tamanho entre as moléculas de polímero e de solvente. É importante notar que ambos os efeitos sempre estão presentes, e que o diagrama de fases resultante é função de qual efeito é predominante a uma determinada temperatura, pressão e composição da solução. Geralmente, em temperaturas próximas ao ponto crítico do solvente, a solução polimérica irá separar como resultado da maior expansividade do solvente, quando comparada com aquela do polímero (comumente chamado de efeito de volume livre). Este tipo de transição de fase é conhecido como *Lower Critical Solution Temperature* (LCST, Temperatura Consoluta Inferior) e é caracterizado pelo aumento da pressão de transição com o aumento da temperatura, isto é,  $(\partial P/\partial T)_x > 0$ . Estas transições podem ser atribuídas ao fato de que as diferenças entre o volume livre do polímero e do

solvente são diminuídas com o aumento de pressão, fazendo com que os mesmos tornem-se mais “compatíveis”. Para temperaturas baixas (o que é relativo, em função do solvente que está sendo utilizado), as diferenças entre as interações energéticas do polímero e do solvente resultam em uma solubilidade limitada. Este tipo de transição é conhecido como *Upper Critical Solution Temperature* (UCST, Temperatura Consoluta Superior), e é caracterizado pela diminuição da pressão de transição com o aumento da temperatura, isto é,  $(\partial P/\partial T)_x < 0$  (Kontogeorgis *et al.*, 1995; Mawson *et al.*, 1995).

Apesar de misturas polímero-solvente serem sistemas multicomponentes, em função da polidispersão do polímero, o comportamento de fases destes sistemas pode ser relacionado a aqueles de misturas binárias verdadeiras, onde os componentes diferem em tamanho, estrutura e polaridade. Projeções P-T (Pressão *versus* Temperatura) de diagramas de fase genéricos P-T-x (Pressão *versus* Temperatura *versus* Composição) para misturas binárias contendo polímero podem ser visualizados na Figura III.1 (Folie e Radosz, 1995).

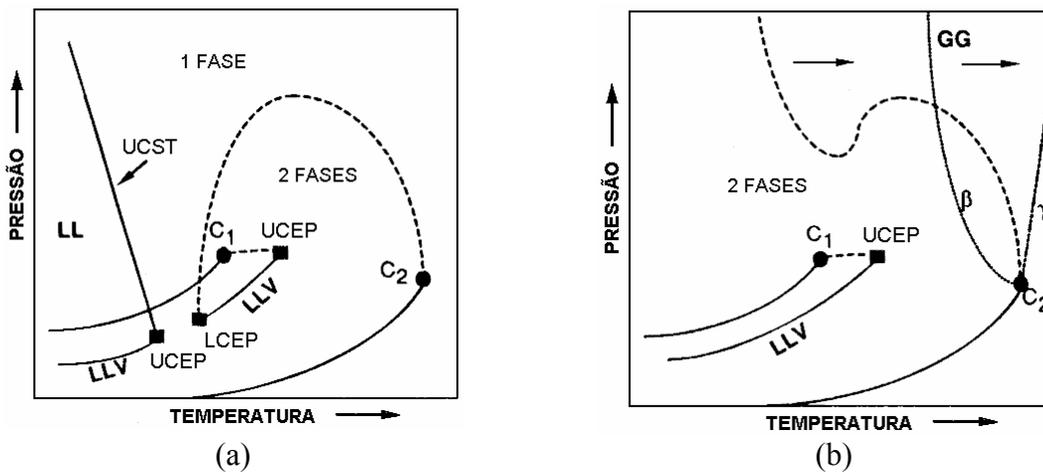


Figura III.1. Projeções P-T de Diagramas de Fase Genéricos P-T-x em Misturas Binárias.

As linhas Tracejadas Representam lugar de Pontos Críticos da Mistura (Folie e Radosz, 1995).

Em geral, sistemas poliméricos apresentam diagramas similares aos apresentados na Figura III.1, com exceção de que a curva de pressão de vapor do polímero normalmente não é mostrada, uma vez que são muito baixas, além do fato do polímero se decompor antes que a sua temperatura crítica seja atingida. Desta forma, o ponto C<sub>2</sub>, apresentado na Figura III.1, não existe para sistemas poliméricos. Na Figura III.1a, a linha de pontos críticos é

descontínua e representada por duas curvas separadas: uma conecta o *Lower Critical End Point* (LCEP, Ponto Crítico Inferior) ao ponto crítico do componente pesado ( $C_2$ ), enquanto a outra conecta o *Upper Critical End Point* (UCEP, Ponto Crítico Superior) ao ponto crítico do componente mais leve ( $C_1$ ). A Figura III.1b é típica de misturas binárias com altíssimo grau de assimetria. Neste caso a linha LLV (Líquido-Líquido-Vapor) intercepta o local crítico somente no UCEP. A outra parte do lugar crítico começa em  $C_2$  e aumenta com a pressão, sem nunca encontrar a linha LLV ou  $C_1$ .

Um exemplo qualitativo de uma projeção P-T (composição de polímero constante) de um diagrama de fases típico de uma mistura polímero (monodisperso e amorfo)/solvente é apresentado na Figura III.2. Esta figura é a ampliação da Figura III.1a, focalizada na área indicada.

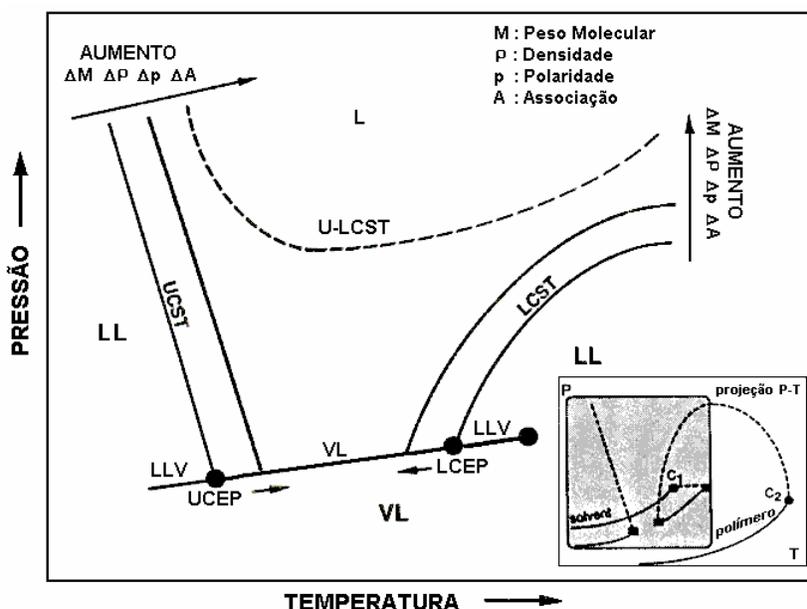


Figura III.2. Vista Ampliada de uma Projeção P-T de um Diagrama de Fases Comumente Encontrado em Sistemas Poliméricos (Folie e Radosz, 1995).

As curvas de imiscibilidade líquido-líquido apresentadas na Figura III.2 não são pontos críticos, mas são denominadas LCST e UCST porque elas correspondem aos limites LCST e UCST numa projeção T-x. Na projeção P-T, estes limites interceptam a curva de equilíbrio líquido-vapor, respectivamente no LCEP e no UCEP. Na Figura III.2 são também ilustradas duas linhas trifásicas (LLV): uma em temperaturas abaixo do UCEP e outra em temperaturas acima do LCEP. Geralmente, a curva LV é muito próxima, mas não

idêntica, à curva de pressão de vapor do solvente. Para misturas que contêm polímeros polidispersos, a curva LLV não é uma curva única, mas uma faixa. À medida que o grau de assimetria molecular entre o polímero e o solvente é aumentado, as curvas LCST e UCST aproximam-se uma da outra e, eventualmente, formam uma única curva com um ponto de mínimo. Esta curva é denominada U-LCST. Neste caso, existe somente uma curva de LLV, que se estende até próximo ao ponto crítico do solvente.

Além de projeções P-T, que permitem determinar o número de fases presentes no sistema a pressão, temperatura e composição da mistura fixas, freqüentemente são necessárias projeções P-x e/ou T-x. A Figura III.3 apresenta estes cortes em um diagrama de fases P-T-x para uma mistura de polímero (monodisperso e amorfo)/solvente que apresenta uma curva crítica U-LCST.

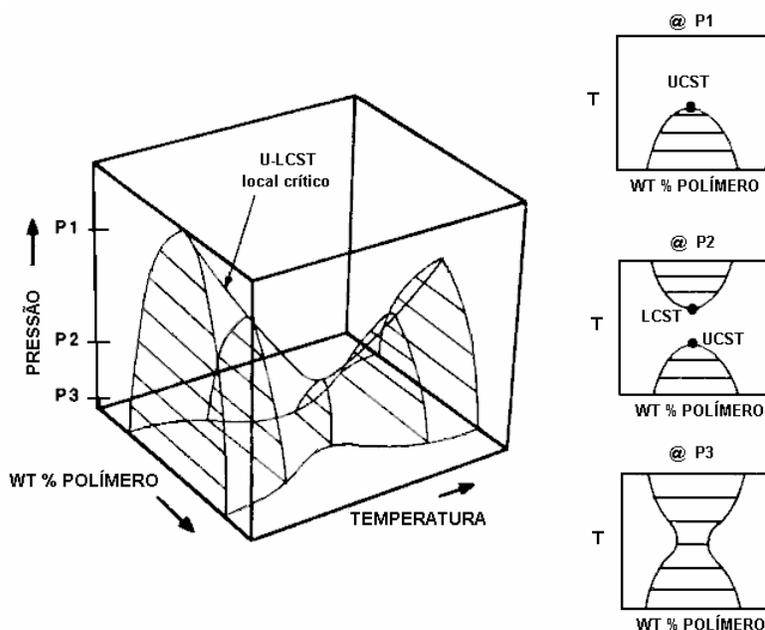


Figura III.3. Diagrama de Fases P-T para uma Mistura Polímero (polidisperso e amorfo) / Solvente que Apresenta Local Crítico U-LCST (Folie e Radosz, 1995).

O aumento da pressão induz o sistema a permanecer em uma única fase, em virtude do volume em excesso da mistura ser negativo ( $\Delta V_{mist} < 0$ ). Este fenômeno é ilustrado qualitativamente na Figura III.3 nas isotermas P-x, onde o máximo em cada isoterma é um ponto crítico, denominado *Upper Critical Solution Pressure* (UCSP, Pressão Consoluta Superior). Estas isotermas têm forma similar para todas as temperaturas. As isobáricas T-x

apresentadas como cortes qualitativos da Figura III.3, por outro lado, mudam seu formato dependendo da pressão. Para pressões maiores ( $P_1$ ), a área de imiscibilidade é contínua, com um máximo em UCST. Em pressões intermediárias ( $P_2$ ), a imiscibilidade torna-se descontínua, com um máximo em UCST e um mínimo em LCST. Para pressões menores que a pressão crítica mínima ( $P_3$ ), não existe mais um ponto crítico no diagrama T-x. A região de imiscibilidade tem a forma de ampulheta. No último caso, existe uma faixa de composições onde o sistema é imiscível em todas as temperaturas.

### III.3. Base Termodinâmica dos Comportamentos UCST e LCST

Considere uma mistura líquida binária de  $n_1 + n_2$  moles a uma temperatura e pressão fixas. A condição necessária e suficiente para o equilíbrio é que a energia livre de Gibbs total de mistura,  $\Delta G_m$ , seja um ponto de mínimo em relação a todas as possibilidades de mudança, a uma temperatura e pressão fixas.

Se a energia de Gibbs de mistura é reduzida através da separação de fases líquidas  $\alpha$  e  $\beta$ , então a energia de Gibbs é dada através da equação:

$$\Delta G_m = n^\alpha \cdot \Delta G^\alpha(n_1^\alpha, n_2^\alpha) + n^\beta \cdot \Delta G^\beta(n_1^\beta, n_2^\beta) \quad \text{III.1}$$

onde  $n_i^\alpha$  e  $n_i^\beta$  são o número de moles do componente  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, e  $\Delta G^\alpha$  e  $\Delta G^\beta$  são a energia de Gibbs molar de mistura correspondente a  $n^\alpha$  da fase  $\alpha$  e  $n^\beta$  da fase, respectivamente.

A Figura III.4 mostra a energia de Gibbs de mistura,  $\Delta G_m$ , como uma função da fração volumétrica para um sistema binário com duas fases líquidas  $\alpha$  e  $\beta$  em equilíbrio. De acordo com a Eq. III.1, uma mistura líquida com uma fração volumétrica total  $\varphi_2$  entre  $\varphi_2^\alpha$  e  $\varphi_2^\beta$  irá se separar em duas fases líquidas com composições binodais  $\varphi_2^\alpha$  e  $\varphi_2^\beta$ . A energia de Gibbs para a mistura encontrar-se-á assim na linha contínua entre o  $\varphi_2^\alpha$  e  $\varphi_2^\beta$  ao invés de encontrar-se na curva tracejada hipotética predita pelo modelo. A linha sólida é uma tangente que toca a curva predita nas composições binodais.

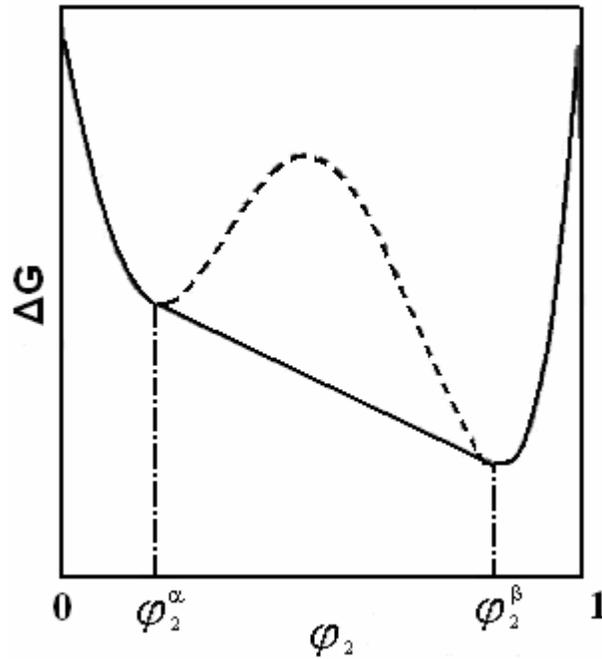


Figura III.4. Energia Livre de Gibbs de Mistura em Função da Fração Volumétrica. ---- Predição Hipotética da Curva de  $\Delta G_m$  na Região de Uma Fase. — Curva de  $\Delta G_m$  Real. (High e Danner, 1993).

Desde que a energia de Gibbs da mistura,  $\Delta G$ , seja um ponto de mínimo, uma mudança infinitesimal na composição ocorre no equilíbrio, a uma temperatura e pressão fixas, sem que haja variação na  $\Delta G_m$ . Assim:

$$d(\Delta G_m)_{P,T} = 0 \quad \text{III.2}$$

Este critério é uma condição necessária, mas não suficiente, do equilíbrio entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , pois a Eq. III.2 não distingue se o ponto é de máximo ou de mínimo. Isto pode resultar em uma falsa solução, como ilustrado na Figura III.5. A linha tangente pontilhada e a linha tangente sólida correspondem às composições do equilíbrio líquido-líquido, representando um ponto de mínimo em  $\Delta G_m$ . Entretanto, a linha tangente pontilhada corresponde a uma falsa solução, gerando uma falsa fase líquida, com composição  $\phi_2^0$ . A solução correta é dada através da linha tangente sólida, que gera fases líquidas com composições  $\phi_2^\alpha$  e  $\phi_2^\beta$ .

Para um equilíbrio binário, falsas soluções podem ser encontradas através da avaliação do sinal de  $\partial^2(\Delta G)/\partial\varphi_2^2$ , na faixa de composição entre zero e um. A superfície da energia livre de Gibbs apresentada na Figura III.4 tem exatamente dois pontos de inflexão, embora curvas mais complicadas, como a da Figura III.5, possam ter três ou mais pontos de inflexão. Se mais do que dois pontos de inflexão são encontrados, deve-se ter muito cuidado ao verificar se a composição da fase corresponde realmente a um mínimo global.

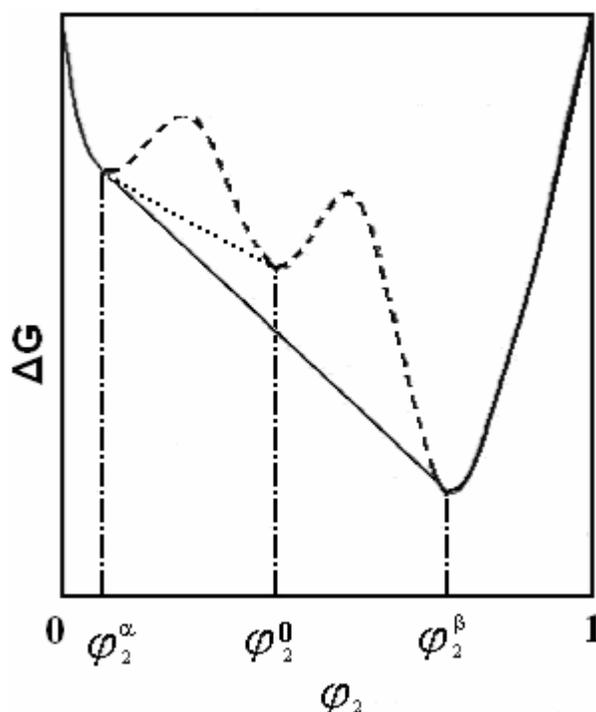


Figura III.5. Energia Livre de Gibbs de Mistura em Função da Fração Volumétrica. ---- Predição Hipotética da Curva de  $\Delta G$  na Região de Uma Fase; — Curva de  $\Delta G$  real; ... Tangente correspondente à falsa solução. (High e Danner, 1993)

Na Figura III.4, a composição onde  $\partial^2(\Delta G)/\partial\varphi_2^2$  é igual a zero, ou o ponto de inflexão na superfície da energia de Gibbs, é definido como composição espinodal. Isto corresponde aos limites entre uma solução instável e uma solução metaestável. Se a quantidade necessária de energia livre é fornecida ao sistema metaestável, a solução irá se separar em duas fases com composições binodais  $\varphi_2^\alpha$  e  $\varphi_2^\beta$ . O sistema instável irá sempre se separar em duas fases. A temperatura onde os dois pontos de inflexão, na superfície de energia, se mesclam num único ponto é definido como temperatura crítica da solução.

Assim, em geral, os requisitos termodinâmicos para se formar uma solução homogênea a partir de dois componentes puros pode ser expresso por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad \text{III.3}$$

e

$$\left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{III.4}$$

onde  $\Delta G_m$  é a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e dos componentes puros, e  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são as correspondentes diferenças de entalpia e entropia. Como as soluções apresentam um número possível de configurações muito maior do que os componentes puros, o valor de  $\Delta S_m$  é inerentemente positivo, favorecendo desta forma o estado de solução. Por outro lado, a magnitude e o sinal de  $\Delta H_m$  são governados pelas mudanças na energia intermolecular, quando a solução é formada. Para sistemas que exibem UCST, a mistura é endotérmica ( $\Delta H_m > 0$ ) e as interações “semelhante-semelhante” são energeticamente mais favoráveis do que as interações “semelhante-diferente”, favorecendo o estado de duas fases no sistema. De fato, de acordo com o princípio do “igual dissolve igual”, quanto mais diferentes forem os componentes puros, menor será o valor de  $\Delta H_m$ . Assim, para cadeias longas,  $\Delta H_m$  domina o sempre favorável  $\Delta S_m$ . Para temperaturas suficientemente altas, o sinal do termo  $-T\Delta S_m$  compensa o termo positivo  $\Delta H_m$  para fornecer um valor negativo de  $\Delta G_m$  necessário para a solubilização. Por exemplo, no sistema polietileno/n-alcenos, pressões de transição diminuem substancialmente com o aumento do tamanho da cadeia do solvente (Xiong e Kiran, 1994, 1995). Para estes sistemas não polares, as forças de dispersão (tipo London) entre os segmentos de polímero e solvente são fornecidas (aumento de  $\Delta H_m$ ) com o aumento do tamanho da molécula do solvente, possivelmente por causa do aumento da polarização da molécula do solvente (Hash *et al.*, 1996). Este efeito sozinho faria  $\Delta G_m$  mais positivo, resultando em maiores

pressões de transição a medida que se aumenta o tamanho da cadeia do solvente. Neste caso, a diminuição nas pressões de transição é devido ao maior incremento de  $\Delta S_m$ , quando comparado ao aumento no termo de  $\Delta H_m$ .

Para temperaturas próximas da temperatura crítica do solvente, o sistema polímero/solvente exibe um comportamento tipo LCST, o qual é característico de separações induzidas por temperatura. Para separações tipo LCST, a mistura é exotérmica ( $\Delta H_m < 0$ ), o que favorece o estado de solução. Para ocorrer a separação de fases com o aumento da temperatura, o valor de  $\Delta S_m$  deve ser necessariamente negativo. É bem estabelecido que  $\Delta S_m$  negativo existe devido às diferenças de volume livre entre o solvente e o polímero. A medida que a temperatura do sistema se aproxima da temperatura crítica do solvente, as moléculas do solvente tendem a ficar mais expandidas (próximas da configuração de gás), resultando em uma rápida queda em densidade. Como a densidade do polímero difere substancialmente da sua densidade crítica hipotética, o polímero não sofre o mesmo efeito de dilatação com o aumento da temperatura. É exatamente esta diferença de crescimento na variação da densidade ( $\Delta\rho$ ) entre o polímero e o solvente que induz à separação de fases com o aumento da temperatura. De fato, o polímero tem um efeito de contração nas moléculas do solvente, pelo confinamento delas em uma matriz rígida ( $\Delta V_m$ ). Assim, o sinal negativo de  $\Delta S_m$  resulta deste maior grau de desordem espacial para o solvente neste estado confinado, do que quando comparado ao estado expandido (Folie e Rodosz, 1995).

Finalmente, pode-se dizer que o comportamento de fases de qualquer sistema polímero/solvente depende de um balanço de forças físicas e potenciais intermoleculares que governam as interações entre os segmentos polímero-polímero, segmentos polímero-solvente e segmentos solvente-solvente, e das diferenças de volume livre entre o polímero e o solvente. Como apresentado na Figura III.6, exemplos de forças intermoleculares físicas são as forças de dispersão agindo entre moléculas não polares e forças polares agindo entre moléculas com dipolo permanente ou momento dipolar alto. Exemplos de forças químicas específicas são as pontes de hidrogênio e complexos de transferência de carga, que podem levar a uma auto-associação (favorecendo a separação de fases) ou a uma associação cruzada (favorecendo a mistura).

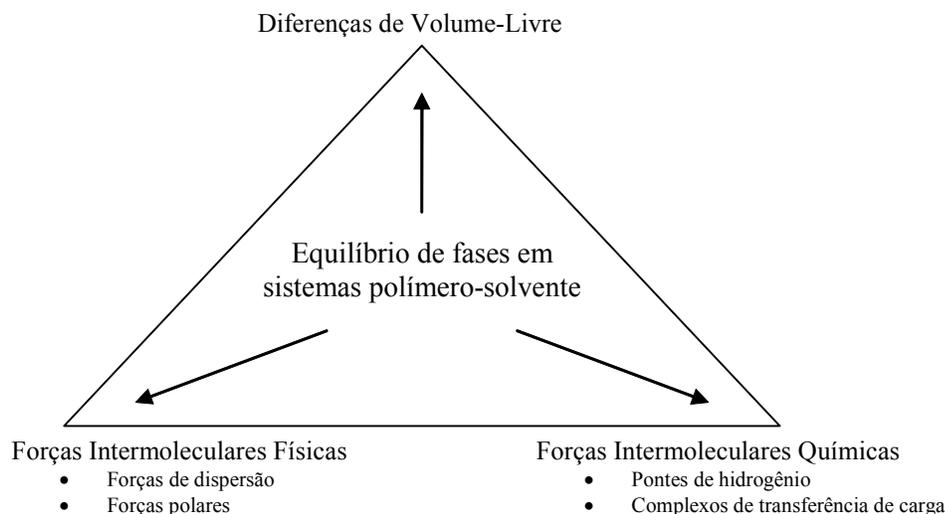


Figura III.6. Diagrama Esquemático do Balanço de Forças que resulta no comportamento de fases em sistemas Polímero / Solvente. (Folie e Radosz, 1995).

### III.4. Formas de Separação de Fases

O processo HPPE (*High Pressure Polyethylene*) é um processo contínuo. Portanto, a cinética da separação de fases é um fator crucial no projeto de separadores eficientes. Na tentativa de minimizar o volume do separador e o tempo de residência do polímero, as formas de separação e a estabilidade da fase têm que ser levados em conta.

Numa escala macroscópica, há dois tipos de transição de fases, como ilustra a Figura III.7. Uma forma é similar à separação no ponto de orvalho, no equilíbrio líquido-vapor (ELV), onde se observa a formação e o crescimento de uma fase mais densa (líquida), com o aumento da pressão (Chen e Radosz, 1992). O outro tipo de transição é similar à separação tipo ponto de bolha no ELV, onde se observa a formação e crescimento de uma fase menos densa (vapor), com a diminuição da pressão. Como mostra a Figura III.8, a transição tipo ponto de orvalho ocorre quando a concentração inicial de polímero ( $X_i$ ) é menor que a concentração crítica de polímero ( $X_{crit}$ ), enquanto que a transição tipo ponto de bolha ocorre quando a concentração é maior que a  $X_{crit}$ . Conseqüentemente, o tipo de separação de fase em um processo particular depende de  $X_i$  e de  $X_{crit}$ . Uma vez que se sabe que  $X_{crit}$  aumenta com a diminuição do peso molecular do polímero, soluções concentradas de polímero de alto peso molecular (por exemplo, no HPS, Figura II.10) tenderão a se separar de acordo com um ponto de bolha, enquanto que soluções diluídas,

constituídas de ceras de baixo peso molecular (por exemplo, separador do reciclo de alta pressão) tenderão a se separar como um ponto de orvalho.

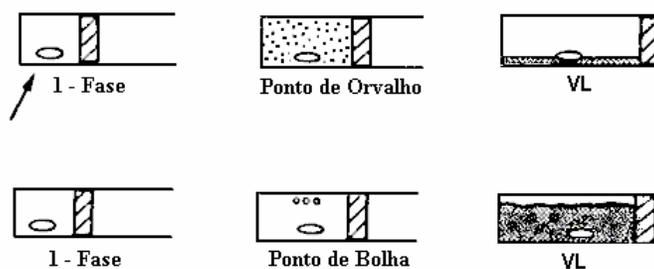


Figura III.7. Diagrama Esquemático dos Tipos de Separação de Fase com Diminuição da Pressão, a Temperatura Constante. A Região Sombreada Representa a Fase Rica em Polímero. (Folie e Radosz, 1995).

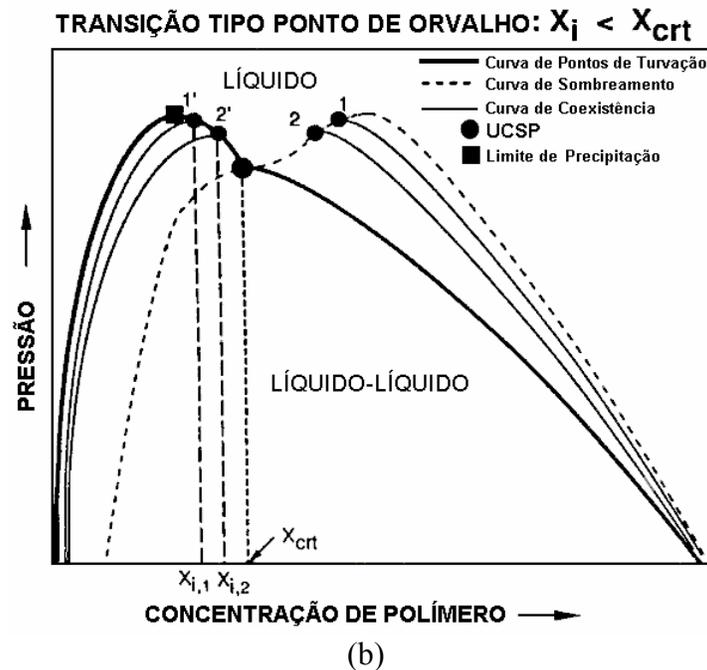
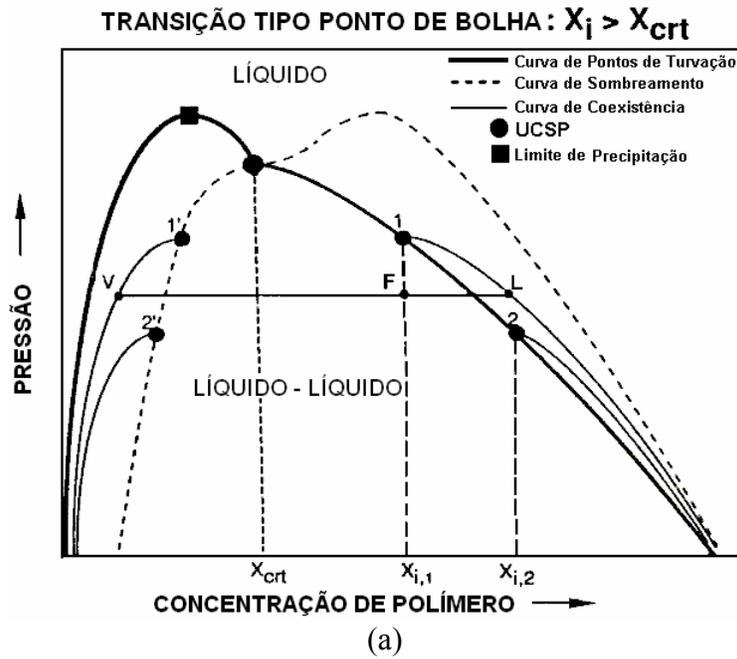


Figura III.8. Isothermas Típicas P-X para Sistemas Solvente-Polímero Polidisperso Apresentando Comportamento UCSP. (a) Ocorre de uma Transição Tipo Ponto de Bolha quando a Concentração Inicial de Polímero ( $X_i$ ) é Maior do que a Concentração Crítica de Polímero ( $X_{crt}$ ), enquanto (b) Ocorre uma Transição Tipo Ponto de Orvalho quando  $X_i$  é Menor que  $X_{crt}$ . (Folie e Radosz, 1995).

Visto que a forma da curva da energia livre de Gibbs de mistura ( $\Delta G_m$ ) em função da composição  $X$  determina o estado da fase do sistema a uma dada temperatura e pressão, sua curvatura determina a estabilidade da fase, determinando assim o mecanismo microscópico de separação do sistema (ponto de bolha ou ponto de orvalho). Isto é ilustrado qualitativamente nas coordenadas P-x na Figura III.9 para um sistema binário polímero-solvente, exibindo um volume de mistura negativo ( $\Delta V_m < 0$ ). A pressões elevadas ( $P_1$ ), o sistema é homogêneo, porque a curva de  $\Delta G_m$  tem uma curvatura positiva ( $\partial^2 \Delta G_m / \Delta X^2 > 0$ ) em toda a faixa de concentração. Conseqüentemente, tal sistema não pode diminuir sua energia livre de mistura a qualquer composição. A baixas pressões ( $P_2$ ), o sistema se separa porque a curva  $\Delta G_m$  tem, localmente, uma curvatura negativa ( $\partial^2 \Delta G_m / \Delta X^2 < 0$ ). As composições das duas fases em equilíbrio, dadas através da tangente dupla à curva de  $\Delta G_m$ , correspondem às composições binodais ( $x'_b$  e  $x''_b$ ). Nestes pontos, o potencial químico de cada espécie é o mesmo em ambas as fases ( $\Delta \mu'_i = \Delta \mu''_i$ ). As composições nos dois pontos de inflexão, onde a curvatura da curva  $\Delta G_m$  muda de côncava para convexa, e *vice-versa*, corresponde às composições espinodais ( $x'_{sp}$  e  $x''_{sp}$ ). A pressão (UCSP) e a composição ( $X_{\text{crt}}$ ) nestes 4 pontos se mesclam em um único ponto, que corresponde ao ponto crítico.

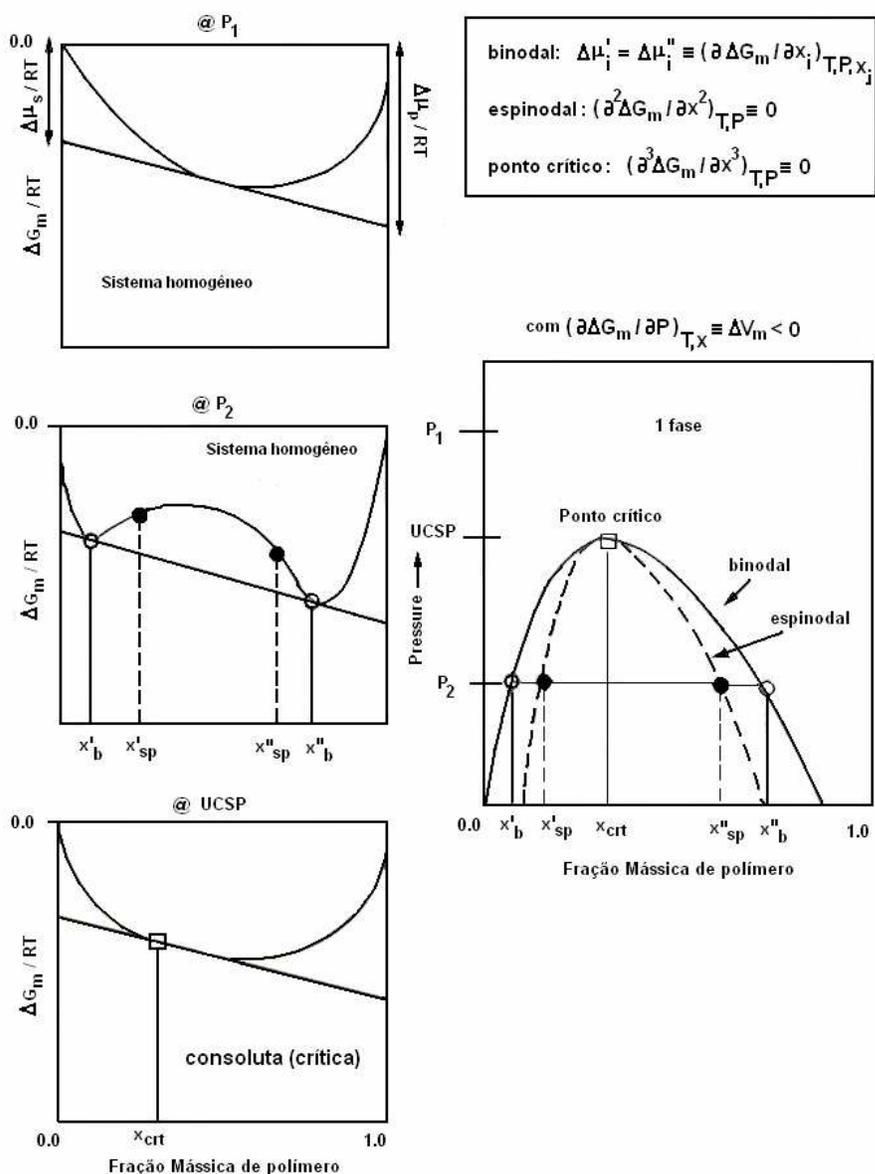


Figura III.9. Construção de um Diagrama de Fases P-X (Binodal e Espinodal) da Forma e Curvatura da Energia Livre de Gibbs de Mistura ( $\Delta G_m$ ) em Função da Composição X, a Temperatura Constante. (Folie e Radosz, 1995).

O domínio LL, limitado pela curva binodal, é dividido em duas regiões distintas: uma instável e uma metaestável, Cada região corresponde a um diferente mecanismo microscópico de separação. Na região instável, limitada pela curva espinodal, o sistema se separa espontaneamente, formando duas fases. Isto é conhecido como mecanismo de decomposição espinodal. Na região metaestável, o núcleo da nova fase deve se formar e crescer na forma de pequenas gotas dispersas numa região contínua da outra fase. Este

mecanismo de separação é conhecido como mecanismo de nucleação e crescimento. Estes mecanismos estão ilustrados nas coordenadas T-x na Figura III.10. Então, de um modo geral, o cruzamento da curva binodal (da região de uma fase para a região de duas fases) é uma condição necessária para a separação ocorrer, enquanto que o cruzamento da curva espinodal é uma condição suficiente para a separação espontânea e irreversível. No equilíbrio, depois de um tempo suficiente, ambos os mecanismos irão atingir as duas fases líquidas homogêneas, embora em taxas diferentes.

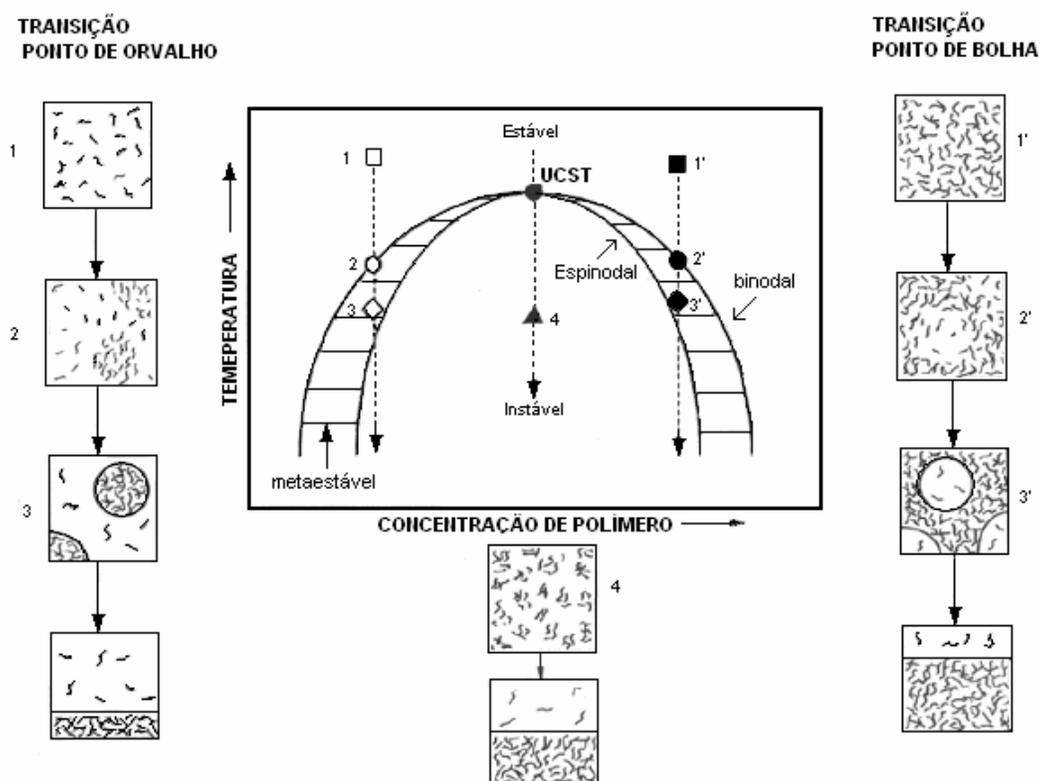


Figura III.10. Diagramas de Fases T-x Típicos de Sistema Binário Solvente-Polímero Monodisperso e Amorfo, Ilustrando a Diferença entre a Separação através do Mecanismo de Decomposição Espinodal e do Mecanismo de Nucleação e Crescimento. (Folie e Radosz, 1995).

### III.5. Solubilidade de Polímeros em Solventes

A solubilidade do polímero em etileno supercrítico depende da temperatura e da pressão. Esta dependência, comum a muitos solutos em fluido supercrítico (SCF, *SuperCritical Fluid*), é ilustrada qualitativamente na Figura III.11. As duas isotermas de solubilidade mostradas na Figura III.11 descrevem o comportamento da solubilidade de

polietileno em etileno subcrítico e supercrítico. A uma pressão subcrítica (por exemplo, no LPS), onde a pressão de vapor e os efeitos relacionados à entalpia são dominantes, a solubilidade aumenta (devido à evaporação do soluto) com o aumento da temperatura e com a diminuição da pressão. Na faixa de pressão supercrítica (por exemplo, no HPS), a solubilidade em etileno sempre aumenta com o aumento da pressão para muitos PEBDs de alto e baixo peso molecular. Entretanto, o efeito da temperatura não é tão relevante. A pressões intermediárias, o efeito do volume livre (densidade) é dominante, e a solubilidade cai com o aumento da temperatura ( $(\partial \ln X / \partial T)_p < 0$ ). Em pressões mais altas, no HPS e no reator, a solubilidade é controlada através de efeitos relacionados à energia, efeitos estes que, conseqüentemente, aumentam com o aumento da temperatura ( $(\partial \ln X / \partial T)_p > 0$ ).

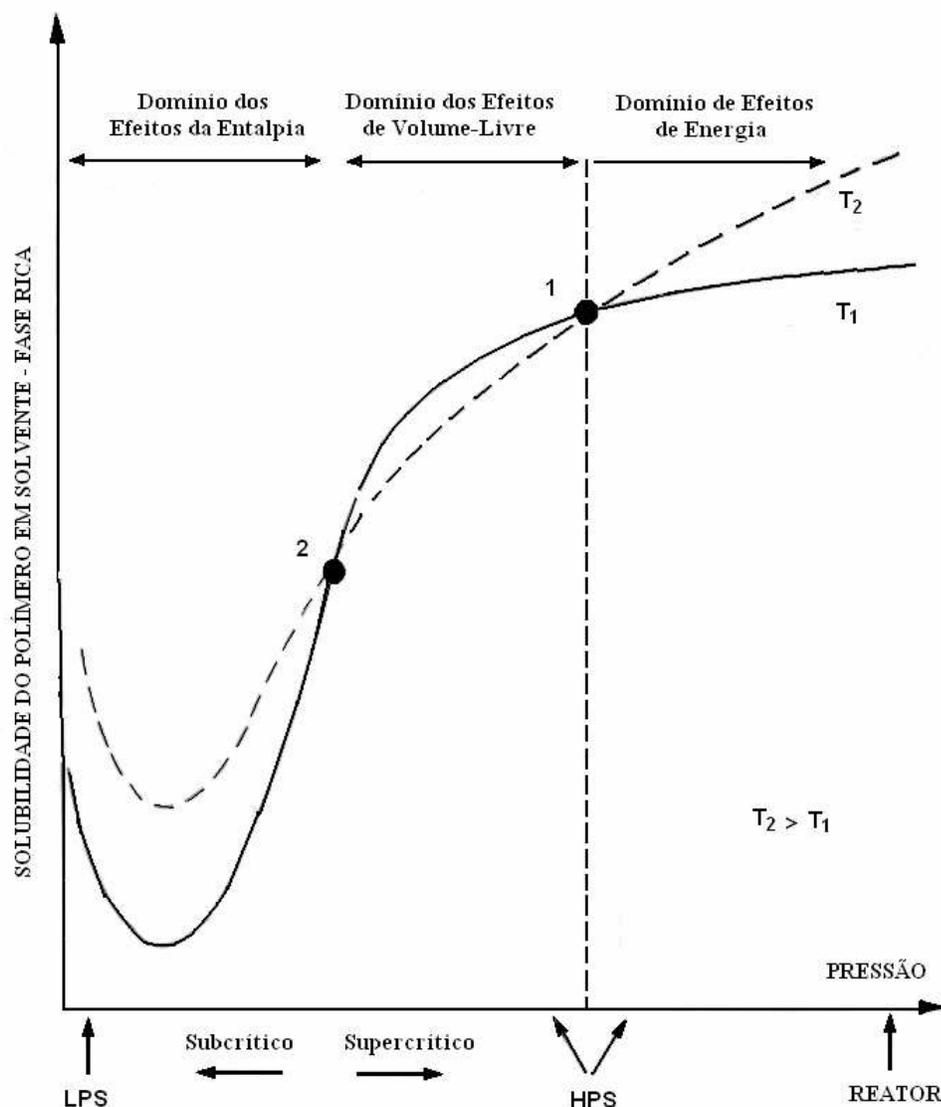


Figura III.11. Diagrama Qualitativo do Efeito da Pressão e da Temperatura na Solubilidade do Polímero no Solvente em Condições Subcríticas e Supercríticas. (Folie e Radosz, 1995).

Note que na região após o ponto 1 (cruzamento superior), na Figura III.11, a solubilidade é independente da temperatura. Para ilustrar este fato, alguns exemplos serão analisados.

Usando a teoria de volume livre para calcular a solubilidade de um PEBD com alto peso molecular e polidisperso ( $M_n = 13 \text{ kg/mol}$ ,  $MW/M_n = 10$ ) em etileno, Bogdanovic *et al.* (1978a, b) relataram um aumento na solubilidade com o aumento da temperatura uma faixa de pressão de 250-290 atm. O efeito oposto da temperatura é mostrado na Figura III.12, que ilustra a solubilidade de um polímero de baixo peso molecular (790 g/mol),

quase monodisperso, amorfo, e alternando etileno-propileno (PEP, Poli(Etileno-Propileno)), em etileno. Estas curvas foram calculadas a partir de uma equação de estado derivada da *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT, Teoria Estatística de Fluidos Associativos). Neste caso, os resultados da simulação indicam uma diminuição da solubilidade do PEP com o aumento da temperatura na faixa de pressão do HPS (200 -300 bar).

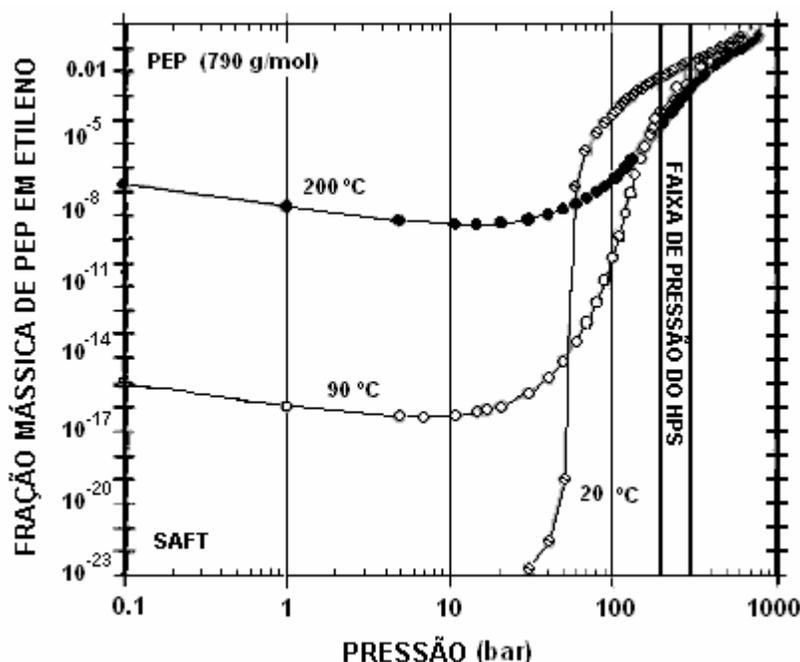


Figura III.12. Efeito da Pressão e da Temperatura na Solubilidade do PEP790 em Etileno. Predição Feita utilizando o modelo SAFT (Folie e Radosz 1995).

A solubilidade de polietileno em etileno não depende apenas da temperatura e da pressão do HPS, mas também depende do rendimento da polimerização ou conversão dentro do reator, bem como do seu peso molecular e polidispersão. Foi observado que, com o aumento de conversão, a solubilidade do polímero aumenta, enquanto que seu peso molecular médio na fase rica em etileno diminui. Isto é esperado, porque a solubilidade do polímero aumenta com a diminuição do peso molecular.

Em processos de copolimerização, a solubilidade do polímero pode ser controlada com o ajuste da densidade da mistura do solvente, não só através da temperatura e pressão, mas também com a composição do solvente.

### III.6. Aspectos Complementares do Equilíbrio de Fases em Sistemas Poliméricos

Muitos aspectos importantes distinguem um diagrama de fase P-x típico de um sistema polímero/solvente dos sistemas binários constituídos por moléculas pequenas com tamanhos similares. De um modo geral, dados de equilíbrio de fases de sistemas poliméricos são representados por curvas binodais, também chamadas de curvas de *cloud points* (pontos de turbidez), que por sua vez dependem fortemente da dissimilaridade no tamanho das moléculas (polidispersão), polaridade (composição química do polímero), dentre outros fatores. Uma boa revisão sobre o efeito de tais fatores no comportamento dos *cloud points* pode ser encontrada em Folie e Radosz (1995).

#### III.6.1. Curvas de Cloud Points – Sistema Ternário

Naturalmente o polímero é constituído por um conjunto de moléculas de diferentes comprimentos de cadeia e diferentes pesos moleculares (quanto maior for a diferença entre as moléculas do polímero, mais polidisperso ele será). Assim, um sistema solvente/polímero é, na realidade, um sistema multicomponente constituído por um solvente e diversos polímeros.

Para ilustrar o efeito da polidispersão no equilíbrio de fases, será discutido a seguir o equilíbrio de fases de um sistema ternário. Isto equivaleria, por exemplo, a representar um polímero polidisperso como sendo constituído por dois polímeros monodispersos (polímero 1 e 2) de diferentes pesos moleculares (ou, equivalentemente, diferentes comprimentos de cadeia). Para a análise a seguir, serão considerados dois polímeros com comprimentos de cadeia relativos  $P_1$  e  $P_2$ , sendo  $P_2$  maior que  $P_1$ . Como, em geral, a solubilidade de um polímero diminui com o aumento do comprimento da cadeia, haverá situações em que uma solução binária composta pelo polímero 2 e pelo solvente 0 sofre uma separação de fases quando submetida a uma temperatura  $T_1$ . Porém, uma solução binária do polímero 1 e do solvente 0 permanece homogênea à mesma temperatura. A curva contínua grossa  $P_1'Q_1'Q_1''P_1''$  na Figura III.13 ilustra a curva binodal à temperatura  $T_1$ . O círculo aberto na curva binodal e a curva tracejada grossa que passa por ele determina o ponto crítico e a espinodal. Para algumas composições dentro da curva sólida, a uma temperatura  $T = T_1$ , a solução se separa em duas fases. As fases coexistentes são marcadas por pares de pontos conectados pela linha contínua fina ou pela linha tracejada, por exemplo,  $P_1'$  e  $P_1''$ ,  $R_1'$  e

$R_1''$ ,  $Q_1'$  e  $Q_1''$ , etc. Essas linhas são as linhas de amarração ou *tie-lines*. Aqui a fase pobre em polímero (fase diluída) é indicada com aspa simples e a fase rica em polímero (fase concentrada) é indicada com aspa dupla. Como a temperatura aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ ,  $T_2$  para  $T_3$ , etc., a região limitada pela binodal encolhe, e eventualmente converge para, um ponto que corresponde a um ponto crítico de um sistema binário composto pelo polímero 2 e pelo solvente 0. Acima da temperatura  $T_{2c}$ , onde esta convergência ocorre, o sistema ternário formará uma única fase, independente de qual seja a composição.

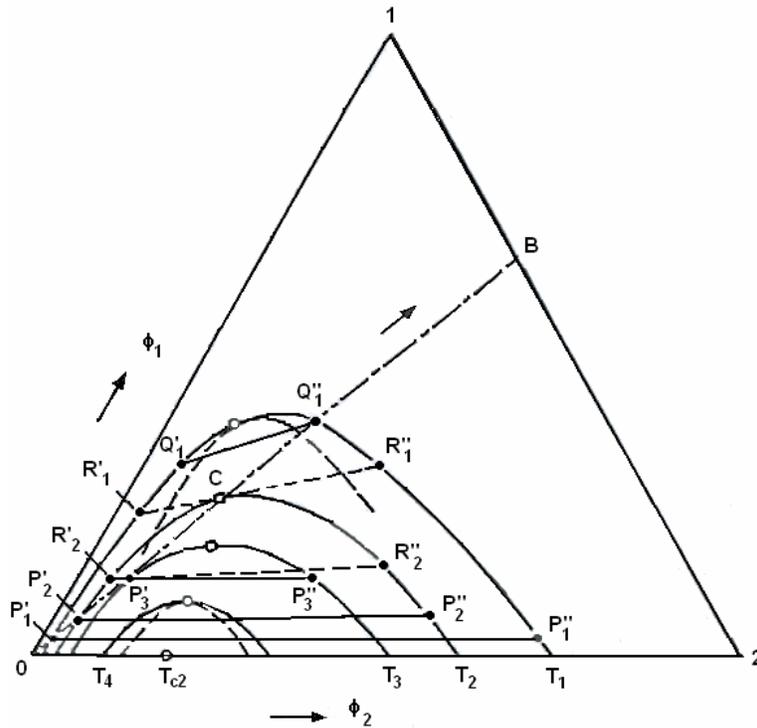


Figura III.13. Diagrama de fases de um sistema ternário (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2). Linhas contínuas grossas: binodais. Linhas tracejadas: espínodais. Linhas contínuas finas e linhas tracejadas: linhas de amarração (*tie-lines*). Linhas ponto-traço: linha de composição. (Kurata 1982)

Agora, suponha uma mistura binária de polímeros homólogos, polímero 1 com o polímero 2, com a composição representada no ponto B, na Figura III.13. Considere ainda a diluição sucessiva desta mistura, com a adição do solvente 0 (ou seja, tem-se um sistema equivalente a um sistema binário). O processo segue a linha reta que conecta B ao vértice 0. O segmento 0B será chamado de linha de composição. Se as frações volumétricas de

polímero,  $\phi_s$ , nos pontos de intersecção da linha de composição 0B com as curvas binodais, são representados graficamente em relação a T, para as respectivas binodais, obtem-se um comportamento indicado pela linha contínua grossa  $P_1' P_2' P_3' C Q_1''$  na Figura III.14. Esta linha é uma seção de corte quase binária da superfície binodal, e é chamada de curva de *cloud point* (quase-binária) para uma solução ternária. Por exemplo, a solução representada pelo ponto  $P_1'$  na Figura III.14 não sofre separação de fase a  $T_3$  ou  $T_2$ , mas torna-se turva quando é resfriada a  $T_1$ . Entretanto, a separação da fase concentrada fora desse *cloud point*, não é a solução representada pelo ponto  $Q_1''$  na Figura III.13, mas é aquele relacionado ao ponto  $P_1'$ , através da linha de amarração (a linha contínua fina na Figura III.13), isto é, o ponto  $P_1''$ .

Portanto, a fase concentrada coexistente não coincide com a curva de *cloud point*. A este respeito, a curva de *cloud point* é basicamente diferente daquela de uma solução binária.

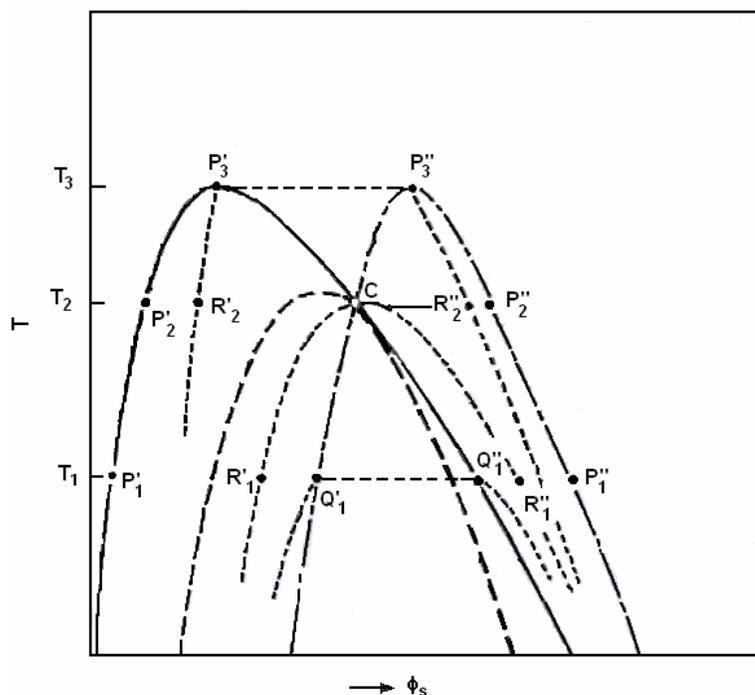


Figura III.14. Diagrama de fases de uma solução ternária (solvente 0 + polímero 1 + polímero 2). Linha contínua: curva de *cloud-point*. Linha ponto-traço: *shadow curve*. Linha tracejada grossa: espinodal. Linha tracejada fina: curva de coexistência. C: ponto crítico (Kurata 1982).

Definindo os volumes das fases concentrada e diluída como  $V''$  e  $V'$ , respectivamente, e definindo a razão volumétrica das fases,  $R$ , como:

$$R = \frac{V''}{V'} \quad \text{III. 5}$$

a razão  $R$  é igual a 0 (zero) quando a solução  $P_1'$  começa a se separar em duas fases à temperatura  $T = T_1$ . A fase que tem o maior volume no início da separação de fases é chamada de fase principal, e a fase separada correspondente é chamada de fase conjugada. Assim, quando a turbidez aparece no ponto  $P_1'$ , a fase principal é dada pelo ponto  $P_1'$  e a fase conjugada é dada pelo ponto  $P_1''$ . Por outro lado, quando a turbidez aparece no ponto  $Q_1''$ ,  $R$  é infinito, pois o ponto  $Q_1''$  representa a fase principal e o ponto  $Q_1'$  representa a fase conjugada. De forma resumida, a curva de *cloud point* representa a relação entre a temperatura e composição da fase principal. A linha ponto-traço  $Q_1' - C - P_3'' - P_2'' - P_1''$  na Figura III.14 mostra a relação entre a temperatura e a composição na fase conjugada. Esta curva é chamada de curva de sombreamento (*shadow curve*). Atualmente, é muito difícil se medir as *shadow curves* diretamente, porque o volume da fase conjugada é teoricamente zero (iminência da separação). Como mostrado na Figura III.14, a curva de *cloud point* e a *shadow curve* se interceptam no ponto crítico  $C$ . Na região à esquerda do ponto crítico  $C$ , a fase principal é a diluída, e à direita, a fase principal é a concentrada.

A temperatura limite (*Threshold Temperature*)  $T_t$ , que é definida como a temperatura máxima da curva de *cloud point*, é a temperatura na qual a binodal toca a linha de composição. Na Figura III.13 é possível ver que a temperatura  $T_3$  é exatamente igual à  $T_t$ .

A linha grossa tracejada na Figura III.14 ilustra a relação entre temperatura e fração volumétrica do polímero na intersecção da curva espinodal com a linha de composição  $OB$ . Esta curva é a curva espinodal, num diagrama temperatura *versus* composição. Ela é tangente à curva de *cloud point*, no ponto crítico.

É possível usar a Figura III.13 para justificar o que acontece quando uma solução homogênea, de composição representada pelo ponto  $P_3'$ , é resfriada gradativamente. À

temperatura  $T_3$  aparece a fase conjugada, representada pelo ponto  $P_3''$ . Resfriando-se ainda mais, a composição da fase principal muda para o ponto  $R_2'$  e a da fase conjugada muda para  $R_2''$ . Os pontos  $R_2'$ ,  $P_3'$  e  $R_2''$  são colineares, e formam uma linha de amarração (*tie line*). Estas mudanças na composição das fases coexistentes formam o par das curvas pontilhadas  $P_3' R_2'$  e  $P_3'' R_2''$  na Figura III.14. Juntas elas constituem a curva de coexistência. Uma ramificação desta curva termina na curva de *cloud point*, e a outra termina na *shadow curve*. Esta propriedade pode ser utilizada para localizar a *shadow curve*, que não pode ser obtida diretamente. Uma série de soluções de diferentes  $\phi_s$  é preparada, e a curva de coexistência para cada uma delas é determinada. O final de cada ramificação da fase principal pode ser facilmente localizada, porque isto é um *cloud point*. Esta informação permite inferir os pontos terminais correspondentes da ramificação da fase conjugada. Conectando os pontos finais então obtidos, a diferentes  $\phi_s$ , é fornecida a *shadow curve* desejada.

### III.6.2. Efeito da Polidispersão

De um modo geral, as equações de estado desenvolvidas para polímeros consideram o polímero como sendo monodisperso. Entretanto, toda solução polimérica é constituída por uma distribuição de comprimentos de cadeia (quanto maior essa diferença de comprimentos, maior a polidispersão). Neste caso, são mantidas as mesmas equações desenvolvidas para polímeros monodispersos. Porém, quando se deseja desenvolver cálculos das condições de equilíbrio, todas as cadeias de diferentes comprimentos devem ser consideradas. Desta forma, isto complica os cálculos de equilíbrio consideravelmente. Por exemplo, no caso de uma fração polimérica, tem-se um enorme número de compostos (solvente e todas as moléculas de polímero com diferentes comprimentos de cadeia) em equilíbrio em duas fases. Uma simplificação para o problema pode ser a consideração do sistema ser constituído de pseudo-componentes (High e Danner, 1993; Tork *et al.*, 1999).

A polidispersão dos polímeros não afeta significativamente o equilíbrio líquido-vapor das soluções poliméricas, desde que o polímero esteja completamente na fase condensada. Entretanto, ela se torna importante no equilíbrio líquido-líquido de soluções poliméricas, onde o polímero está presente em ambas as fases. Em alguns casos, o problema pode ser simplificado, assumindo que se trata de uma solução de polímero monodisperso (High e Danner, 1993).

### III.6.3. Efeito da Polaridade

A diferença de polaridade também aumenta a dissimilaridade entre o solvente e o polímero. Gregg *et al.* (1994) modelaram o sistema CH<sub>3</sub>-PIB-CH<sub>3</sub> / dimetil éter (polar) e CH<sub>3</sub>-PIB-CH<sub>3</sub> / propano (apolar) utilizando a equação de estado SAFT, comprovando tais efeitos. Foi possível observar que, a baixas temperaturas, a diferença de polaridade dos solventes alterou fortemente os *cloud points*, que convergiram a altas temperaturas, fato que pode ser explicado em termos da polaridade, que varia com  $1/T^2$ . A altas temperaturas a polaridade do dimetil éter diminui, o que reduz a dissimilaridade entre o dimetil éter e o propano, fazendo com que as curvas de *cloud points* se mesquem. Por outro lado, a baixas temperaturas, a polaridade aumenta a dissimilaridade entre o dimetil éter e o propano, o que promove a separação de fases na forma de U-LCST.

## III.7. Comentários

Neste capítulo foram apresentados alguns conceitos e definições importantes para o melhor entendimento do equilíbrio de fases em sistemas poliméricos.

O comportamento de fases de sistemas poliméricos, em especial a alta pressão, são bastante peculiares, devido, sobretudo, à própria estrutura molecular do polímero. Além disso, a polidispersão e diferença de polaridade entre o polímero e o solvente alteram significativamente o comportamento de fases de tais sistemas.

Embora, para fins de cálculo de equilíbrio de fases, o sistema polímero/solvente seja admitido como sistema binário, a rigor, todo sistema polimérico é multicomponente.

## **Capítulo IV – Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases**

## IV.1. Introdução

Um dos maiores desafios na descrição PVT (Pressão-Volume-Temperatura) e na descrição do equilíbrio de fases em sistemas poliméricos, em especial a alta pressão, utilizando modelos termodinâmicos, é justamente encontrar um modelo capaz de descrever um sistema em condições tão severas.

Dos muitos modelos desenvolvidos desde 1873, com a equação de van der Waals, apenas em 1965 surgiu um modelo capaz de descrever alguns sistemas poliméricos de forma satisfatória, porém a baixa pressão. Este modelo é o de Flory, que ainda é utilizado, muitas vezes em estudos comparativos com modelos mais recentes.

As seções a seguir são destinadas à formalização do critério de equilíbrio de fases e à evolução de algumas equações e modelos termodinâmicos, bem como a relação existente entre eles. Uma atenção especial é dirigida às equações de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos) e PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada), apresentadas de forma detalhada, uma vez que elas são baseadas em teorias semelhantes, e apresentam um bom desempenho na descrição de sistemas poliméricos. Inicialmente, na seção IV.2 são descritos o critério de equilíbrio e as equações básicas para o cálculo de separação de fases (*flash*). A seguir, a seção IV.3 se destina a uma revisão bibliográfica, extensa, das equações de estado, que foram desenvolvidas de forma gradativa, de acordo com o grau de complexidade. As inter-relações entre as equações são discutidas na sub-seção IV.3.5. O modelo molecular engendrado pela teoria SAFT é descrito de forma mais detalhada na seção IV.4, bem como as equações que a descrevem. Aproveitando a base teórica introduzida na seção anterior, a teoria e as equações do modelo PC-SAFT são mostrados na seção IV.5. A seção IV.6 foi reservada a um levantamento da aplicação dos modelos SAFT e PC-SAFT a sistemas poliméricos, em especial àqueles constituídos por misturas contendo polietileno. Por fim, este capítulo se encerra na seção IV.7, com uma breve conclusão dos pontos mais relevantes discutidos nas seções anteriores, sempre seguindo as observações da literatura.

## IV.2. Equações para o Cálculo do Equilíbrio de Fases

O equilíbrio de fases em um sistema sem reação química, e sem a presença de campos externos (gravitacional, centrífugo, magnético, etc.), pode ser escrito pela igualdade das fugacidades de todos os componentes em todas as fases no sistema. Para um sistema bifásico, tem-se:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad \text{IV.1}$$

onde  $f_i$  representa a fugacidade do componente  $i$  na mistura e os sobrescritos  $\alpha$  e  $\beta$  referem-se às fases em equilíbrio.

É bem conhecida a deficiência de se utilizar modelos de energia livre de Gibbs em excesso ( $G^E$ ) para descrever o comportamento de fases a altas pressões, em função da compressibilidade das fases (Prausnitz *et al.*, 1999). Empregando-se a abordagem “ $\phi$ - $\phi$ ”, onde uma mesma equação de estado é utilizada para descrever todas as fases presentes no sistema, a Eq. IV.1 pode ser rescrita para um sistema bifásico de acordo com a Eq. IV.2.

$$x_i^\alpha \cdot \phi_i^\alpha = x_i^\beta \cdot \phi_i^\beta \quad \phi_i^\gamma = F_1(x_i^\gamma, T, P) \quad \gamma = \alpha, \beta \quad \text{IV.2}$$

onde  $\phi_i$  representa o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura, sendo calculado por meio da equação de estado.

Assim, para um sistema com  $n$  componentes, essas equações têm que ser escritas  $n$  vezes, uma vez para cada componente. Desta forma, para um sistema de  $n$  componentes, pode-se definir o seguinte sistema de equações.

### Equações de Equilíbrio

$$x_1^\alpha \cdot \phi_1^\alpha = x_1^\beta \cdot \phi_1^\beta \quad \text{IV.3}$$

$$x_2^\alpha \cdot \phi_2^\alpha = x_2^\beta \cdot \phi_2^\beta \quad \text{IV.4}$$

$$x_3^\alpha \cdot \phi_3^\alpha = x_3^\beta \cdot \phi_3^\beta \quad \text{IV.5}$$

...

$$x_n^\alpha \cdot \phi_n^\alpha = x_n^\beta \cdot \phi_n^\beta \quad \text{IV.5}$$

Equações de Restrição (somatório de frações molares) do Equilíbrio

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha + \dots + x_n^\alpha = 1 \quad \text{IV.7}$$

$$x_1^\beta + x_2^\beta + x_3^\beta + \dots + x_n^\beta = 1 \quad \text{IV.8}$$

Dentre as diversas formulações do equilíbrio termodinâmico, aquela que emprega um *flash* isotérmico com composição global, temperatura e pressão especificadas encaixa-se perfeitamente dentro deste contexto. Neste caso, além das equações anteriores, aplicam-se as seguintes equações de balanço de massa para o cálculo de *Flash*.

Balanço Global

$$F = L^\alpha + L^\beta \quad \text{IV.9}$$

Balanço por Componente

$$z_1 = \frac{L^\alpha}{F} \cdot x_1^\alpha + \frac{L^\beta}{F} \cdot x_1^\beta \quad \text{IV.10}$$

$$z_2 = \frac{L^\alpha}{F} \cdot x_2^\alpha + \frac{L^\beta}{F} \cdot x_2^\beta \quad \text{IV.11}$$

$$z_3 = \frac{L^\alpha}{F} \cdot x_3^\alpha + \frac{L^\beta}{F} \cdot x_3^\beta \quad \text{IV.12}$$

...

$$z_n = \frac{L^\alpha}{F} \cdot x_n^\alpha + \frac{L^\beta}{F} \cdot x_n^\beta \quad \text{IV.13}$$

Equação de Restrição (somatório de frações molares) para o *Flash*

$$z_1 + z_2 + z_3 + \dots + z_n = 1 \quad \text{IV.14}$$

onde  $z_i$  designa a fração molar do componente  $i$  na alimentação do *flash*,  $F$  é a sua quantidade total,  $L^\alpha$  e  $L^\beta$  as quantidades totais das fases  $\alpha$  e  $\beta$  resultantes do *flash*, sendo  $x_i^\alpha$  e  $x_i^\beta$  a fração molar do componentes  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

Assim, o sistema é representado por  $n$  equações de equilíbrio, 3 equações de restrição e  $n+1$  equações de balanço de massa (1 balanço global e  $n-1$  balanços de componente), somando um total de  $2n+3$  equações (linearmente independentes), enquanto que existem  $3n+5$  variáveis ( $n$ -composição global ( $z$ ),  $2n$ -composição de cada fase ( $x$ ), 3-variáveis de balanço ( $F$ ,  $L^\alpha$  e  $L^\beta$ ), 1-temperatura ( $T$ ) e 1-pressão ( $P$ )), o que resulta em  $n+1$  graus de liberdade. Então, para se encontrar todas as variáveis deste sistema, é necessário especificar  $n+2$  variáveis (intensivas e extensivas) independentes. Para obter uma semelhança mais próxima do ambiente industrial, as  $n+2$  variáveis especificadas são temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ), vazão de alimentação ( $F$ ) e  $n-1$  composições globais ( $z_i$ ). Assim, as outras variáveis são determinadas através da solução do sistema de equações, conforme definido acima.

O algoritmo empregado para o cálculo do equilíbrio pode ser encontrado em livros texto de termodinâmica (p.e.: Smith e Van Ness, 2000; Sandler, 1989). Uma vez que as equações SAFT e PC-SAFT, que foram utilizadas nesse estudo, são não-cúbicas no volume, foi utilizado o algoritmo desenvolvido por Mattedi (1997) para encontrar as suas raízes e o volume molar (ou densidade ou fator de compressibilidade) de cada fase. Tal

algoritmo (detalhado no Apêndice E) é baseado no trabalho de Topliss e colaboradores (Topliss *et al.*, 1988).

### IV.3. Equações de Estado – Revisão da Literatura

A predição ou correlação de propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases com equações de estado continua sendo uma utilização importante nas indústrias químicas. Embora o uso de equações de estado tenha sido por um longo tempo restrito a sistemas de fluidos simples, há uma demanda crescente para modelos que também sejam adequados para compostos complexos e macromoleculares. Nesta seção é apresentada uma visão panorâmica do progresso recente no desenvolvimento de equações de estado contendo tanto modelos empíricos como equações com base teórica. Muitas equações de estado úteis podem ser construídas combinando diferentes modelos de interações intermoleculares atrativas e repulsivas. A essência teórica da contribuição da repulsão intermolecular é o conceito de repulsão da esfera rígida, enquanto que interações atrativas são modeladas comumente usando abordagens empíricas ou semi-empíricas. Polímeros e moléculas constituídas de grandes cadeias podem ser tratados com sucesso usando um modelo de cadeia de esfera rígida, e este aspecto será aqui abordado. Equações de estado para moléculas que se associam são examinadas em detalhe, e comparações entre diferentes equações de estado são consideradas (Sadus e Wei, 2000).

Ao término deste capítulo são apresentadas, em detalhe, as equações SAFT e PC-SAFT, utilizadas na modelagem.

#### IV.3.1. Equações de Estado para Moléculas Simples

A equação de estado de van der Waals, proposta em 1873, foi a primeira equação capaz de representar a coexistência e o equilíbrio de fases líquido-vapor:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V} \quad \text{IV.15}$$

onde  $Z$  é o fator de compressibilidade definido pela IV.16,  $T$  é a temperatura,  $V$  é o volume molar,  $P$  é a pressão e  $R$  é a constante universal dos gases. O parâmetro  $a$  é uma medida das forças de atração entre as moléculas, e o parâmetro  $b$  é o co-volume ocupado por essas moléculas (se as moléculas são representadas por esferas rígidas de diâmetro  $\sigma$  então  $b = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot \sigma^3 / 3$ ).

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{IV.16}$$

A equação de van der Waals pode ser considerada como um termo de esfera-rígida (repulsão) e um termo de atração, identificados na Eq. IV.17 como  $hs$  e  $att$ , resultantes de interações moleculares repulsivas e atrativas, respectivamente.

$$Z = Z^{hs} + Z^{att} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V} \quad \text{IV.17}$$

#### IV.3.1.1. Modificações no Termo de Atração

Muitas modificações no termo de atração têm sido propostas, estando algumas delas sintetizadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Modificações no termo de atração da equação de van der Waals

Equação	Termo de Atração ( $Z^{att}$ )
Redlich-Kwong (RK) (Redlich e Kwong, 1949)	$\frac{a}{R \cdot T^{1.5} \cdot (V + b)}$
Soave (SRK) (Soave, 1972)	$\frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (V + b)}$
Peng e Robinson (PR) (Peng e Robinson, 1976)	$\frac{a(T)V}{R \cdot T \cdot [V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)]}$
Fuller (Fuller, 1976)	$\frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (V + c \cdot b)}$
Heyen (1980) (Sandler, 1994)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + (b(T) + c) \cdot V - b(T) \cdot c]}$
Schmidt-Wenzel (Schmidt e Wenzel, 1980)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot (V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2)}$
Harmens-Knapp (Harmens e Knapp, 1980)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + c \cdot b \cdot V - (c - 1) \cdot b^2]}$
Kubic (Kubic, 1982)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot (V + c)^2}$
Patel-Teja (PT) (Patel e Teja, 1982)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V \cdot (V + b) + c \cdot (V - b)]}$
Adachi <i>et al.</i> (Adachi <i>et al.</i> , 1983)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [(V - b_2) \cdot (V - b_3)]}$
Stryjek-Vera (SV) (Stryjek e Vera, 1986a)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot (V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2)}$
Yu e Lu (Yu e Lu, 1987)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V \cdot (V + c) + b \cdot (3 \cdot V + c)]}$
Treble e Bishnoi (TB) (Treble e Bishnoi, 1987)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + (b + c) \cdot V - (b \cdot c + d^2)]}$
Schwartzentruber e Renon (Schwartzentruber e Renon, 1989)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [(V + c) \cdot (V + 2 + c + b)]}$

1. Redlich, O.; Kwong, J. N. S., Chem. Rev., v. **44**, p. 233, (1949);
2. Soave, G., Chem. Eng. Sci., v. **27**, p. 1197, (1972);
3. Peng, D. Y.; Robinson, D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., v. **15**, p. 59, (1976);
4. Fuller, G. G., Ind. Eng. Chem. Fundam., v. **15**, p. 254, (1976);
5. Sandler, S. I., ed., Marcel Dekker, New York, (1994);
6. Schmidt, G.; Wenzel, H., Chem. Eng. Sci., v. **35**, p. 1503, (1980);
7. Harmens, A.; Knapp, H., Ind. Eng. Chem. Fundam., v. **19**, p. 291, (1980);
8. Kubic, W. L., Fluid Phase Equilib., v. **9**, p. 79, (1982);
9. Patel, N. C.; Teja, A. S., Chem. Eng. Sci., v. **37**, p. 463, (1982);
10. Adachi, Y.; Lu, B. C.; Sugie, H., Fluid Phase Equilib., v. **13**, p. 133, (1983);
11. Stryjek, R.; Vera, J. H., Can. J. Chem. Eng., v. **64**, p. 323, (1986a);
12. Yu, J. M.; Lu, B. C.-Y., Fluid Phase Equilibria, v. **34**, p. 1, (1987);
13. Treble, M. A.; Bishnoi, P. R., Fluid Phase Equilibria, v. **40**, p. 1, (1987);
14. Schwartzentruber, J.; Renon, H., Fluid Phase Equilibria, v. **52**, p. 127, (1989).

Benedict *et al.* (1940) sugeriram uma equação de estado multi-paramétrica, conhecida como equação Benedict-Webb-Rubin (BWR), descrita na Eq. IV., contendo 8 parâmetros ajustáveis.

$$Z = 1 + \left( \frac{B_0 \cdot R \cdot T - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{R \cdot T \cdot V} \right) + \left( \frac{b \cdot R \cdot T - a}{R \cdot T \cdot V^2} \right) + \frac{\alpha \cdot a}{R \cdot T \cdot V^5} + \left( \frac{c}{R \cdot T^3 \cdot V^2} \right) \cdot \left( 1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \cdot \exp\left( -\frac{\gamma}{V^2} \right) \quad \text{IV.18}$$

Talvez o modelo mais importante gerado a partir da modificação da equação de estado de van der Waals seja a equação de Redlich-Kwong (RK) (Redlich e Kwong, 1949). Ela mantém o termo original de esfera-rígida da equação de van der Waals, com a adição do parâmetro de atração  $a$  dependente da temperatura.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{R \cdot T^{1,5} \cdot (V+b)} \quad \text{IV.19}$$

Para substâncias puras, os parâmetros  $a$  e  $b$  da equação são usualmente expressos como:

$$\begin{cases} a = 0,4278 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c} \\ b = 0,08670 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \end{cases} \quad \text{IV.20}$$

Estas equações surgem da aplicação das condições limite:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right) = 0 \quad \text{IV.21}$$

Soave (1972) sugeriu a substituição do termo  $a/T^{1,5}$  por um termo  $a \cdot \alpha(T)$ , mais geral, dependente da temperatura, rescrevendo a Eq. IV.19 na seguinte forma:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a \cdot \alpha(T)}{R \cdot T \cdot (V+b)} \quad \text{IV.22}$$

onde:

$$\begin{cases} a = 0,4274 \cdot \left(\frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c}\right) \\ \alpha(T) = \left\{ 1 + m \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_c} \right]^{0,5} \right\}^2 \\ m = 0,480 + 1,57 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2 \\ b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \end{cases} \quad \text{IV.23}$$

e  $\omega$  é o fator acêntrico.

Em 1976, Peng e Robinson (PR) (Peng e Robinson, 1976), redefiniram  $a$  e  $\alpha(T)$  como:

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 0,45724 \cdot \left( \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \right) \\ \alpha(T) = \left\{ 1 + k \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_c} \right]^{0,5} \right\}^2 \\ k = 0,37464 + 1,5422 \cdot \omega - 0,26922 \cdot \omega^2 \\ b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \end{array} \right. \quad \text{IV.24}$$

propondo também uma diferente dependência para o volume:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V \cdot (V+b) + b \cdot (V-b)]} \quad \text{IV.25}$$

Além das modificações feitas nos termos de atração da equação de van der Waals, diversas modificações foram propostas no fator  $\alpha(T)$ . Algumas dessas modificações estão apresentadas na Tabela I.V.2. Uma breve revisão com a comparação do desempenho de algumas das modificações mais recentes pode ser encontrada no trabalho de Nasrifar *et al.* (2005).

Tabela IV.2. Modificações no fator  $\alpha(T)$  do termo de atração.

Wilson (1964)	$\alpha(T) = T_r \left[ 1 + (1,57 + 1,62\omega)T_r^{-1} \right]$
Graboski e Daubert (1978, 1979)	$\alpha(T) = \left[ 1 + m\sqrt{T_r} \right]^2$ $m = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,1561\omega^2$
Heyen (1980)	$\alpha(T) = \exp\left[C(1 - T_r^n)\right]$
Mathias (1983)	$\alpha(T) = \left[ 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - p(1 - T_r)(0,7 - T_r) \right]^2$ $m = 0,48508 + 1,5519\omega - 0,1561\omega^2$
Mathias e Copeman (1983)	$\alpha(T) = \left[ 1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2$
Adachi e Lu (1984)	$\alpha(T) = 10^\tau, \text{ com } \tau = C_1(1 - T_r)$
Soave (1984)	$\alpha(T) = 1 + m(1 - T_r) + n(T_r^{-1} - 1)$
Stryjek e Vera (1986b, 1986c)	$\alpha(T) = \left[ 1 + k(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$ $k = k_0 + k_1(1 + \sqrt{T_r})(0,7 - T_r)$
Adachi e Sugie (1987)	$\alpha(T) = \left[ 1 + m(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 + n(T_r - 0,6)^2(T_r - 1)$ $m = 0,380405 + 1,51698\omega - 0,39391\omega^2 + 0,369714\omega^3$ $n = -0,127849 - 3,32075(\omega - 0,1)^2 - 8,79480(\omega - 0,1)^4$
Yu e Lu (1987)	$\alpha(T) = 10^\tau, \text{ com } \tau = \left[ C_1(a_0 + a_1T_r + a_2T_r^2)(1 - T_r^n) \right]$
Carrier et. Al. (1988)	$\alpha(T) = 1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - T_r)$
Androulakis et al. (1989)	$\alpha(T) = 1 + d_1(1 - T_r^{2/3}) + d_2(1 - T_r^{2/3})^2 + d_3(1 - T_r^{2/3})^3$
Melhem et al. (1989)	$\alpha(T) = \exp\left[m(1 - T_r) + n(1 - \sqrt{T_r})^2\right]$
Twu et al. (1991)	$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \exp\left[L(1 - T_r^{NM})\right]$
Almeida et al. (1991)	$\alpha(T) = \exp\left[m(1 - T_r) 1 - T_r ^{\Gamma-1} + n(T_r^{-1} - 1)\right]$
Salim e Trebble (1991)	$\alpha = 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) + p(\sqrt{0,7} - \sqrt{T_r})(1 - \sqrt{T_r})$
Danesh et al. (1995)	$\begin{cases} \alpha_{\text{Subcrítico}} = \left[ 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \\ \alpha_{\text{Supercrítico}} = \left[ 1 + 1,21m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \end{cases}$
Twu e Cunningham (1995)	$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)})$ $\alpha^{(i)} = T_r^{N(M-1)} \exp\left[L(1 - T_r^{NM})\right]$
Floter et al. (1998)	$\begin{cases} \alpha_{\text{Metano\_Subcrítico}} = a_0 + a_1T_r + a_2T_r^2 + a_3T_r^3 \\ \alpha_{\text{Outros}} = \left[ 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \end{cases}$
Souahi et al. (1998)	$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)})$ $\alpha^{(i)} = 1 + \left[ A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^2 + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6 \right] / T_r$

Gasem et al. (2001)	$\alpha = \exp(A + BT_r) \left(1 - T_r^{C+D\omega+E\omega^2}\right)$
---------------------	--

1. Wilson, G.M., *Adv. Cryog. Eng.*, v. 9, p.168, (1964);
2. Graboski, M.S., Daubert, T.E., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, p. 443, (1978);
3. Graboski, M.S., Daubert, T.E., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18, p. 300, (1979);
4. Heyen, G., *2nd International Conference on Phase Equilibrium and Fluid Properties for Chemical Processes*, West Berlin (1980).
5. Mathias, P.M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 22, p. 385, (1983);
6. Mathias, P.M.; Copeman, T.W., *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 91, (1983);
7. Adachi, Y., Lu, B.C.-Y., *AIChE Journal*, v. 30, p. 991, (1984);
8. Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, v. 39, p. 357, (1984);
9. Stryjek, R.; Vera, J.H., *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 334, (1986a);
10. Stryjek, R.; Vera, J.H., *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 820, (1986b);
11. Adachi, Y.; Sugie, H., *J. Chem. Eng. Japan*, v. 20, p. 424, (1987);
12. Yu, J. M., and B. C.-Y. Lu, *Fluid Phase Equilibria*, v. 34, p. 1, (1987);
13. Carrier, B., Rogalski, M., Peneloux, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27(9); p. 1714, (1988);
14. Androulakis, I.P.; Kalopsiros, N.S.; Tassios, D.P., *Fluid Phase Equilibria*, v. 45, p. 135, (1989);
15. Melhem, G.A.; Saini, R.; Goodwin, B.M., *Fluid Phase Equilibria*, v. 47, p. 189, (1989);
16. Twu, C.H.; Bluck, D.; Cunningham, J.R.; Coon, J.E., *Fluid Phase Equilibria*, v. 69, p. 33, (1991);
17. Almeida, G.S.; Aznar, M.; Silva Telles, A., RBE, *Caderno de Engenharia Química*, v. 8, p. 95, (1991);
18. Salim, P. H.; Trebble, M. A., *Fluid Phase Equilibria*, v. 65, p. 59, (1991);
19. Danesh, A.; Xu, D-H.; Tehrani, D. H.; Todd, A. C., *Fluid Phase Equilibria*, v. 112, p. 45, (1995);
20. Twu, C. H.; Coon, J. E.; Cunningham, J. R., *Fluid Phase Equilibria*, v. 105, p. 61, (1995);
21. Floter, E.; de Loos, Th. W.; de Swan Arons, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 1651, (1998);
22. Souahi, F.; Sator, S.; Albne, S. A.; Kies, F. K.; Chitour, C. E., *Fluid Phase Equilibria*, v. 153, p. 73, (1998);
23. Gasem, K. A. M.; Gao, W.; Pan, Z.; Robinson, R. L. *Fluid Phase Equilibria*, v.181, p. 113, (2001);

#### IV.3.1.2. Modificações no Termo de Repulsão

Outra forma de modificação da equação de van der Waals é através da análise do termo de repulsão. Muitas representações têm sido desenvolvidas para interações de repulsão de esferas-rígidas, e incorporadas dentro de uma equação de estado. Algumas alternativas dos termos de esfera-rígida estão sintetizadas na Tabela IV.3.

Eles foram escritos utilizando a fração de empacotamento  $\eta$  definida em termos do co-volume molecular  $b$  de acordo com a Eq. IV.26.

$$\eta = \frac{b}{4 \cdot V} \quad \text{IV.26}$$

Tabela IV.3. Modificações no termo de repulsão da equação de van der Waals.

Equação	Termo de Repulsão ( $Z^{hs}$ )
Reiss <i>et al.</i> (1959)	$\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$
Thiele (1963)	$\frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^3}$
Guggenheim (1965)	$\frac{1}{(1 - \eta)^4}$
Carnahan e Starling (1969)	$\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$
Scott <i>et al.</i> (1971)	$\frac{R \cdot (V + b)}{V \cdot (V - b)}$
Boublik (1981)	$\frac{1 + (3 \cdot \alpha - 2) \cdot \eta + (3 \cdot \alpha^2 - 3 \cdot \alpha + 1) \cdot \eta^2 - \alpha^2 \cdot \eta^3}{(1 - \eta)^3}$

1. Reiss, N. R.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. L., *J. Chem. Phys.*, v. **31**, p. 369, (1959);
2. Thiele, E., *J. Chem. Phys.*, v. **39**, p. 474, (1963);
3. Guggenheim, E. A., *Mol. Phys.*, v. **9**, p. 199, (1965);
4. Carnahan, N. F.; Starling, K. E., *J. Chem. Phys.*, v. **51**, p. 635, (1969);
5. Scott, R. L., *Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. 8A: Liquid State*, H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost, eds., Academic Press, New York (1971);
6. Boublik, T., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. **85**, p. 1038, (1981).

Talvez a modificação do termo de esfera rígida da equação de van der Waals mais utilizada seja a proposta por Carnahan-Starling (CS) em 1969 (Eq. IV.27), que obtiveram uma expressão para o fator de compressibilidade para fluidos de esfera-rígida, representando bem dados moleculares dinâmicos (Carnahan e Starling, 1969):

$$Z^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad \text{IV.27}$$

Para melhorar a precisão da equação de van der Waals, Carnahan e Starling (1972) substituíram a Eq. IV.27 na Eq. IV.15, obtendo a equação de estado CSvdW (Eq. IV.28).

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V} \quad \text{IV.28}$$

A equação de Guggenheim (Guggenheim, 1965) é uma alternativa simples para a equação de Carnahan-Starling. Ela também incorpora um termo de repulsão de esfera rígida melhorado, junto com a descrição simples das interações atrativas de van der Waals:

$$Z = \frac{1}{(1-\eta)^4} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V} \quad \text{IV.2}$$

Boublik (1981) generalizou o termo de esfera rígida de CS (Carnahan e Starling) para moléculas de geometria arbitrária, através da introdução de um parâmetro de não-esfericidade ( $\alpha$ ). Svejda e Kohler (1963) empregaram a equação de Boublik, em conjunto com o conceito de Kihara (1963) de um Corpo Convexo Rígido (HCB, *Hard Convex Body*), para obter uma equação de estado de van der Waals generalizada (HCBvdW, *Hard Convex Body-van der Waals*, Corpo Convexo Rígido-van der Waals):

$$Z = \frac{1 + (3 \cdot \alpha - 2) \cdot \eta + (3 \cdot \alpha^2 - 3 \cdot \alpha + 1) \cdot \eta^2 - \alpha^2 \cdot \eta^3}{(1-\eta)^3} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V} \quad \text{VI. 30}$$

#### IV.3.1.3. Modificações Combinadas dos Termos de Atração e Repulsão

Como mostrado até aqui, vários autores desenvolveram trabalhos, muitas vezes independentes, e modificaram apenas um dos termos (termo de repulsão ou termo de atração) da equação de van der Waals (IV.15) de cada vez.

Aprofundando um pouco mais nas investigações sobre essas primeiras equações, será apresentada agora a evolução dos modelos combinados. Tais equações têm sido desenvolvidas de duas formas: a) equações onde os termos de repulsão e atração foram alterados ao mesmo tempo, ou b) através de uma combinação de um modelo mais exato de esfera rígida e uma contribuição empírica atrativa dependente da temperatura. Desta forma, Carnahan e Starling (1972) combinaram o termo de atração de Redlich-Kwong com o

termo de repulsão desenvolvido por eles, resultando na equação de estado CSRK, apresentada na Eq. IV.31.

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{R \cdot T^{1,5} \cdot (V + b)} \quad \text{IV.31}$$

Os resultados obtidos demonstraram que essa combinação melhorou a predição da densidade e do equilíbrio de fases supercrítico de hidrocarbonetos.

Chen e Kreglewski (1977) demonstraram que uma boa representação do comportamento de fases de fluidos simples pode ser obtida pela substituição do termo “*a*” na Eq. IV.31 por uma série de potências, regredida através de simulação de dados para fluidos de potencial de poço quadrado. A forma funcional desta equação, denominada BACK, pode ser expressa pela Eq. IV.32.

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \sum_i \sum_j j \cdot D_{ij} \cdot \left[ \frac{u}{k \cdot T} \right]^i \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad \text{IV.32}$$

onde  $D_{ij}$  são constantes universais que foram regredidas com exatidão para dados de pressão-volume-temperatura, energia interna e dados do segundo coeficiente virial para o argônio, por Chen e Kreglewski (1977),  $u/k$  é a energia de dispersão da interação dependente da temperatura entre as moléculas e  $\tau = 0,7405$ . Historicamente, a natureza complicada do termo atrativo tem impedido a utilização da equação BACK em cálculos rotineiros de equilíbrio de fases. Porém, a equação BACK tem sido inspiração para outros desenvolvimentos.

Christoforakos e Franck (1986) propuseram uma equação de estado (CF) que usa a expressão de Carnahan e Starling (1969) para o termo repulsivo e um potencial intermolecular do poço quadrado para interações intermoleculares atrativas.

Heilig e Franck (1989, 1990) modificaram a equação de estado de Christoforakos-Franck. Eles usaram uma representação de Carnahan e Starling (1969), dependente da

temperatura para forças de repulsão e uma representação alternativa do poço quadrado para forças atrativas.

### *IV.3.2. Equações de Estado Cúbicas para Misturas Poliméricas*

Equações de estado cúbicas têm sido usadas largamente para aplicações na engenharia. Entre as mais populares estão as variações da equação de Redlich-Kwong, especialmente a de Soave-Redlich-Kwong e a de Peng-Robinson, que podem calcular, freqüentemente com sucesso, o equilíbrio líquido-vapor para fluidos normais e misturas. Porém, a aplicação da equação de estado cúbica para misturas poliméricas não é imediatamente óbvia, pois o método convencional de calcular os parâmetros puros das equações de estado cúbicas necessita de propriedades críticas e de pressão de vapor que não são disponíveis para polímeros.

Orbey e Sandler (1994) aplicaram a equação de estado de Peng-Robinson, junto com as regras de mistura propostas por Wong e Sandler (1992), para correlacionar os dados de equilíbrio líquido-vapor para algumas soluções poliméricas. Para solventes puros, eles usaram o método convencional para determinar os parâmetros da equação de estado a partir das propriedades críticas e do fator acêntrico. Para polímeros, porém, para determinar os parâmetros da equação de estado, eles escolheram um valor arbitrário fixado em  $10^{-7}$  MPa para a pressão de vapor e usaram dados experimentais de densidades de polímeros fundidos. Como esperado, os parâmetros “*a*” e “*b*” da equação de estado, determinados desta maneira para os polímeros, são pelos menos ligeiramente dependentes do peso molecular.

Para estender esta metodologia para misturas, as regras de mistura de Wong-Sandler (1992) fornecem os parâmetros “*a*” e “*b*” da equação de estado para a mistura, tal que, ao mesmo tempo em que a dependência quadrática da fração molar para o segundo coeficiente virial seja satisfeita, a energia de Helmholtz em excesso na pressão infinita, obtida a partir da equação de estado, seja igual àquela fornecida por um modelo de coeficiente de atividade escolhido apropriadamente. Orbey e Sandler (1994) usaram a expressão de Flory-Huggins como modelo para o cálculo do coeficiente de atividade.

Kontogeorgis *et al.* (1994) usaram a equação de estado de van der Waals para correlacionar os dados de equilíbrio líquido-vapor para soluções poliméricas. Eles

propuseram um método para calcular os parâmetros “*a*” e “*b*” da equação de estado para polímeros a partir de dois dados volumétricos a baixa pressão. Tanto o parâmetro “*a*” como o parâmetro “*b*” (assumido independente da temperatura) podem ser expressos analiticamente usando dois volumes molares experimentais, cada um em uma temperatura diferente. A pressão na equação de Van der Waals é considerada então igual a zero. Os parâmetros “*a*” e “*b*” são funções lineares do peso molecular. Para a aplicação em soluções poliméricas, foram usadas as regras de mistura de um fluido de van der Waals para os parâmetros “*a*” e “*b*”, bem como as regras de combinação clássicas, como mostram as Eqs. IV.33 e IV.34.

$$a_{ij} = (a_{ii} \cdot a_{jj})^{0,5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad \text{IV.33}$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} \quad \text{IV.34}$$

onde  $k_{ij}$  é o parâmetro binário ajustado. Com apenas um parâmetro binário ajustado, a equação de estado de van der Waals é capaz de correlacionar as pressões de equilíbrio para várias soluções de polietileno e poliisobutileno com boa precisão. Porém são quase sempre necessários grandes valores negativos dos parâmetros  $k_{ij}$ , fora da realidade, indicando que este procedimento, embora empiricamente com sucesso, não possui uma base física significativa.

Estes estudos mostram que é relativamente simples correlacionar equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas e moderadas para soluções poliméricas mais comuns usando pelo menos um parâmetro binário, que é frequentemente dependente da temperatura. Como nenhum não existe polímero na fase vapor, apenas o potencial químico do solvente é necessário nesta fase. Porém, o equilíbrio líquido-líquido (ou líquido-vapor a alta pressão) necessita de potenciais químicos tanto para o solvente como para o polímero.

### *IV.3.3. Equações de Estado para Moléculas Constituídas por Cadeias*

Nos últimos anos, grandes progressos têm sido alcançados no desenvolvimento de teorias moleculares de soluções associativas e que contenham macromoléculas. A essência deste progresso é utilizar métodos da mecânica estatística, tais como teorias de perturbação, para relacionar as propriedades moleculares com as propriedades macroscópicas do sistema em estudo. Nos modelos de perturbação, inicialmente um sistema simples é utilizado como referência. Este sistema de referência, que deve caracterizar os aspectos essenciais do sistema, é normalmente obtido usando uma teoria com suposições bem definidas. A diferença entre o sistema real e o sistema ideal (isto é, o sistema de referência) é então computada por alguns termos de correção, os quais são chamados termos de perturbação, que são freqüentemente baseados em modelos semi-empíricos. A complexidade e a magnitude destas perturbações dependem do grau de precisão com que o termo de referência, representando o sistema ideal, pode ser especificado.

#### IV.3.3.1. Teoria da Perturbação da Cadeia Rígida (PHCT)

Prigogine (1957) introduziu uma teoria para explicar as propriedades das moléculas constituídas por cadeias que é baseada na premissa de que movimentos rotacionais e vibracionais dependem da densidade, e, conseqüentemente, afetam a equação de estado e outras propriedades configuracionais. Baseado nas idéias de Prigogine, Flory (1965) propôs uma teoria para o comportamento termodinâmico de sistemas poliméricos. O trabalho de Flory é semelhante à teoria de Prigogine, com exceção das expressões usadas para levar em conta as interações intermoleculares, que foram obtidas dos conceitos de volume livre, ao invés da teoria de rede. Limitações de ambas as teorias (de Prigogine e de Flory) são que elas só podem ser usadas para altas densidades e são limitadas a cálculos de propriedades da fase líquida. Elas fornecem resultados qualitativamente incorretos a baixas densidades, pois não se aproximam do comportamento de gás ideal na densidade zero.

Baseado na Teoria da Perturbação da Esfera Rígida (*Perturbed Hard-Sphere Theory*) (PHST) para moléculas pequenas (válida para todas as densidades) e na teoria de Prigogine para moléculas constituídas de cadeias (válida apenas para fluidos com densidade semelhante à de líquidos), Beret e Prausnitz (1975) desenvolveram a equação de estado da Teoria da Perturbação da Cadeia Rígida (PHCT, *Perturbed Hard-Chain Theory*)

para fluidos contendo moléculas muito grandes, bem como moléculas simples. A equação PHCT é válida para propriedades das fases gasosa e líquida. A equação PHCT difere das equações de Prigogine e de Flory em dois aspectos importantes. Primeiro, para aumentar a aplicabilidade da equação PHCT para uma faixa maior de densidade e temperatura, são usadas expressões mais precisas para as funções partição de atração e repulsão na equação PHCT. Segundo, a equação PHCT corrige a principal deficiência nas teorias de Prigogine e Flory, que é, o limite de gás ideal a baixas densidades.

Na forma mais geral, a equação PHCT pode ser escrita como:

$$Z = Z(\text{cadeia rígida}) - \frac{a}{R \cdot T \cdot V} \quad \text{IV.35}$$

A equação PHCT apresenta um bom desempenho no cálculo das propriedades de fluidos, porém tem uma limitação prática que é a sua complexidade matemática. Conseqüentemente, cálculos, especialmente para misturas, consomem muito tempo. Inspirado na capacidade da equação PHCT em calcular propriedades, modificações desta teoria têm sido propostas com o objetivo de simplificar a equação de estado.

#### IV.3.3.2. Teoria Simplificada da Perturbação da Cadeia Rígida (SPHCT)

Kim *et al.* (1986) desenvolveram uma versão simplificada da equação PHCT, substituindo o termo atrativo da equação PHCT por uma expressão teórica mais simples, baseada no modelo de composição local de Lee *et al.* (1985). A equação é chamada Teoria Simplificada da Perturbação da Cadeia Rígida (SPHCT, *Simplified Perturbed Hard-Chain Theory*). A equação de estado SPHCT mantém as vantagens da equação PHCT, e também pode ser usada para prever propriedades em todas as densidades de fluidos, cobrindo a faixa de argônio e metano até moléculas poliméricas. A equação SPHCT prevê volumes molares e pressões de vapor de componentes puros de forma quase tão precisa quanto a equação PHCT original. A equação SPHCT pode também prever propriedades de mistura com precisão razoável, usando somente propriedades de componentes puros. Esta equação mais simples tem sido usada em um grande numero de aplicações, incluindo misturas de moléculas que diferem grandemente em tamanho.

### IV.3.3.3. Equações de Estado para Cadeias de Esferas Rígidas

O conceito de cadeia de esferas rígidas é o elemento mais importante de muitas tentativas sistemáticas de melhorar as equações de estado para fluidos reais. Wertheim (1987) propôs uma Teoria Termodinâmica da Perturbação (TPT, *Thermodynamic Perturbed Theory*) que acomoda moléculas constituídas de cadeiras duras. Como descrito abaixo, a TPT é a base de muitas equações de estado.

Chapman *et al.* (1988) generalizaram o modelo TPT de Wertheim para obter a seguinte equação de estado para o fator de compressibilidade de uma cadeia rígida constituída de  $m$  segmentos:

$$Z^{hc} = m \cdot Z^{hs} - (m-1) \cdot \left( 1 + \eta \cdot \frac{\partial [\ln g^{hs}(\sigma)]}{\partial \eta} \right) \quad \text{IV.36}$$

onde  $g^{hs}(\sigma)$  é uma função de correlação sítio-sítio no contato,  $\sigma$  é o diâmetro da esfera rígida,  $\eta = \pi \cdot m \cdot \rho \cdot \sigma^3 / 6$  é a fração de empacotamento e  $\rho$  é a densidade numérica. O fator de compressibilidade da esfera rígida ( $Z^{hs}$ ) pode ser determinado com precisão com a equação de Carnahan-Starling (Eq. IV.27). Para a equação de Carnahan-Starling, a função de correlação sítio-sítio no contato é dada por:

$$g^{hs}(\sigma) = \frac{2 - \eta}{2 \cdot (1 - \eta)^3} \quad \text{IV.37}$$

Ghonasgi e Chapman (1994) modificaram a TPT para a cadeia de esfera rígida incorporando informações estruturais para fluidos diatômicos. O fator de compressibilidade de uma cadeia rígida pode ser determinado a partir do fator de compressibilidade da esfera rígida e da função de correlação sítio-sítio no contato para esferas rígidas  $g^{hs}(\sigma)$  e para dímeros rígidos ( $g^{hd}$ ). Chang e Sandler (1994) propuseram duas variantes da Teoria

Termodinâmica de Perturbação para Dímero (TPT-D, *Thermodynamic Perturbed Theory-Dimer*).

#### IV.3.3.4. Teoria da Perturbação Anisotrópica da Cadeia

Incluindo explicitamente os efeitos de forças anisotrópicas multipolares na equação de estado PHCT, Vimalchand e colaboradores (Vimalchand e Donohue, 1985; Vimalchand *et al.*, 1986), desenvolveram a Teoria da Perturbação Anisotrópica da Cadeia (PACT, *Perturbed Anisotropic Chain Theory*), que é aplicável tanto para moléculas simples quanto para moléculas poliméricas grandes, com ou sem interações anisotrópicas. A equação de estado PACT leva em conta os efeitos de diferenças nos tamanhos moleculares, forma e forças intermoleculares, incluindo forças anisotrópicas dipolares e quadripolares. Em termos do fator de compressibilidade, a equação de estado PACT pode ser representada como:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{iso} + Z^{ani} \quad \text{IV.38}$$

O termo  $1 + Z^{rep}$  é calculado de uma maneira idêntica ao termo correspondente na equação de estado PHCT.

A equação PACT é válida tanto para moléculas grandes como para pequenas, moléculas apolares e polares, e em todas as densidades de fluidos. Os cálculos de Vimalchand *et al.* (1986) mostram que a inclusão explícita de forças multipolares permite que as propriedades de misturas altamente não ideais sejam prognosticadas com precisão razoável, sem o uso de parâmetros de interação binária. Porém, para fluidos puros, o comportamento de predição da equação de estado PACT é semelhante a outras equações de estado comparáveis.

#### *IV.3.4. Equações de Estado para Fluidos que se Associam*

Ikonomou e Donohue (1986) incorporaram o modelo de equilíbrio infinito e o modelo monômero-dímero na equação PACT para derivar a equação de estado da Teoria da Perturbação Associada Anisotrópica da Cadeia (APACT, *Associated Perturbed Anisotropic*

*Chain Theory*). A equação de estado APACT leva em conta interações isotrópicas de repulsão e atração, interações anisotrópicas devido a momentos dipolares e quadripolares das moléculas e ligação de hidrogênio, e é capaz de prever propriedades termodinâmicas de componentes puros que se associam, bem como de misturas de mais de um componente que se associam. A equação APACT é escrita, em termos do fator de compressibilidade, como a soma de contribuições destas interações particulares:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{att} + Z^{assoc} \quad \text{IV.39}$$

Mais recentemente, um novo modelo da família dos modelos de perturbação foi desenvolvido por Chapman *et al.* (1989, 1990) e por Huang e Radoz (1990, 1991). Este modelo é conhecido como SAFT e tem como base os trabalhos de Wertheim (1984a, b, 1986a, b), que derivou sua teoria expandindo a energia livre de Helmholtz em uma série de integrais de função de distribuição molecular e potenciais de associação. Baseado em argumentos físicos, Wertheim mostrou que muitas integrais deveriam ser nulas, de maneira que uma expressão simplificada para a energia livre de Helmholtz pôde ser obtida. O resultado chave da teoria de Wertheim é uma relação entre a energia livre de Helmholtz residual devido à associação e a densidade de monômero. Esta densidade de monômero é relacionada a uma função  $\Delta$  que caracteriza a “força de associação”. Chapman *et al.* (1989, 1990) derivaram a expressão para a energia livre de Helmholtz deste novo fluido de referência e compararam os resultados obtidos com simulações tipo Monte-Carlo, obtendo bons resultados. Huang e Radoz aplicaram a teoria SAFT para uma série de compostos puros reais em 1990, e propuseram sua extensão para misturas em 1991, onde a equação demonstrou-se adequada para a grande maioria dos componentes/sistemas investigados (Huang e Radoz, 1990, 1991).

A essência da equação SAFT é usar um sistema de referência que incorpora o comprimento de cadeia (tamanho e formato molecular) e a associação molecular, em lugar do fluido de referência de esferas duras (rígidas) muito mais simples. Espera-se que efeitos devidos a outros tipos de forças intermoleculares (dispersão, indução, etc) sejam mais fracos, sendo por isto contados a partir de um termo de perturbação. Desta forma, é

esperado que tal teoria seja capaz de descrever a maioria dos fluidos reais, incluindo polímeros e fluidos polares.

Devido à sua importância, e por servir de base para o desenvolvimento da equação de estado PC-SAFT, utilizada neste trabalho, a equação de estado SAFT será apresentada mais detalhadamente na seção IV.4.

A equação de estado HS-SAFT (*Hard-Sphere Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Esfera Rígida) é uma versão simplificada da equação SAFT, que trata as moléculas como cadeias de segmentos de esferas rígidas com interações de van der Waals. Na equação HS-SAFT (Chapman *et al.*, 1988), a energia livre de Helmholtz ( $A$ ) é separada em contribuições diferentes da seguinte forma:

$$\frac{A}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A^{ideal}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{hs}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{mf}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{chain}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{assoc}}{N \cdot k \cdot T} \quad \text{IV.40}$$

onde  $A^{hs}$  é a contribuição das esferas rígidas para a energia livre de Helmholtz,  $A^{mf}$  é a contribuição das forças de campo médias (mf) de dispersão de longo alcance,  $N$  é o número total de moléculas,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. A soma de  $A^{hs}$  e  $A^{mf}$  é chamada de  $A^{mono}$ :

$$\frac{A^{mono}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A^{mf}}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A^{hs}}{N \cdot k \cdot T} \quad \text{IV.41}$$

isto é, a contribuição monômero-monômero, que é referida como o termo  $A^{seg}$  na equação original de SAFT.

### IV.3.5. Inter-relação entre Diferentes Equações de Estado

É evidente das descrições precedentes que há uma substancial inter-relação entre as várias equações de estado. É muito raro uma equação de estado ser desenvolvida partindo inteiramente do zero. Tipicamente, novas equações de estado são propostas como

modificações de equações existentes, ou componentes de sucesso de uma ou mais equações de estado são reusados para formar uma nova equação. Este reuso é comum tanto para equações de estado empíricas como teóricas. Invariavelmente, equações de estado são formadas por combinações separadas de contribuições de interações repulsivas e atrativas. Considerando o termo de repulsão como o formador da base da equação de estado, a inter-relação entre as várias equações de estado pode ser resumida convenientemente por uma árvore de equações de estado, como ilustrado na Figura IV.1. Nesta figura, a árvore cresce a partir do conhecimento de interações intermoleculares. Os ramos principais da árvore descrevem maneiras diferentes de representar a repulsão intermolecular. É possível identificar os ramos representando os termos van der Waals, Carnahan-Starling, HCB, PHCT e TPT. A adição de um termo de atração diferente a estes ramos resulta em uma equação de estado diferente capaz de prever o equilíbrio de fases. A Figura IV.1 ilustra a dicotomia entre equações de estado empíricas e teóricas. Equações de estado empíricas se originam quase exclusivamente do ramo de repulsão de van der Waals. Ao contrário, equações de estado teóricas são formadas a partir de diferentes ramos, que representam maneiras alternativas de levar em conta a repulsão de corpos não esféricos. Estes ramos de repulsão diferentes convergem para um ponto comum, que representa o caso limite de repulsão de esfera rígida, como descrito pela equação de Carnahan-Starling.

O diagrama (Figura IV.1) em forma de árvore ilustra a importância da equação de Redlich-Kwong como a precursora para o desenvolvimento de termos empíricos de atração. Por outro lado, as equações de estado PHCT e SAFT são precursoras de muitos termos teóricos de atração.

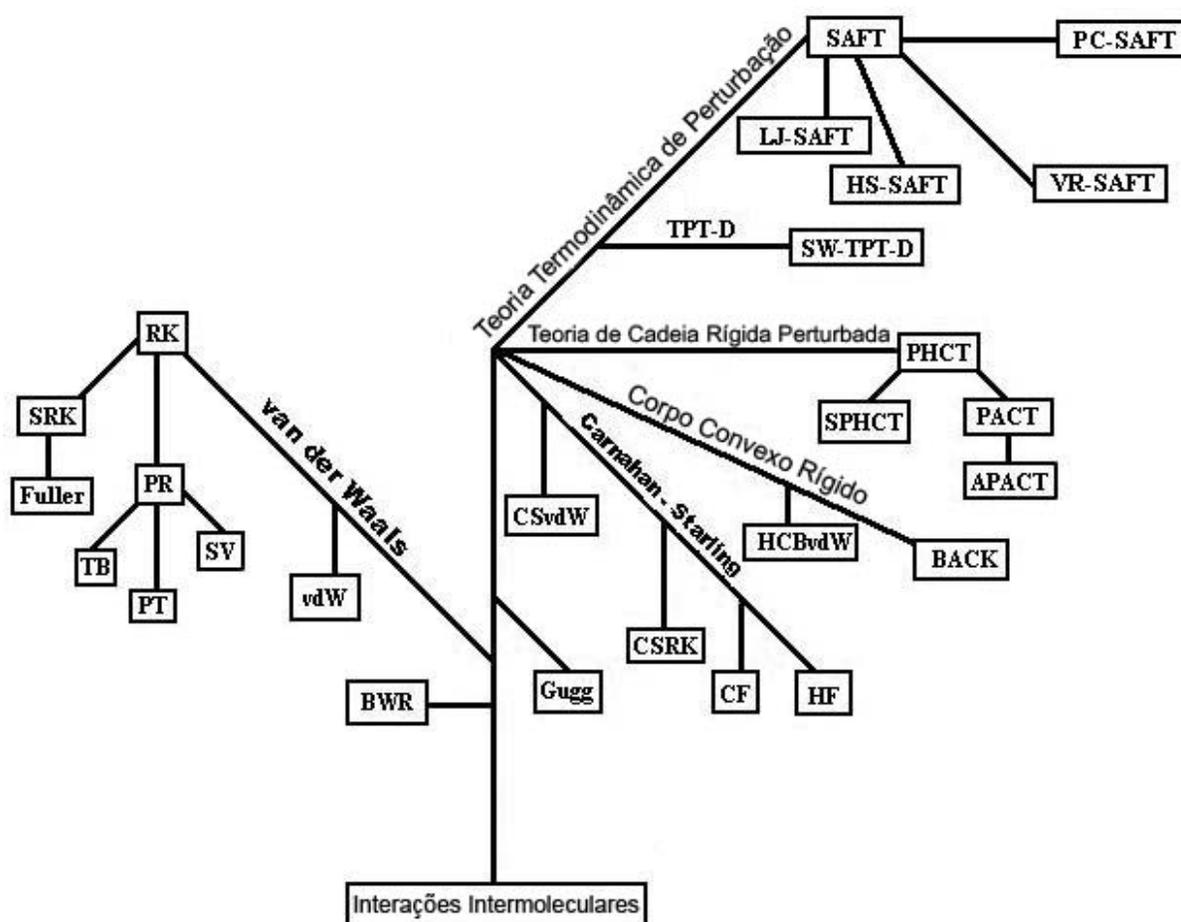


Figura IV.1. Árvore de Equações de Estado, Mostrando a Relação Entre as Várias Equações de Estado (adaptado de Sadus 2000).

#### IV.4. Equação de Estado SAFT

No modelo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos) as moléculas são interpretadas como uma mistura de segmentos esféricos de igual tamanho, interagindo segundo um potencial de poço quadrado. Adicionalmente, dois tipos de pontes entre estas esferas podem ocorrer: ligações do tipo covalente para formar cadeias e pontes de associação para interagir especificamente (Chapman *et al.*, 1990; Huang e Radosz, 1990). Para desenvolver a equação de estado, as moléculas são formadas a partir de segmentos de esferas rígidas, de acordo com o esquema apresentado na Figura IV.2. Inicialmente (a), o fluido é constituído somente de esferas rígidas de igual tamanho, e somente efeitos de esferas rígidas são considerados. Na etapa seguinte (b), forças atrativas são adicionadas para cada esfera; a energia de dispersão pode ser descrita por um potencial de interação apropriado, tal como poço quadrado ou Lennard-Jonnes. A seguir (c), sítios de cadeia (ligações covalentes) são adicionados para cada

esfera, e cadeias de moléculas são formadas através da ligação entre tais sítios. Finalmente (d), sítios de associação são adicionados, e efeitos associativos são incluídos (Fu e Sandler, 1995).

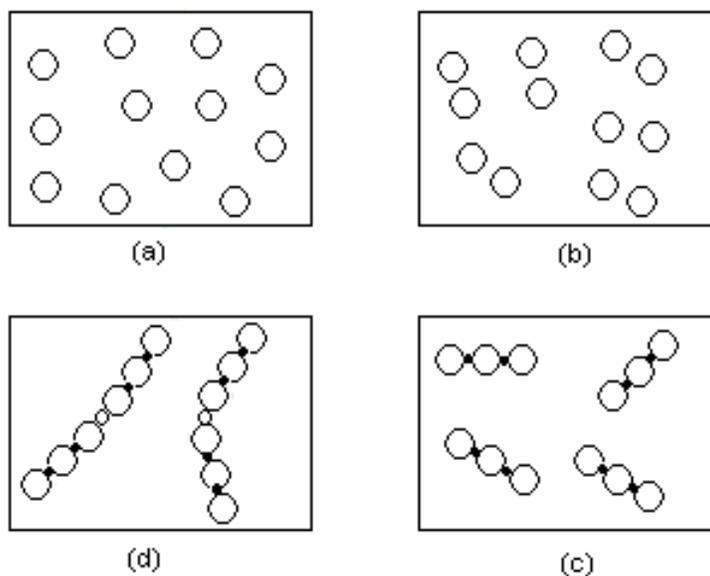


Figura IV.2. Procedimento para formação de uma molécula no modelo SAFT.

Existe uma contribuição em energia livre para cada um destes passos. Na equação de estado SAFT, a energia livre de Helmholtz residual por molécula tem contribuição de esferas rígidas, dispersão, cadeia e associação, e pode ser escrita como:

$$a^{res} = a^{hs} + a^{chain} + a^{assocs} + a^{disp} \quad \text{IV.42}$$

onde o sobrescrito *hs* significa o termo referente a esferas rígidas (duras), o sobrescrito *chain* representa o termo de cadeia, o sobrescrito *assoc* representa o termo de associação e o sobrescrito *disp* representa o termo de dispersão.

A dedução da equação é realizada em termos da energia livre de Helmholtz residual por mol:

$$\frac{a^{res}(T, \mathcal{V}, N)}{R \cdot T} = \frac{a^{total}(T, \mathcal{V}, N)}{R \cdot T} - \frac{a^{ideals}(T, \mathcal{V}, N)}{R \cdot T} \quad \text{IV.43}$$

onde T é a temperatura em Kelvin,  $\mathcal{V}$  é o volume total do sistema em cm<sup>3</sup> e N é o número total de moléculas. A energia livre de Helmholtz residual pode ser dividida em dois termos, um de referência e outro de perturbação:

$$\frac{a^{res}}{R \cdot T} = \frac{a^{ref}}{R \cdot T} + \frac{a^{pert}}{R \cdot T} \quad \text{IV.44}$$

e o termo de referência é dividido em:

$$\frac{a^{ref}}{R \cdot T} = \frac{a^{hs}}{R \cdot T} + \frac{a^{chain}}{R \cdot T} + \frac{a^{assoc}}{R \cdot T} \quad \text{IV.45}$$

É importante salientar, novamente, que o fluido de referência incorpora também comprimento de cadeia (tamanho e formato molecular) e associação molecular, em lugar do estado de referência de esferas duras (rígidas), muito mais simples. As equações principais para cada um dos termos são apresentadas a seguir.

#### IV.4.1. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Esferas Rígidas (Duras)

No termo de esferas duras, os segmentos não são ligados formando cadeias, mas são esferas duras únicas. Baseado no resultado obtido por Boublik (1970) e Mansoori *et al.* (1971) para misturas de esferas rígidas (duras), a energia livre de Helmholtz é expressa por:

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{6}{\pi \cdot N_{av} \cdot \rho} \cdot \left[ \frac{(\zeta_2)^3 + 3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_3 - 3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2 \cdot (\zeta_3)^2}{\zeta_3 \cdot (1 - \zeta_3)^2} - \left[ \zeta_0 - \frac{(\zeta_2)^3}{(\zeta_3)^2} \right] \cdot \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad \text{IV.46}$$

$$\zeta_m = \frac{\pi \cdot N_{av}}{6} \cdot \rho \cdot \sum_i x_i \cdot m_i \cdot d_i^m \quad m = \{0,1,2,3\} \quad \text{IV.47}$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $m_i$  é o número de segmentos por molécula  $i$ ,  $N_{av}$  é o número de Avogadro,  $\rho$  é a densidade molar da cadeia de moléculas e  $d_i$  é o diâmetro efetivo, dependente da temperatura, do componente  $i$ . Esta dependência de  $d$  com a temperatura é calculada baseado no procedimento desenvolvido por Barker e Henderson (1967):

$$d = \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{k \cdot T}\right) \right] dr \quad \text{IV.48}$$

onde  $u(r)$  é o potencial intermolecular. Chen e Kreglewski (1977) resolveram a equação integral de Barker-Henderson para  $d$ , obtendo:

$$d(T) = \sigma \cdot \left[ 1 - C \cdot \exp\left(\frac{-3 \cdot u^0}{k \cdot T}\right) \right] \quad \text{IV.49}$$

onde  $u^0/k$  é um parâmetro de interação entre os segmentos de esferas duras, específico para cada componente, e é independente de temperatura. É importante notar que  $d$  não é, estritamente falando, o diâmetro efetivo de esferas duras vindo da teoria de Barker-Henderson, apesar de muitos autores se referirem ao mesmo como tal. Como proposto, o valor de  $d$  é uma expressão para considerar uma dependência do parâmetro  $\sigma$  com a temperatura. A constante de integração  $C$ , segundo Chen e Kreglewski, é igual a 0,12 para todas as substâncias. O parâmetro  $\sigma$  é o diâmetro de um segmento, e é independente de temperatura. De acordo com Fu e Sandler (1995), é mais conveniente usar volume molar em vez do diâmetro do segmento como parâmetro ajustável. O volume molar de um segmento independente de temperatura e é dado por:

$$v^{\infty} = \frac{\pi \cdot N_{av}}{6 \cdot \tau} \cdot \sigma^3 \quad \text{IV.50}$$

onde  $\tau = 0,7408$ .

#### IV.4.2. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Dispersão

A contribuição do termo de dispersão na energia livre de Helmholtz residual é dada por:

$$\frac{a^{disp}}{R \cdot T} = m \cdot \frac{a_0^{disp}}{R \cdot T} \quad \text{IV.51}$$

onde  $\frac{a_0^{disp}}{R \cdot T}$  é a energia livre de Helmholtz para um segmento. O termo de dispersão é expresso por uma série de potências, inicialmente ajustadas por Alder *et al.* (1972) a dados obtidos por simulação molecular para um fluido de poço quadrado, que fornece também a base para a equação PHCT de Beret e Prausnitz (1975), sendo expresso por:

$$\frac{a_0^{disp}}{R \cdot T} = \sum_i \sum_j D_{ij} \cdot \left[ \frac{u}{k \cdot T} \right]^i \cdot \left[ \frac{\zeta_3}{\tau} \right]^j \quad \text{IV.52}$$

onde  $D_{ij}$  são constantes universais que foram ajustadas por dados PVT, de energia interna e do segundo coeficiente virial para argônio por Chen e Kreglewski (1977) e  $u/k$  é a profundidade do poço quadrado, que é dependente da temperatura:

$$\frac{u}{k} = \frac{u^0}{k} \cdot \left[ 1 + \frac{e}{k \cdot T} \right] \quad \text{IV.53}$$

onde  $\epsilon/k$  é uma constante que foi relacionada ao fator acêntrico de Pitzer e à temperatura crítica para várias moléculas.

Nas equações acima,  $m$  é o numero de segmentos por moléculas. O termo  $a_0^{\text{disp}}$ , segundo Huang e Radoz (1991), é função da energia do segmento  $u/kT$ . Assim, existem dois parâmetros no termo de dispersão que precisam ser definidos através de regras de mistura:  $u/kT$  e  $m$ . Huang e Radoz (1991) propuseram dois procedimentos para tal: um baseado na teoria de um fluido de van der Waals (vdW1), que define a energia e o tamanho (volume) molecular de um fluido hipotético puro que possui as mesmas propriedades residuais da mistura de interesse, e outro definido em termos de fração volumétrica.

As equações para as regras de mistura vdW1 são dadas por:

$$\frac{u}{kT} = \frac{\sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left[ \frac{u_{ij}}{k \cdot T} \right] \cdot (v^0)_{ij}}{\sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot (v^0)_{ij}} \quad \text{IV.54}$$

$$(v^0)_{ij} = \left[ \frac{1}{2} \cdot \left[ (v^0)_i^{V/3} + (v^0)_j^{V/3} \right] \right]^3 \quad \text{IV.55}$$

$$u_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (u_{ii} \cdot u_{jj})^{1/2} \quad \text{IV.56}$$

onde  $k_{ij}$  é um parâmetro empírico ajustado aos dados experimentais.

Como os parâmetros de volume de segmentos,  $v^\infty$  e  $v^0$ , são definidos por segmento e não variam muito de molécula para molécula, principalmente para moléculas de cadeia longa, o numero de segmentos  $m$  é utilizado como uma medida do tamanho molecular, sendo o numero médio de segmentos para a mistura dado por:

$$m = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot m_{ij} \quad \text{IV.57}$$

onde  $m_{ij}$  é dado pela Eq. IV.58:

$$m_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (m_i + m_j) \quad \text{IV.58}$$

#### IV.4.3. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Cadeia

Na equação SAFT a energia livre de Helmholtz para o termo de cadeia é dada por:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i \cdot (1 - m_i) \cdot \ln(g_{ii}(d_{ii})^{hs}) \quad \text{IV.59}$$

onde  $g_{ii}$  é a função de distribuição radial e é avaliada no ponto de contato. A expressão para a função de distribuição radial para misturas foi derivada por Mansoori *et al.* (1971):

$$g_{ij}(d_{ij})^{seg} \approx g_{ij}(d_{ij})^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad \text{IV.60}$$

A equação acima, para segmentos de mesmo tamanho, torna-se:

$$g_{ii}(d_{ii})^{seg} \approx g_{ii}(d_{ii})^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3 \cdot d_{ii} \cdot \zeta_2}{2 \cdot (1 - \zeta_3)^2} + 2 \cdot \left( \frac{d_{ii}}{2} \right)^2 \cdot \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad \text{IV.61}$$

#### IV.4.4. Energia Livre de Helmholtz para o Termo de Associação

Segundo Chapman *et al.* (1990), a energia livre de Helmholtz de associação para misturas é uma média linear, com relação às frações molares, daquela utilizada para os componentes puros:

$$\frac{a^{assoc}}{R \cdot T} = \sum_i x_i \cdot \left[ \sum_{A_i} \left( \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad \text{IV.62}$$

onde  $M_i$  é o número de sítios de associação na molécula  $i$ ,  $X^{A_i}$  é a fração molar de moléculas  $i$  não ligadas ao sítio  $A$ , o somatório em  $A_i$  representa a soma sobre todos os sítios de associação da molécula  $i$  ( $A_i, B_i, C_i, \dots$ ) e o somatório  $i$  representa a soma sobre todas as moléculas. A fração de moléculas do tipo  $i$  não ligadas ao sítio  $A$  pode ser determinada como:

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{av} \cdot \sum_j \sum_{B_j} \rho_j \cdot X^{B_j} \cdot \Delta^{A_j B_j} \right]^{-1} \quad \text{IV.63}$$

Como pode ser notado,  $X^{A_i}$  depende da densidade molar  $\rho_j$ :

$$\rho_j = x_j \cdot \rho_{mistura} \quad \text{IV.64}$$

A força de associação  $\Delta^{A_j B_j}$  é determinada como:

$$\Delta^{A_j B_j} = g_{ij} (d_{ij})^{seg} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_j B_j}}{k \cdot T}\right) - 1 \right] \cdot (d_{ij})^3 \cdot k^{A_j B_j} \quad \text{IV.65}$$

onde  $d_{ij} = (d_{ii} + d_{jj})/2$  e  $g_{ij} (d_{ij})^{seg}$  já foram fornecidos anteriormente.

Na equação de estado SAFT existem três parâmetros ajustáveis para cada componente puro não associativo: a profundidade do poço quadrado independente da temperatura ( $u^0/k$ ), o volume segmentar molar em um arranjo de empacotamento fechado ( $v^{00}$ ) e o número de segmentos por molécula ( $m$ ). Para compostos associativos, existem dois parâmetros adicionais: a energia de associação ( $\varepsilon^{AB}$ ) e o volume de associação ( $k^{AB}$ ). Os parâmetros característicos para as substâncias puras são determinados pelo ajuste da equação SAFT a dados de pressão de vapor e/ou densidade destes compostos.

## IV.5. Equação de Estado PC-SAFT

A mais nova modificação encontrada na literatura do modelo SAFT foi desenvolvida por Gross e Sadowski (2000, 2001), e foi denominada PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada).

Os autores desenvolveram uma expressão para a dispersão, para moléculas constituídas por cadeias, aplicando uma teoria de perturbação e ajustando as constantes apropriadas para o modelo. A idéia base é dividir as interações moleculares entre repulsão e atração. As interações de repulsão são descritas por uma expressão de cadeia rígida (esfera rígida + cadeia) desenvolvida por Chapman *et al.* (1988) (a mesma usada na equação de estado SAFT). As interações de atração são, por sua vez, divididas em interações de dispersão e uma contribuição devido à associação. A Figura IV.2 também pode ser usada para ilustrar a formação de uma molécula segundo a teoria PC-SAFT. Como o fluido constituído de cadeia rígida serve como referência para a teoria da perturbação nesta nova equação, ao invés das moléculas esféricas que são usadas em modificações anteriores da equação SAFT, o modelo proposto é referido como PC-SAFT (*Perturbed-Chain SAFT*).

Esta seção tem por objetivo apresentar as idéias e equações principais do modelo PC-SAFT. As demais equações necessárias para o cálculo do equilíbrio de fases estão apresentadas no Apêndice F.

Na equação PC-SAFT, a energia livre de Helmholtz residual consiste da contribuição de referência da cadeia rígida e da contribuição de dispersão:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad \text{IV.66}$$

onde N é o número total de moléculas, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

### IV.5.1. Contribuição de Referência para a Cadeira Rígida

A contribuição de referência para a cadeira rígida é dada por:

$$\tilde{a}^{hc} = m \cdot \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad \text{IV.67}$$

onde  $m$  é o numero médio de segmentos na mistura:

$$m = \sum_i x_i \cdot m_i \quad \text{IV.68}$$

A energia livre de Helmholtz para o fluido constituído de esferas rígidas é dada em uma base por segmento:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{1}{\zeta_0} \cdot \left[ \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{(\zeta_2)^3}{\zeta_3 \cdot (1 - \zeta_3)^2} + \left[ -\zeta_0 + \frac{(\zeta_2)^3}{(\zeta_3)^2} \right] \cdot \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad \text{IV.69}$$

e a função de distribuição radial do fluido de esferas rígidas é:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad \text{IV.70}$$

com  $\zeta_m$  definido por:

$$\zeta_m = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot \sum_i x_i \cdot m_i \cdot d_i^m \quad m = \{0,1,2,3\} \quad \text{IV.3}$$

O diâmetro do segmento do componente  $i$ ,  $d_i$ , é dependente da temperatura, e é dado por:

$$d_i(T) = \sigma_i \cdot \left[ 1 - 0,12 \cdot \exp\left(\frac{-3 \cdot \varepsilon}{k \cdot T}\right) \right] \quad \text{IV.72}$$

#### IV.5.2. Contribuição da Dispersão

Depois que o fluido de referência foi definido (é idêntico ao fluido de referência de SAFT), a teoria de perturbação de Barker e Henderson (1967) pode ser usada para calcular a parte atrativa das interações entre as cadeias. É uma teoria de segunda ordem, na qual a energia livre de Helmholtz é dada como a soma de contribuições de primeira e segunda ordens, através de:

$$\frac{A^{disp}}{N \cdot k \cdot T} = \frac{A_1}{N \cdot k \cdot T} + \frac{A_2}{N \cdot k \cdot T} \quad \text{IV.73}$$

onde  $A_1$  é o termo de perturbação de primeira ordem e  $A_2$  é o termo de perturbação de segunda ordem para a energia livre de Helmholtz, respectivamente.

Barker e Henderson (1967) derivaram sua teoria para moléculas esféricas. Esta teoria pode ser estendida para moléculas constituídas de cadeias, considerando que cada segmento de uma cadeia tem a forma esférica. A interação total entre duas moléculas constituídas por cadeias, na teoria da perturbação, é então dada pela soma de todas as interações individuais segmento-segmento.

A teoria de perturbação de Barker e Henderson (1967), como proposta pelos autores, faz uso de uma função de distribuição radial média, e assim trata os segmentos de uma cadeia como indistinguíveis. Dentro deste conceito, uma aplicação rigorosa da teoria da perturbação para misturas é, em princípio, possível. A equação de estado pode ser facilmente estendida para misturas aplicando as regras de mistura de um fluido. Comparações com dados de simulação para misturas de cadeias curtas mostraram que a estrutura de cadeia não introduz erro adicional significativo para a regra de mistura de um fluido. Aplicando as regras de mistura de um fluido aos termos de perturbação tem-se:

$$\frac{A_1}{k \cdot T \cdot N} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot I_1(\eta, m) \cdot \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left[ \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right] \cdot (\sigma_{ij})^3 \quad \text{IV.74}$$

$$\frac{A_2}{k \cdot T \cdot N} = -\pi \cdot \rho \cdot m \cdot \left( 1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial(Z^{hc})}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2(\eta, m) \cdot \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left[ \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right]^2 \cdot (\sigma_{ij})^3 \quad \text{IV.75}$$

onde as séries de potências  $I_1$  e  $I_2$  podem ser calculadas por meio do número médio de segmentos  $m$  da mistura.

Sendo assim, a contribuição da dispersão para a energia livre de Helmholtz é dada por:

$$\tilde{a}^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot I_1(\eta, m) \cdot (m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3) - \pi \cdot \rho \cdot m \cdot C_1 \cdot I_2(\eta, m) \cdot (m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3) \quad \text{IV.76}$$

onde  $C_1$  é fornecido por:

$$C_1 = \left( 1 + Z^{hc} + \rho \cdot \frac{\partial[Z^{hc}]}{\partial \rho} \right)^{-1} = \left( 1 + m \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - m) \cdot \frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \cdot \eta^4}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^2} \right)^{-1} \quad \text{IV.77}$$

Além disso:

$$m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3 = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left[ \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right] \cdot (\sigma_{ij})^3 \quad \text{IV.78}$$

$$m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3 = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \cdot \left[ \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right]^2 \cdot (\sigma_{ij})^3 \quad \text{IV.79}$$

Regras de combinação convencionais são empregadas para determinar os parâmetros para um par de segmentos diferentes:

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \quad \text{IV.80}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad \text{IV.81}$$

As integrais da teoria da perturbação são substituídas por uma série simples na densidade:

$$I_1(\eta, m, T) = I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \cdot \eta^i \quad \text{IV.82}$$

$$I_2(\eta, m, T) = I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \cdot \eta^i \quad \text{IV.83}$$

onde  $a_i(m)$  e  $b_i(m)$  são os coeficientes das séries de potência na densidade. Gross e Sadowski (2001) verificaram que a dependência de cada coeficiente da série de potências do número de segmento pode ser descrita pela correlação proposta por Liu e Hu (1996) (Eqs. IV.84- IV.85).

$$a_i(m) = a_{oi} + \frac{m-1}{m} \cdot a_{1i} + \frac{m-1}{m} \cdot \frac{m-2}{m} \cdot a_{2i} \quad \text{IV.4}$$

$$b_i(m) = b_{oi} + \frac{m-1}{m} \cdot b_{1i} + \frac{m-1}{m} \cdot \frac{m-2}{m} \cdot b_{2i} \quad \text{IV.5}$$

Neste modelo, tanto as constantes  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$  e  $a_{2i}$ , quanto as constantes  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  e  $b_{2i}$ , foram determinadas a partir da regressão de propriedades termo-físicas de n-alcenos puros. Elas estão apresentadas na Tabela IV.4.

Tabela IV.4. Constantes para as integrais – Equação de Estado PC-SAFT

i	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
0	0,91056314452	-0,30840169183	-0,09061483510	0,72409469413	-0,57554980753	0,09768831158
1	0,63612814495	0,18605311592	0,45278428064	2,23827918609	0,69950955214	-0,25575749816
2	2,68613478914	-2,50300472587	0,59627007280	-4,00258494846	3,89256733895	-9,15585615297
3	-26,5473624915	21,4197936297	-1,72418291312	-21,0035768149	-17,2154716478	20,6420759744
4	97,7592087835	-65,2558853304	-4,13021125312	26,8556413627	192,672264465	-38,8044300521
5	-159,591540866	83,3186804809	13,7766318697	206,551338407	-161,826461649	93,6267740770
6	91,2977740839	-33,7469229297	-8,67284703680	-355,602356122	-165,207693456	-29,6669055852

Equações para o fator de compressibilidade podem ser derivadas usando a seguinte relação termodinâmica:

$$Z = 1 + \eta \cdot \left( \frac{\partial [\tilde{a}^{res}]}{\partial \eta} \right) \quad \text{IV.86}$$

É possível então escrever:

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} \quad \text{IV.87}$$

e a contribuição residual da cadeia rígida para o fator de compressibilidade é dada por:

$$Z^{hc} = m \cdot Z^{hs} - \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \cdot \rho \cdot \frac{\partial [g_{ii}^{hs}]}{\partial \rho} \quad \text{IV.88}$$

onde  $Z^{hs}$  é a contribuição residual de esfera rígida, fornecida por:

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{\zeta_0 \cdot (1-\zeta_3)^2} + \frac{3 \cdot \zeta_2^3 - \zeta_3 \cdot \zeta_2^3}{\zeta_0 \cdot (1-\zeta_3)^3} \quad \text{IV.89}$$

Além disso:

$$\rho \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \left( \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \left( \frac{4 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad \text{IV.90}$$

A contribuição da dispersão para o fator de compressibilidade pode ser escrita como:

$$Z^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} - \pi \cdot \rho \cdot m \cdot \left[ C_1 \cdot \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \cdot \eta \cdot I_2 \right] \cdot (m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3) \quad \text{IV.91}$$

onde:

$$\frac{\partial[\eta I_1]}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \cdot (i+1) \cdot \eta^i \quad \text{IV.92}$$

$$\frac{\partial[\eta I_2]}{\partial \eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \cdot (i+1) \cdot \eta^i \quad \text{IV.93}$$

e  $C_2$  é uma abreviação definida como:

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \cdot \left( m \frac{-4 \cdot \eta^2 + 20 \cdot \eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-m) \cdot \frac{2 \cdot \eta^3 + 12 \cdot \eta^2 - 48 \cdot \eta + 40}{[(1-\eta) \cdot (2-\eta)]^3} \right) \quad \text{IV.94}$$

Este último termo denota a contribuição das interações de associação. Assim, como no modelo SAFT, a energia livre de Helmholtz de associação para misturas é uma média linear (Chapman *et al.*, 1990), com relação às frações molares, daquela utilizada para os componentes puros:

$$\frac{a^{assoc}}{R \cdot T} = \sum_i x_i \cdot \left[ \sum_{A_i} \left( \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad \text{IV.95}$$

onde  $M_i$  é o numero de sítios de associação na molécula  $i$ ,  $X^{A_i}$  é a fração molar de moléculas  $i$  não ligadas ao sítio  $A$ , o somatório em  $A_i$  representa a soma sobre todos os sítios de associação da molécula  $i$  ( $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ , ...), e o somatório  $i$  representa a soma sobre todas as moléculas. A fração de moléculas do tipo  $i$  não ligadas ao sítio  $A$  pode ser determinada como:

$$X^{A_i} = \left[ 1 + \rho \cdot \sum_j \sum_{B_j} X^{B_j} \cdot \Delta^{A_j B_j} \right]^{-1} \quad \text{IV.96}$$

A força de associação  $\Delta^{A_j B_j}$  é determinada como:

$$\Delta^{A_j B_j} = g_{ij}(d_{ij})^{seg} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_j B_j}}{k \cdot T}\right) - 1 \right] \cdot (d_{ij})^3 \cdot k^{A_j B_j} \quad \text{IV.97}$$

onde  $d_{ij} = (d_{ii} + d_{jj})/2$  e  $g_{ij}(d_{ij})^{seg}$  já foram fornecidos anteriormente.

Dois parâmetros de componente puro determinam as interações de associação entre os sítios  $A_i$  e  $B_i$  para um componente puro  $i$ : a energia de associação  $\varepsilon^{A_i B_i}/k$  e o volume efetivo de associação  $k^{A_i B_i}$ . Geralmente, a obtenção dos parâmetros de associação cruzada entre duas substâncias associativas diferentes,  $i$  e  $j$ , é pouco trivial. Entretanto, para muitos sistemas, valores apropriados para os parâmetros de associação cruzada podem ser determinados a partir dos parâmetros de associação de componentes puros. Regras simples de associação cruzada podem ser utilizadas (Gross e Sadowski, 2002a):

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} \cdot (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad \text{IV.98}$$

$$k^{A_i B_j} = \sqrt{k^{A_i B_i} \cdot k^{A_j B_j}} \cdot \left( \frac{\sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj}}}{1/2 \cdot (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad \text{IV.99}$$

Para a resolução das equações do modelo PC-SAFT é necessário o uso de parâmetros de componente puro. Para sistemas constituídos por fluidos não associativos são necessários apenas três parâmetros para cada componente:  $m$  (número de segmentos),  $\sigma$  (diâmetro do segmento) e  $\varepsilon/k$  (parâmetro de energia de dispersão). Para sistemas constituídos por fluidos associativos, além dos três parâmetros anteriores, são necessários mais dois parâmetros:  $\varepsilon^{AB}/k$  (energia de associação) e  $k^{AB}$  (volume de associação efetivo). Em ambas as situações (fluidos associativos e não associativos), além desses parâmetros, é sugerida a inserção de um parâmetro de interação binária  $k_{ij}$ . Gross e Sadowski (2002a) recomendam como estimativa inicial o uso de  $k_{ij} = 0$  quando dados binários são avaliados para uma temperatura ou para uma ampla faixa de temperatura.

Identificar esses parâmetros para polímeros é mais difícil do que a estimativa para compostos de cadeias curtas, pois tais parâmetros para polímeros apresentam maior grau de incerteza do que os estimados para substâncias voláteis. Metodologias com diferentes técnicas para a estimativa desses parâmetros podem ser encontradas na literatura (Dariva, 2000; Tumakaka *et al.*, 2002; Gross e Sadowski, 2002a; Von Solms *et al.*, 2003).

### *IV.5.3. Considerações sobre o Modelo PC-SAFT*

Como citado anteriormente, o modelo PC-SAFT é uma equação baseada na teoria das perturbações. Nesta equação, o termo de cadeia rígida (esfera rígida + cadeia) é tomado como referência, sendo os demais efeitos distribuídos em termos de associação molecular e perturbação. Para macromoléculas, este é um ponto altamente favorável, pois permite descrever adequadamente o tamanho e o formato das cadeias. Além disso, o termo de associação permite levar em conta explicitamente interações de associação, como ponte de hidrogênio. Efeitos de interações multi-polo (como forças dipolo-dipolo) não são consideradas de forma explícita na equação. Dessa forma, o modelo PC-SAFT mostra-se robusto, com boas perspectivas de descrever muitos fluidos reais, incluindo polímeros e fluidos polares.

Uma vez que os sistemas que se deseja estudar neste trabalho não são constituídos por fluidos associativos, o termo que leva em conta tais interações não foi considerado no programa.

Na literatura, podem ser encontrados os parâmetros de componente puro para várias substâncias, sejam moléculas simples ou macromoléculas. O modelo já está disponível em *softwares* (aplicativos computacionais) comerciais, como o “Aspen Plus” da “AspenTech”.

## **IV.6. Breve Revisão da Literatura sobre Modelagem de Sistemas Poliméricos Utilizando a Equação SAFT e PC-SAFT**

Esta seção tem por objetivo apresentar uma breve revisão sobre os trabalhos que utilizaram a equação de estado SAFT e a PC-SAFT para a modelagem de sistemas poliméricos.

Um aspecto determinante para o sucesso de modelagem com a equação SAFT e PC-SAFT é a seleção adequada dos parâmetros de componente puro. De um modo geral, a estimativa desses parâmetros pode não ser trivial para compostos macromoleculares (Dariva 2000). Além disso, o ajuste aos dados experimentais feito através da estimação do parâmetro de interação binária  $k_{ij}$  é um outro ponto importante para o sucesso da modelagem. Neste sentido serão comentados alguns trabalhos da literatura em que se utilizaram as equações SAFT e PC-SAFT para soluções poliméricas, ressaltando os resultados alcançados, em especial para sistemas constituídos por polietilenos.

A partir dos trabalhos de Chapman et al. (1989 e 1990) e de Huang e Radosz (1990 e 1991), diversas aplicações do modelo SAFT podem ser encontradas na literatura. Na Tabela IV.5 são apresentadas de forma resumida algumas aplicações do modelo SAFT para sistemas constituídos por homopolímeros e copolímeros. Uma revisão mais detalhada da aplicação do modelo SAFT a sistemas poliméricos pode ser encontrada no trabalho de Dariva (2000).

Tabela IV.5. Sistemas poliméricos modelados com a equação SAFT

<b>Polímero</b>	<b>Solvente</b>	<b>Referência</b>
Poli(etileno-glicol)	Propano, nitrogênio, CO <sub>2</sub>	1
Polietileno (PE)	etileno	2, 3, 4,5, 9
	propano	6, 7
	n-butano, n-pentano	5, 8
	Tolueno	5
	Isobutano	6
	CO <sub>2</sub>	5, 9
	1-hexeno	9
	Ciclohexano	10
Polipropileno (PP)	1-buteno, n-butano, propano, propeno	11
Polibutileno (PB)	1-buteno	3
Poliestireno (PS)	Ciclohexano, Metilciclohexano, etilbenzeno, clorobenzeno, CO <sub>2</sub>	5
	Propano	12
	Ciclohexano	10
Poliisobutileno	Etano, eteno, propano, propeno, éter dimetílico	13, 14, 15
Policarbonatos (PC)	n-alcanos (C8-C12), álcoois (C3-C10), benzeno, tolueno, o, m, para-xileno, etilbenzeno	16
Poli(etileno-co-acetato de vinila)	Acetato de vinila, etileno	9, 17
Poli(acetato de vinila)	Benzeno, acetato de vinila	18
Poli(etileno)-co-olefinas	Etileno, propileno, propano, 1-buteno, 1-hexeno, n-alcanos (C6-C8)	7, 9, 19

<sup>1</sup>Wiesmet et al. (2000), <sup>2</sup>Tork et al. (1999), <sup>3</sup>Koak et al. (1999), <sup>4</sup>Che et al. (1993), <sup>5</sup>Gross e Sadowski (2002a), <sup>6</sup>Pan e Radosz (1999), <sup>7</sup>Pan e Radosz (1998), <sup>8</sup>Xiong e Kiran (1995), <sup>9</sup>Kinzl et al. (2000), <sup>10</sup>Horst et al. (2002), <sup>11</sup>Dariva (2000), <sup>12</sup>Tan et al. (2004), <sup>13</sup>Albrecht et al. (1996), <sup>14</sup>Gregg et al. (1994a), <sup>15</sup>Gregg et al. (1994b), <sup>16</sup>Sadowski et al. (1997), <sup>17</sup>Folie et al. (1996), <sup>18</sup>Wu e Chen (1994), <sup>19</sup>Chan et al. (2000)

Chen et al. (1992) estudaram diferentes transições de fases (de líquido para líquido-vapor (L para LV) e líquido para líquido-líquido (L para LL) em sistemas binários, ternários e quaternários, contendo os solventes: etileno, propeno, 1-buteno, 1-hexeno, n-hexano e

metilciclopentano) e poli-etileno-propeno (PEP). A modelagem SAFT foi utilizada para PEP com diferentes pesos moleculares a pressões baixas e moderadas (0-500 bar). O parâmetro de interação binária ajustado foi definido como uma função exponencial do peso molecular do polímero, sendo ajustada por três parâmetros.

Xiong e Kiran (1995) comparam o desempenho da equação SAFT com a equação de estado de Sanchez-Lacombe (SL), baseada em modelo de rede para modelar curvas de *cloud point* em sistemas de polietileno com n-butano e n-pentano. Os parâmetros de componente puro utilizados foram encontrados na literatura (Huang e Radosz, 1990) e os parâmetros de interação binária foram assumidos iguais a zero. Para todas as faixas de temperatura-pressão-composição, o modelo SAFT mostrou-se superior ao SL.

Dariva (2000) aplicou a equação de estado SAFT para modelar sistemas polipropileno (PP)/solventes a baixas e moderadas pressões. Foram utilizados 2 polipropilenos comerciais com peso molecular 476745 e 244625 g/mol e polidispersão 4,4 e 5,0, além de um polipropileno metalocênico com Mw igual a 197150 g/mol e polidispersão 2,9. Como solventes foram utilizados propeno, n-propano, 1-buteno e n-butano. O autor modelou transições L para LV, L para LL e líquido-líquido para líquido-líquido-vapor (LL para LLV) utilizando o modelo SAFT com e sem o ajuste do parâmetro de interação binária. Uma grande quantidade de dados experimentais para esses sistemas pode ser encontrada neste trabalho.

Horst et al. (2002) estudaram a influência de gases supercríticos no comportamento de fases dos sistemas poliestireno/ciclohexano/gás e polietileno/ciclohexano/gás, modelando os dados experimentais com a equação de estado SAFT. Como gases supercríticos os autores usaram etano, propano e nitrogênio. Os dados experimentais apresentados foram coletados a pressões moderadas e os parâmetros de interação binária utilizados para o ajuste foram definidos como funções quadráticas da temperatura. Bons resultados foram encontrados na modelagem, embora se possa observar um maior afastamento entre o modelo e os dados experimentais em regiões de maior concentração de polímero.

Além dos trabalhos já citados, a equação de estado SAFT também foi aplicada em trabalhos mais recentes, dessa vez como modelo de “referência”, tendo seu desempenho comparado ao do modelo PC-SAFT, como será mostrado a seguir.

Após os trabalhos de Gross e Sadowski (2000, 2001), algumas aplicações do modelo PC-SAFT podem ser encontradas na literatura. Na Tabela IV.6 são apresentadas de forma resumida algumas aplicações do modelo PC-SAFT para sistemas constituídos por homopolímeros e copolímeros.

Tabela IV.6. Sistemas poliméricos modelados com a equação PC-SAFT

Polímero	Solvente	Referência
Poliétileno (PE)	Eteno, etano, propeno, propano, butano, 1-buteno.	1,5, 7, 9
	n-heptano	5
	Tolueno	5
	CO <sub>2</sub>	5
Polipropileno (PP)	Propano, n-pentano, CO <sub>2</sub>	5, 8
Poliestireno (PS)	Ciclohexano, CO <sub>2</sub> , Metilciclohexano, etilbenzeno, clorobenzeno	5
Poliamida (PA)	Caprolactama, água	3
Poli(acrilato de metila) (PMA)	2-octanona	6, 7
Poli(etileno-co-acrilato de metila)	Propeno, Butano, 1-buteno	7
Poli(etileno-co-acetado de vinila)	ciclopentano	7
Poli(etileno)-co-olefinas	Etileno, propileno, propano, 1-buteno, 1-hexeno, n-alcanos (C6-C8)	7

<sup>1</sup>Spyriouni e Economou (2005); <sup>2</sup>Dominik e Chapman (2005); <sup>3</sup>Kouskoumvekaki *et al.* (2004a); <sup>4</sup>Von Solms *et al.* (2004); <sup>5</sup>Gross e Sadowski (2002a); <sup>6</sup>Becker *et al.* (2004); <sup>7</sup>Gross *et al.* (2003), <sup>8</sup>Arce e Aznar (2005), <sup>9</sup>Cheluget *et al.* (2002)

Tumakaka *et al.* (2002) utilizaram a equação PC-SAFT para modelar curvas de *cloud point* de sistemas poliméricos constituídos por poliolefinas, utilizando etano, eteno, propano, propileno, n-butano, 1-buteno e CO<sub>2</sub> como solventes. Em especial, destacam-se os bons resultados obtidos na modelagem dos sistemas PEBD (polietileno de baixa densidade)/solventes e PEAD (polietileno de alta densidade)/eteno a altas pressões. Além da modelagem de sistemas constituídos por poliolefinas, também foi realizada a modelagem de sistemas constituídos por copolímeros de polietileno e PVA (poliacetato de vinila). Bons resultados foram obtidos na representação de um sistema constituído por polipropileno com uma distribuição de peso molecular moderada ( $M_w/M_n = 2,2$ ), assumindo que o polipropileno era monodisperso, enquanto que no sistema PEAD/eteno, o polietileno foi modelado usando pseudocomponentes, e nos sistemas PEBD/solventes o polímero foi assumido como monodisperso.

Gross e Sadowski (2002a) utilizaram o fracionamento do PEBD em três pseudocomponentes para representar as curvas de *cloud point* para o sistema PEBD ( $M_w/M_n = 8,56$ )/eteno. Os parâmetros de componente puro para etileno e PEBD, e um parâmetro de interação binária  $k_{ij}$  (interação etileno-PEBD) foram estimados a partir da regressão simultânea de dados de densidade do polímero e de uma única curva de *cloud point*, necessitando a otimização de quatro parâmetros ( $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon/k$ ,  $k_{ij}$ ). Foram feitas ainda as modelagens de outros sistemas poliméricos em diferentes condições de equilíbrio, para uma ampla faixa de temperatura (75-197 °C), pressão (0-2000 bar) e composição (0-100% mássica). Foram analisados sistemas poliméricos constituídos por: PEBD, PEAD, PP, polibuteno, poliisobuteno, poliestireno. Como solventes tinha: etileno, n-butano, 1-buteno, n-pentano, ciclohexano. Comparações dos resultados obtidos através dos modelos SAFT e PC-SAFT mostram o melhor desempenho do segundo na modelagem dos sistemas.

Gross e Sadowski (2002b) apresentaram modificações na equação PC-SAFT, adicionando mais dois parâmetros relativos ao termo associativo. Simulações de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor, de sistemas constituídos por moléculas simples, foram realizadas e comparadas com resultados obtidos através da modelagem com a equação SAFT. Resultados um pouco superiores foram observados na modelagem com a equação PC-SAFT. Os parâmetros de componente puro foram identificados a partir da regressão simultânea de dados de pressão de vapor e densidade da fase líquida. Assim, um total de cinco parâmetros foi otimizado para cada componente  $i$ : diâmetro do segmento ( $\sigma_i$ ), número de segmentos ( $m_i$ ), o segmento de energia ( $\epsilon_i/k$ ), a energia de associação ( $\epsilon_{i,i}^{A,B}/k$ ) e o volume de associação efetivo ( $k_{i,i}^{A,B}$ ). Neste caso o parâmetro  $k_{ij}$  para cada sistema foi otimizado posteriormente.

Cheluget *et al.* (2002) aplicaram a equação de estado PC-SAFT para modelagem de sistema de separação (*flash*) de uma planta industrial de produção de PELBD (Polietileno Linear de Baixa Densidade). O sistema em estudo era constituído por etileno, 1-buteno, ciclohexano e polímero, a 267 °C e 33 bar. Os parâmetros necessários para o modelo PC-SAFT utilizados neste trabalho foram estimados a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor de sistemas binários encontrados na literatura. Os autores não fizeram a re-estimação dos parâmetros de interação binária para ajustar o modelo aos dados da planta industrial. Foi feita apenas uma comparação entre os dados simulados (utilizando parâmetros de interação da literatura) e os dados industriais. Possivelmente a não re-

estimação dos parâmetros tenha sido a principal causa do considerável desvio entre valor calculado e experimental das variáveis analisadas.

Gross *et al.* (2003) estenderam o modelo PC-SAFT (Gross e Sadowski 2001, 2002 a) para copolímeros. Os autores modelaram o equilíbrio de fases de sistemas constituídos por copolímeros de etileno, de cadeia aleatória e alternada, numa ampla faixa de composições (incluindo a presença de homopolímero) com pesos moleculares variando entre 709 e 242000 g/mol. Os polímeros estudados eram constituídos por unidades de repetição apolares (poli(etileno)-co-propeno e poli(etileno)-co-1-buteno)) e polares ((poli(etileno)-co-acetato de vinila e poli(etileno)-co-acrilato de metila)). Além disso, os autores apresentaram os parâmetros de interação binária do equilíbrio de fases para os sistemas constituídos por homopolímeros, cujas unidades de repetição estão presentes nos copolímeros, e diferentes solventes, sendo alguns desses parâmetros de interação escritos em função da composição do copolímero. Os parâmetros de interação foram estimados a partir de dados de equilíbrio para tais sistemas binários (homopolímero/solvente).

Kouskoumvekaki et al. (2004b) apresentaram a aplicação de uma versão simplificada da equação de estado PC-SAFT (desenvolvida por von Solms et al. 2003, porém sem grande repercussão), a sistemas poliméricos constituídos por uma variedade de solventes, que vão de compostos polares, apolares e que se associam. Parâmetros de componente puro foram estimados a partir de dados de pressão de vapor e densidade da fase líquida. Contudo, o modelo simplificado não demonstrou melhoria significativa nos resultados, em relação à versão da equação PC-SAFT original, sendo seu mérito até então a maior simplicidade de suas equações e a diminuição no tempo de processamento computacional.

No trabalho de Tumakaka e Sadowski (2004) a equação da PC-SAFT foi aplicada a compostos polares puros, bem como para o equilíbrio vapor-líquido e líquido-líquido das misturas binárias contendo compostos polares e baixo peso molecular e copolímeros polares. Uma vez que a versão original da PC-SAFT (Gross e Sadowski 2000, 2001) não é capaz de descrever sistemas polares, os autores utilizaram uma versão da equação estendida para sistemas polares. As interações dipolar, que contribuem significativamente às forças intermoleculares totais, são explicadas explicitamente na teoria molecular (Jog et al. 2001). Com a adição do termo referente às interações polares na teoria molecular, foi

necessário também se adicionar um parâmetro de componente puro para esse termo. Quando se trata da modelagem de misturas, os autores definiram o parâmetro de interação binária ora como termo independente, ora como função da fração molar de comonômero.

Arce e Aznar (2005) modelaram os sistemas PP/n-pentano e PP/n-pentano/CO<sub>2</sub> utilizando a equação de estado PC-SAFT. Neste trabalho foram usadas resinas de baixo peso molecular ( $M_w = 50.400$  e  $95.400$ ) e as pressões moderadas (inferiores a 350 bar). Os modelos PC-SAFT, Sanchez-Lacombe e Peng–Robinson foram utilizados para prever as pressões de *cloud point*, a partir de dados experimentais dos sistemas em questão. Embora todos os modelos tenham sido capazes de descrever os sistemas, a equação de estado PC-SAFT mostrou desempenho superior. Para todos os modelos, os autores utilizaram o parâmetro de interação binária como função da temperatura.

Spyriouni e Economou (2005) avaliaram o desempenho das equações de estado SAFT e PC-SAFT ao descrever o comportamento de fases de misturas contendo polímeros e copolímeros polidispersos a alta pressão. Embora diversos trabalhos mostrando a aplicação de ambas as equações na modelagem do comportamento de fases de sistemas poliméricos, o grande mérito deste trabalho está na comparação do desempenho de ambos os modelos, para uma grande variedade de homopolímeros e copolímeros. Os autores concluíram que ambos os modelos possuem desempenho equivalentes na modelagem do equilíbrio, contudo, pelos dados apresentados, o modelo PC-SAFT apresenta resultado superior para a maioria dos sistemas.

Com base nos trabalhos encontrados na literatura (Tabela IV.5 e Tabela IV.6), o modelo PC-SAFT será utilizado neste trabalho para descrever os sistemas poliméricos dos processos em estudo, uma vez que este modelo apresenta um desempenho superior ao seu antecessor SAFT, embora o modelo SAFT também tenha um bom desempenho.

### IV.7. Comentários

O critério de equilíbrio de fases bem como as equações para o cálculo de separação de fases (*flash*) foram apresentadas para sistemas bifásicos multicomponentes, utilizando a abordagem “ $\phi$ - $\phi$ ”.

Foi feita a apresentação da evolução e das principais teorias de modelos de coeficiente de fugacidade desenvolvidas e divulgadas na literatura. A revisão exaustiva dos

modelos de equação de estado até então desenvolvidos mostra uma crescente evolução no desempenho da descrição do equilíbrio de fases em sistemas poliméricos. Uma maior atenção foi dada aos modelos capazes de descrever tais sistemas, em especial às mais recentes encontradas na literatura: SAFT e PC-SAFT.

Por terem sido considerados os modelos de maior impacto, na atualidade, para a modelagem de sistemas poliméricos, e por pertencerem ao mesmo grupo de modelos (oriundos de teorias semelhantes), mas principais equações de ambos os modelos SAFT e PC-SAFT foram apresentadas em maiores detalhes.

Embora seja muito recente, porém já bastante utilizada, a equação de estado PC-SAFT apresenta uma qualidade de simulação ligeiramente superior à já consagrada SAFT, na modelagem de sistemas poliméricos, em especial para o sistema polietileno/etileno a altas pressões. Embora a equação PC-SAFT, bem como as demais equações, não tenha sido desenvolvida para modelagem de polímeros polidispersos, como é o caso do polietileno de baixa densidade (PEBD), a utilização de pseudocomponentes para a modelagem da distribuição de peso molecular do polímero tem sido utilizada na literatura, e tem demonstrado ser uma ferramenta adequada para melhorar a modelagem do sistema polímero-solvente.

Foi apresentada uma breve revisão da literatura sobre a aplicação dos modelos SAFT e PC-SAFT aplicados a sistemas poliméricos

## **Capítulo V – Estimação de Parâmetros e Diagrama de Fases em Sistemas Poliméricos**

## V.1. Introdução

A seguir serão discutidos itens relativos à implementação computacional e utilização da equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada) na modelagem dos processos de produção PEL (Polietileno Linear), em solução, e PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), a alta pressão.

Inicialmente, na seção V.2, é apresentada uma discussão a respeito da programação do modelo PC-SAFT. A fim de se verificar a implementação computacional das equações do modelo foi feita de forma correta, realizou-se uma comparação entre as modelagens encontradas na literatura e as modelagens feitas utilizando-se o modelo implementado neste trabalho. Na seção V.3 são apresentados os parâmetros de componente puro necessários para as modelagens. A seção V.4 se destina à aplicação do modelo PC-SAFT e do programa computacional desenvolvido para a modelagem do Separador de Pressão Intermediária (IPS, *Intermediare Pressure Separator*) da planta PEL. Aqui são mostradas as características das resinas estudadas, a coleta de dados experimentais e a validação e simulação do processo. Com essa mesma finalidade, foram feitas as seções V.5 e V.6, sendo estas reservadas à modelagem do diagrama de fases para o reator e modelagem do Separador de Baixa Pressão (LPS, *Low Pressure Separator*) da Planta PEBD, respectivamente. Nas seções V.4-V.6 é feita a validação dos modelos, utilizando dados industriais. Para finalizar esse capítulo, é apresentada na seção V.7 uma comparação entre os resultados obtidos na modelagem de um polímero polidisperso quando caracterizado por um único peso molecular médio e quando caracterizado pela sua distribuição de peso molecular discretizada, através da utilização de pseudocomponentes.

A fim de se manter a confidencialidade de algumas informações, simulações utilizando dados industriais de pressão, vazão e temperatura serão apresentados de forma normalizada.

## V.2. Implementação da Equação de Estado PC-SAFT.

A equação PC-SAFT foi implementada a partir da versão original proposta por Gross e Sadowski (2001). O programa para cálculo dos equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor foi desenvolvido em código FORTRAN.

Para testar o programa, o mesmo foi utilizado para calcular o equilíbrio de fases de misturas, comparando com dados encontrados na literatura. Para o equilíbrio líquido-vapor reproduziu-se o sistema PEAD/tolueno, do artigo de Gross e Sadowski (2002a). A Figura V.1 apresenta o diagrama de fases P-x apresentado no artigo e o obtido nesse trabalho. Os dados de componente puro e de interação binária foram extraídos do artigo de Gross e Sadowski (2002a). Nesta figura é possível se observar também o melhor desempenho do modelo PC-SAFT, em relação ao modelo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos). Para o equilíbrio líquido-líquido, foi modelado o sistema PEBD/etileno a alta pressão (Figura V.2). Neste caso, foi utilizada a distribuição de peso molecular (DPM) para descrever o polímero, ao invés de um único peso molecular médio. Assim, o polímero foi representado através de 6 frações (pseudocomponentes), sendo necessário modelar o sistema como multicomponente. Os dados de componente puro e de interação binária foram extraídos também do artigo de Gross e Sadowski (2002a).

Observando-se ambas as Figuras (V.1 e V.2), pode-se dizer que o modelo programado reproduz bem a figura original.

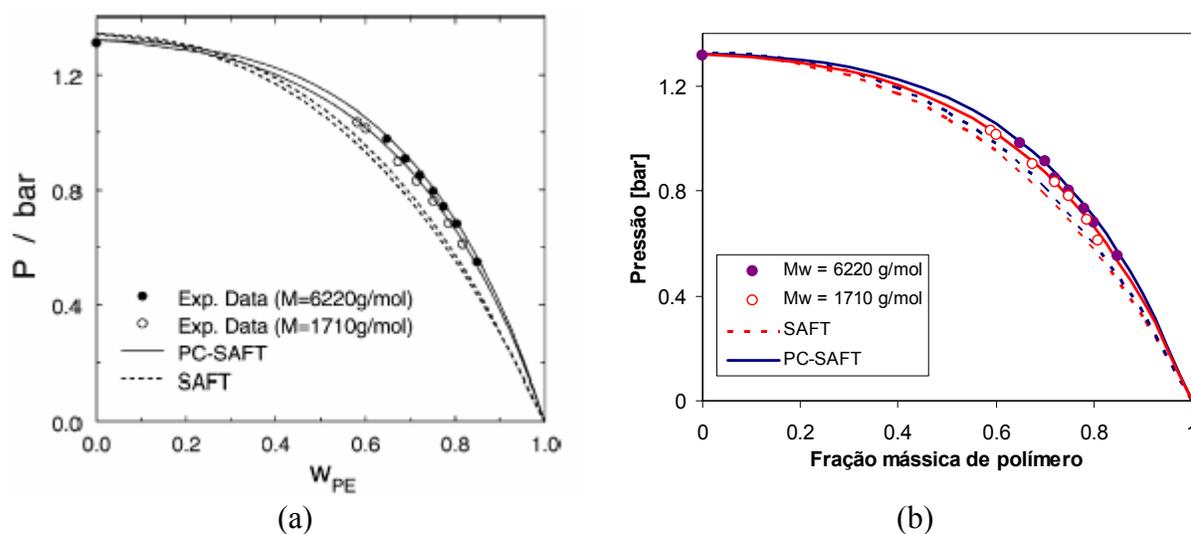


Figura V.1. Reprodução do artigo de Gross e Sadowski (2002) para o sistema tolueno/PEAD a 120°C. Modelagem SAFT e PC-SAFT. (a) Diagrama de fases apresentado no artigo (b) Diagrama de fases obtido neste trabalho.

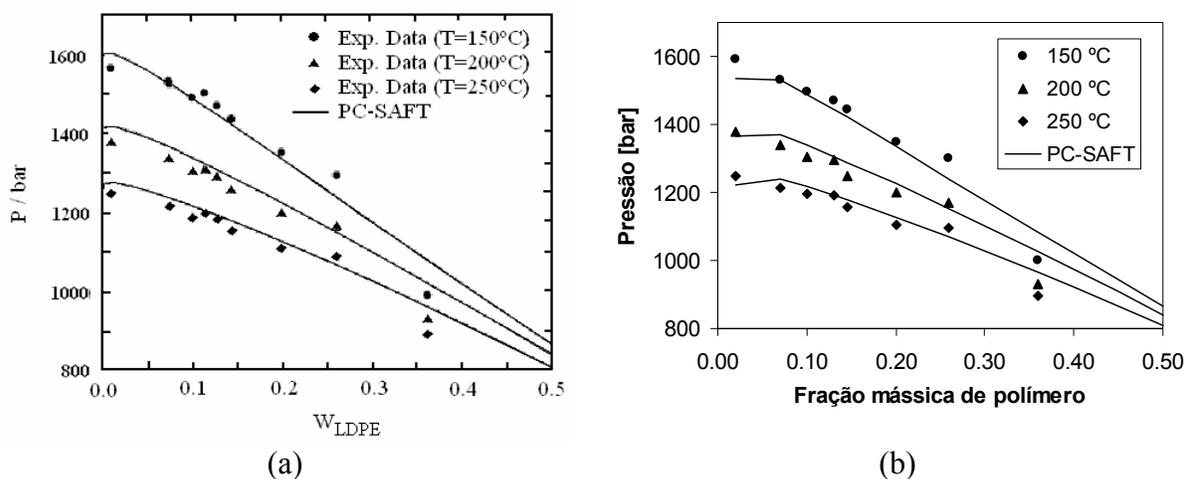


Figura V.2. Reprodução do artigo de Gross e Sadowski (2002) para o sistema etileno/PEBD a 150, 200 e 250 °C. (a) Diagrama de fases apresentado no artigo (b) Diagrama de fases obtido neste trabalho.

Uma vez que a equação reproduziu os dados de sistemas multicomponente modelados na literatura, pode-se acreditar que a equação está corretamente implementada, e que o algoritmo para o cálculo do equilíbrio termodinâmico é adequado. O próximo passo é aplicar o programa para descrever o equilíbrio de fases de sistemas reais.

### V.3. Parâmetros da Equação PC-SAFT

#### V.3.1. Parâmetros de Componente Puro

Como apresentado na Seção IV.5, a equação PC-SAFT para componentes não-associativos tem 3 parâmetros de componente puro: um do número de segmentos que forma a cadeia,  $m$  (relacionado ao tamanho da cadeia), um parâmetro de diâmetro,  $\sigma$  (fornece uma idéia do volume do segmento esférico), e um outro de energia,  $\varepsilon/k$  (relacionado à energia de interação entre os segmentos).

Para os sistemas estudados nesse trabalho, os parâmetros de componente puro podem ser encontrados facilmente na literatura, não sendo necessário restimá-los, além de que não é foco deste trabalho a análise de tais parâmetros.

Para moléculas mais simples, esses parâmetros estão bem estabelecidos na literatura, e estão disponíveis para uma gama de substâncias, em especial hidrocarbonetos e seus derivados (Gross e Sadowski, 2001). Já os polímeros, que podem ter diferentes pesos

moleculares, possuem parâmetros de componente puro escritos em função do seu peso molecular. Uma das formas encontradas na literatura para se definir os parâmetros de componente puro para polímeros é através da especificação dos termos de diâmetro do segmento e de energia do segmento, com valores fixos, escrevendo apenas o número de segmentos como função do peso molecular. Contudo, abordagens nas quais todos os termos do modelo são descritos em função do peso molecular também podem ser encontradas (Gross e Sadowski, 2001; Von Solms, 2003). Para este trabalho, apenas o parâmetro referente ao número de segmentos será escrito em função do peso molecular do polímero. A Tabela V.1 apresenta uma lista de todos os parâmetros de componente puro que foram utilizados nesse trabalho, onde  $M_w$  é o peso molecular mássico,  $m$  é número de segmentos,  $\sigma$  é o diâmetro do segmento e  $\epsilon/k$  é o parâmetro de energia de dispersão. Os parâmetros mostrados nesta tabela foram obtidos dos trabalhos de Gross e Sadowski (2001, 2002a). As seções seguintes apresentam os resultados das simulações com a equação PC-SAFT, utilizando tais parâmetros.

Tabela V.1. Parâmetros de componente puro utilizados na equação PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2001, 2002a)

Componente	Mw	m	$\sigma$	$\epsilon/k$
	[g/mol]	[-]	[Å]	[K]
etileno	28,05	1,5930	3,4450	176,47
etano	30,07	1,6069	3,5206	191,42
propileno	42,081	1,9597	3,5356	207,19
propano	44,096	2,0020	3,6184	208,11
1-buteno	56,107	2,2864	3,6431	222,00
ciclohexano	84,147	2,5303	3,8499	278,11
tolueno	92,141	2,8149	3,7169	285,69
1-octeno	112,216	3,7424	3,8133	243,02
PEBD	-	0,0263* $M_w$	4,0217	249,5
PELBD	-	0,0263* $M_w$	4,0217	252
PEAD	-	0,0263* $M_w$	4,0217	252

Na Tabela V.1 os pesos moleculares dos polímeros (PEAD e PEBD, PELBD) não foram definidos, uma vez que foi utilizado um total de 33 resinas de polietileno com diferentes pesos moleculares.

### V.3.2. Parâmetro de Interação Binária

Embora para alguns sistemas o modelo PC-SAFT forneça alguns resultados satisfatórios, sem o uso de nenhum parâmetro de mistura, para outros sistemas os dados encontrados na modelagem se afastam muito dos dados experimentais. Assim, usa-se na modelagem, além dos três parâmetros de componente puro, o parâmetro de interação binária entre o componente  $i$  e o componente  $j$ ,  $k_{ij}$ , que deve ser estimado para cada par polímero/solvente.

Alguns trabalhos apresentados na literatura para o modelo PC-SAFT (Cheluget *et al.*, 2002) apresentam tal parâmetro em função da temperatura, assim como para o modelo SAFT (Economou *et al.* 1992; Pradhan *et al.* 1994; Wu e Chen, 1994) ele é escrito em função de temperatura, pressão e peso molecular. Entretanto, uma estimativa global pode ser feita de forma a encontrar resultados satisfatórios (Dariva 2000; Gross e Sadowski 2002a, b). Tal procedimento foi feito para os dois tipos de equilíbrio observados (líquido-líquido e líquido-vapor) e para os diferentes equipamentos (reator e separadores).

Para a estimação dos parâmetros de interação dos separadores (sistemas multicomponentes), os parâmetros de interação binária foram estimados todos de uma só vez, visto que não estavam disponíveis dados de equilíbrio binário para tal sistema. Para o reator, apenas um parâmetro de interação (entre PEBD e etileno) foi estimado. A estimação dos  $k_{ij}$  foi feita com o uso de um programa computacional baseado em Programação Quadrática Sucessiva (SQP, *Successive Quadratic Programming*) desenvolvido em Matlab 6.5, que se baseava na minimização de uma função objetivo com restrições.

Maiores detalhes a respeito da estimação dos parâmetros  $k_{ij}$  estão apresentados no Apêndice G.

## V.4. Modelagem e Simulação do Separador de Pressão Intermediária (IPS) na Planta de PEL

### V.4.1. Introdução

Como descrito na seção II.3, a planta PEL produz polietilenos lineares que vão desde produtos de baixa densidade (PELBD) até aos produtos de alta densidade (PEAD), classificando assim as resinas produzidas em diferentes grupos (famílias).

Como matéria-prima para a produção dessas resinas são utilizados eteno, como principal reagente, 1-buteno e 1-octeno, como comonômeros. Além disso, a polimerização é conduzida em solução, onde o solvente utilizado é o ciclohexano.

A depender da família de resinas que se deseja produzir, são introduzidos no reator: eteno e ciclohexano (PEL-A); eteno, 1-buteno e ciclohexano (PEL-B); eteno, 1-octeno e ciclohexano (PEL-C); eteno, 1-buteno, 1-octeno e ciclohexano (PEL-D). A polidispersão das resinas ( $M_w/M_n$ ) bem como os parâmetros de componente puro ( $m$ ,  $\sigma$  e  $\epsilon/k$ ) utilizados na simulação também são encontrados na Tabela V.2. Estes valores foram obtidos com base na Tabela V.1.

Tabela V.2. Listagem de resinas PEL e parâmetros de componente puro para PC-SAFT

<b>Resina</b>	<b>Polidispersã o</b>	<b>M</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>\epsilon/k</math></b>
<b>[-]</b>	<b>[-]</b>	<b>[-]</b>	<b>[Å]</b>	<b>[K]</b>
PEL-A1	11	1445,448	4,0217	252
PEL-A2	3,1	2209,200	4,0217	252
PEL-A3	4,1	2472,200	4,0217	252
PEL-A4	4,1	2985,050	4,0217	252
PEL-A5	3,8	3718,820	4,0217	252
PEL-A6	9	4208,000	4,0217	252
PEL-A7	10,7	4260,600	4,0217	252
PEL-A8	14,4	4463,110	4,0217	252
PEL-B1	4,5	4102,800	4,0217	252
PEL-B2	4,5	3561,020	4,0217	252
PEL-B3	5,1	3340,100	4,0217	252
PEL-B4	4,7	3329,580	4,0217	252
PEL-B5	4,1	2222,350	4,0217	252
PEL-B6	4,2	2651,040	4,0217	252
PEL-B7	6	3971,300	4,0217	252
PEL-B8	5,3	2945,600	4,0217	252
PEL-B9	3,5	1575,370	4,0217	252
PEL-B10	3,3	1484,898	4,0217	252
PEL-B11	3,6	2419,600	4,0217	252
PEL-B12	3,7	2474,830	4,0217	252
PEL-C1	4,5	3918,700	4,0217	252
PEL-D1	4,7	3923,960	4,0217	252
PEL-D2	5,7	3813,500	4,0217	252
PEL-D3	4,1	3839,800	4,0217	252
PEL-D4	5,5	4313,200	4,0217	252

V.4.2. Considerações Gerais Sobre a Obtenção de Dados Experimentais

A quantidade e qualidade dos dados experimentais são cruciais no desenvolvimento e teste do modelo, principalmente em modelos de validação indutiva, como é o caso das equações de estado.

Por se tratar de um sistema que trabalha em condições severas (alta temperatura e alta pressão), é grande a dificuldade de se obter dados experimentais em laboratório ou em plantas piloto. Assim, a validação do modelo desenvolvido foi feita utilizando-se dados de processo extraídos diretamente da planta.

A Figura V.3 mostra de forma simplificada o fluxograma do processo real. Neste processo será estudado o vaso separador IPS, delimitado pelas correntes F2, F3 e F4. A corrente F1, constituída por etileno, 1-buteno, 1-octeno e ciclohexano, alimenta o reator cuja corrente de descarga (F2), constituída por polímero, etileno, 1-buteno, 1-octeno e ciclohexano, é enviada para o vaso separador IPS. A corrente de topo do IPS (F3) é enviada para uma seção de separação de leves, que está representada de forma simplificada pelos vasos V1 e V2. O fundo do IPS (F4) é enviado para o LPS, onde é feita a separação final entre o polímero formado e os leves restantes.

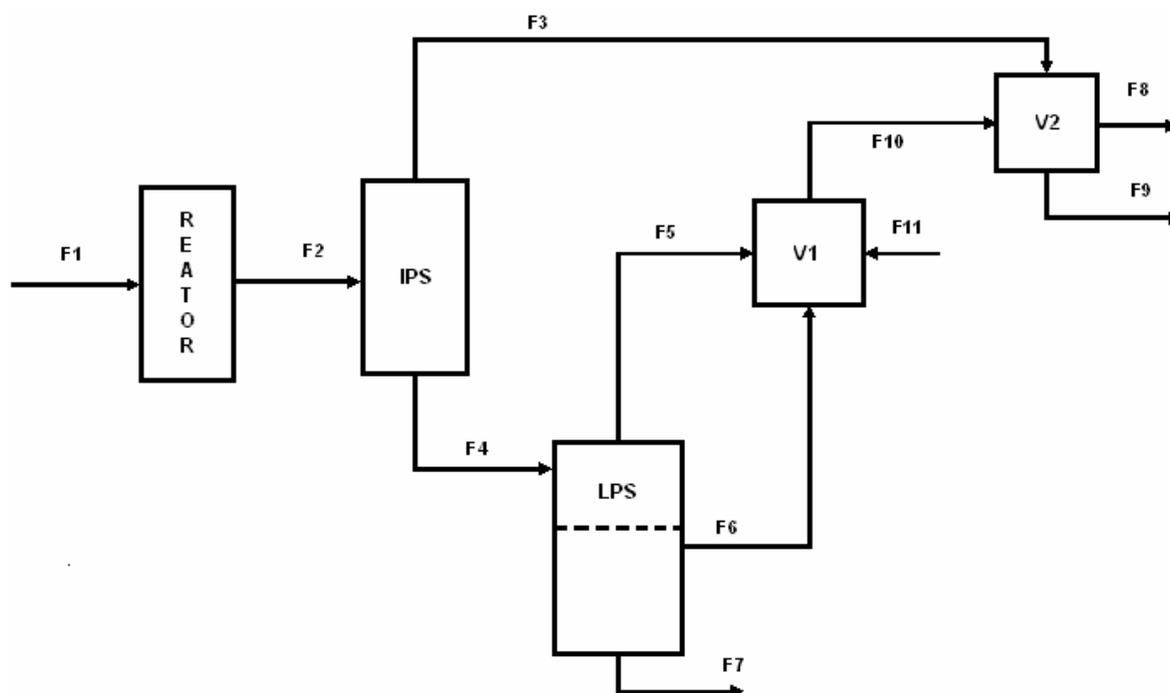


Figura V.3. Diagrama simplificado do processo real. Planta PEL.

Para validar o modelo desenvolvido, são necessários os seguintes dados experimentais:  $F_2$ ,  $T$ ,  $P$  e  $z$  (variáveis de entrada);  $F_3$ ,  $y$ ,  $F_4$  e  $x$  (variáveis de saída); onde  $z$ ,  $y$ ,  $x$  são composições mássicas das vazões de alimentação, de topo e fundo, respectivamente;  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  são vazões mássicas de alimentação, de topo e fundo, respectivamente,  $T$  e  $P$  são a temperatura e a pressão de operação, respectivamente.

Embora tecnicamente existam instrumentos para medição de todas essas variáveis de processo, a instalação e a manutenção de tantos instrumentos seriam muito dispendiosas. Assim, a coleta de dados experimentais foi feita de forma indireta, através de balanços de massa e energia (utilizando alguns instrumentos de medição em diferentes pontos da planta) e de considerações feitas, com base na documentação do processo.

Como hipótese básica para o levantamento dos dados experimentais foi considerado que todo o polímero que alimenta ( $F_2$ ) o IPS sai pelo fundo ( $F_4$ ) e que todo o etileno sai pelo topo ( $F_3$ ), isto é, as composições mássicas de polímero no topo e de etileno no fundo do IPS são iguais a zero.

No Apêndice D são apresentados em maiores detalhes os procedimentos de coleta e tratamento utilizados na validação e simulação.

### *V.4.3. Simulação e Validação do Modelo para o Separador de Pressão Intermediária (IPS)*

#### V.4.3.1. Introdução

Para a simulação do separador de pressão intermediária da planta de PEL foi utilizada a equação PC-SAFT apresentada na seção IV.5. A equação de estado é incorporada na descrição do equilíbrio de fases através do coeficiente de fugacidade, estando este contido no balanço do vaso separador (*flash*), como mostrado na seção IV.2.

Apesar de existirem disponíveis na literatura valores para os parâmetros de interação  $k_{ij}$ , avaliações preliminares indicam que os valores da literatura não são os mais adequados. Para visualizar a relevância desse fato, são apresentados a seguir resultados com e sem a estimação dos parâmetros  $k_{ij}$ .

### V.4.3.2. Simulação do IPS sem a Estimativa do Parâmetro $k_{ij}$

Foi mostrado na sub-seção V.4.2 como podem ser obtidos, a partir de dados de planta, dados experimentais nas condições operacionais do processo. Nesta seção, os dados gerados pelo simulador serão confrontados com os dados experimentais, sem que haja a re-estimativa dos parâmetros de interação binária. Assim, os parâmetros de interação utilizados nessa simulação serão os encontrados na literatura.

Os valores de interação binária encontrados na literatura e utilizados para as simulações nesta sub-seção estão apresentados na Tabela V.3.

Tabela V.3. Parâmetros de interação encontrados na literatura (Cheluget *et al.*, 2002).

	etileno	1-buteno	ciclohexano	1-octeno	PEL
etileno	0	0,00983	0,034815	-	0,0454
1-buteno	0,00983	0	-	-	0,01
ciclohexano	0,034815	-	0	-	-0,035
1-octeno	-	-	-	-	-
PEL	0,0454	0,01	-0,035	-	0

Não foram encontrados valores de interação binária entre o 1-octeno e os demais componentes. Para a simulação do IPS, sem a estimativa dos parâmetros de ajuste, foram consideradas apenas resinas que não possuem em sua composição o 1-octeno, uma vez que não foram encontrados os parâmetros de interação, os quais são necessários para a simulação.

Também não foi encontrado o parâmetro de interação binária entre o 1-buteno e o ciclohexano. Neste caso, para que fosse possível se realizar as simulações, este valor foi assumido como 0 (zero), sendo este mesmo valor utilizado como estimativa inicial no processo de validação do modelo.

A seguir, as Figuras V.4 a V.12 e Tabelas V.4 e V.5 mostram comparações entre os dados experimentais e os calculados utilizando o modelo PC-SAFT, para o IPS. Como neste equipamento ocorre a separação entre a fase líquida (rica em polímero) e a fase vapor (rica em solvente), foi utilizado o critério de equilíbrio líquido-vapor para o cálculo. Em nenhuma das simulações foi utilizado um teste de estabilidade para se verificar a formação ou não da fase nas condições de temperatura-pressão-composição dadas, nem para a

especificação dos tipos de fases (líquido ou vapor) formadas. Dessa forma, as informações da quantidade e dos tipos de fases formadas foram impostas ao programa.

A Figura V.4 mostra uma comparação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo, para a vazão de fundo do IPS. Pode-se observar, pelo espalhamento dos dados, que o modelo não foi capaz de prever a vazão de fundo do IPS quando algumas resinas eram processadas. Para algumas resinas existem desvios entre o valor calculado e o valor experimental moderados, chegando a valores em torno de 20% (vinte por cento). Contudo, foi possível se verificar, através da simulação, que o modelo PC-SAFT, para algumas resinas, apresenta uma boa concordância com os dados experimentais (pontos próximos à curva de 45°).

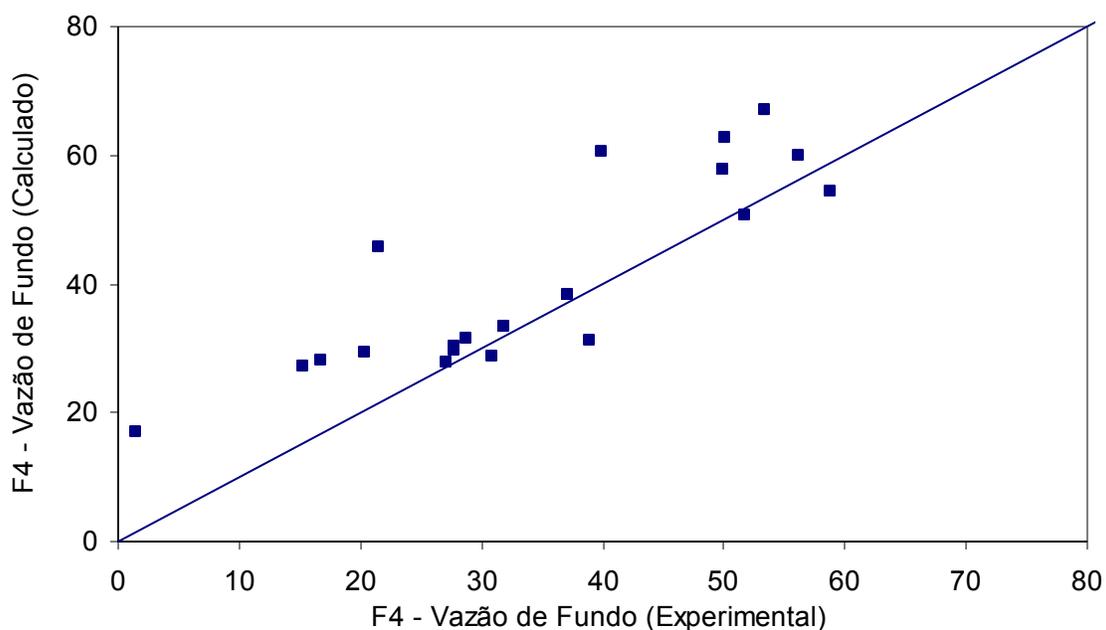


Figura V.4. Vazão de fundo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

A Figura V.4 mostra uma comparação entre valores experimentais e calculados para a composição de etileno no fundo do IPS. É possível se verificar um completo desvio entre os dados experimentais e os calculados. Este comportamento foi observado pelo fato de ter sido considerado, na etapa de coleta de dados experimentais, que todo etileno que entra no IPS vaporiza, isto é, todo etileno que entra no IPS sai pelo topo. Sendo assim, os dados

experimentais indicam a inexistência de etileno no fundo do separador. Contudo, o modelo PC-SAFT prevê uma pequena quantidade de etileno no fundo do separador.

Embora o etileno seja uma molécula bastante pequena e leve, principalmente quando comparada a uma molécula de polímero, é possível que uma pequena quantidade do etileno permaneça dissolvida no polímero, saindo juntamente com ele no fundo do separador. Desta forma, há certa consistência nos valores encontrados pelo simulador.

Para uma melhor verificação em relação à composição de etileno no fundo do IPS deve-se utilizar um instrumento de medição de composição de etileno no fundo do separador, ou reformular a hipótese estabelecida.

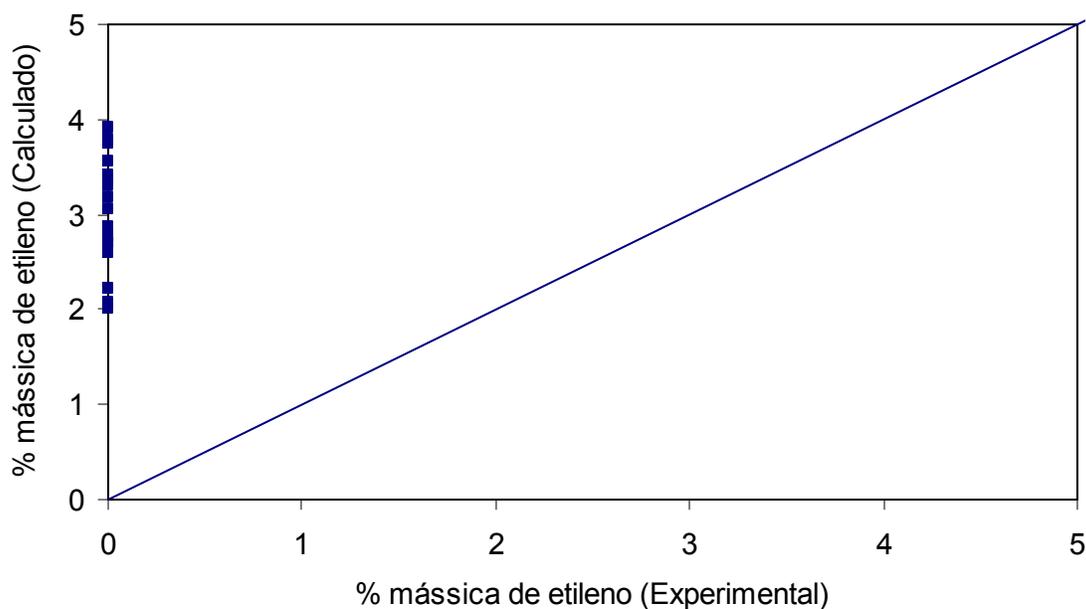


Figura V.5. Composição de eteno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

A Figura V.6 mostra uma comparação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo, para a composição de 1-buteno no fundo do IPS. Pode-se verificar uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados, embora haja um maior afastamento entre eles para sistemas constituídos por uma maior quantidade de 1-buteno.

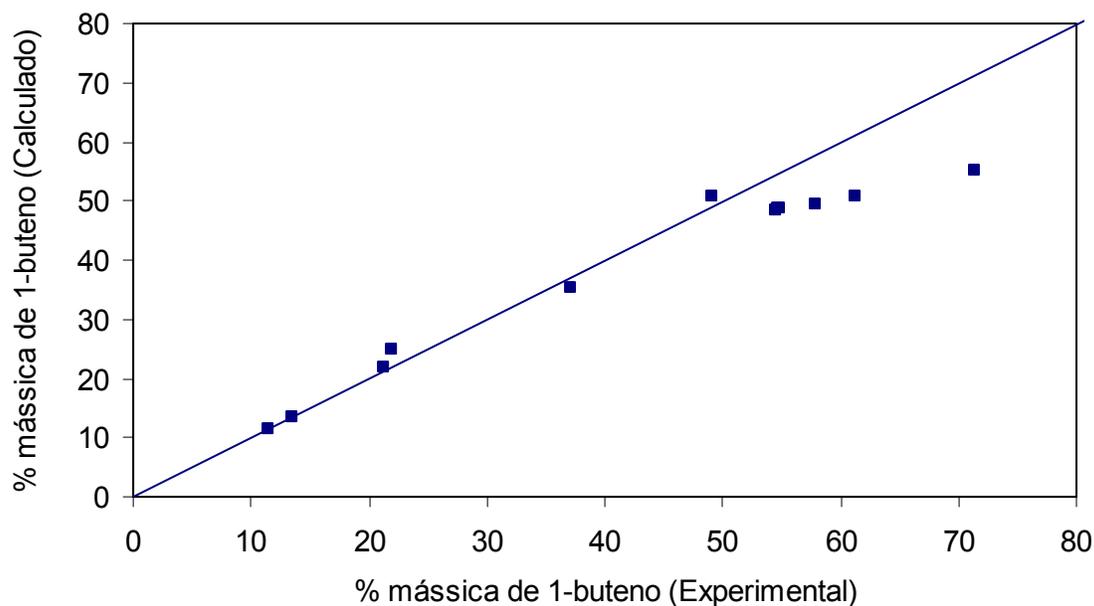


Figura V.6. Composição de 1-buteno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

Observando-se as Figuras V.7 e V.8 pode-se verificar também um espalhamento razoável dos dados, o que indica uma dificuldade do modelo prever a composições de ciclohexano e polímero no fundo do IPS.

Para todos os casos sabia-se que poderia haver um grande espalhamento dos dados, uma vez que para estas simulações foram utilizados parâmetros de interação binária encontrados na literatura para modelar dados industriais.

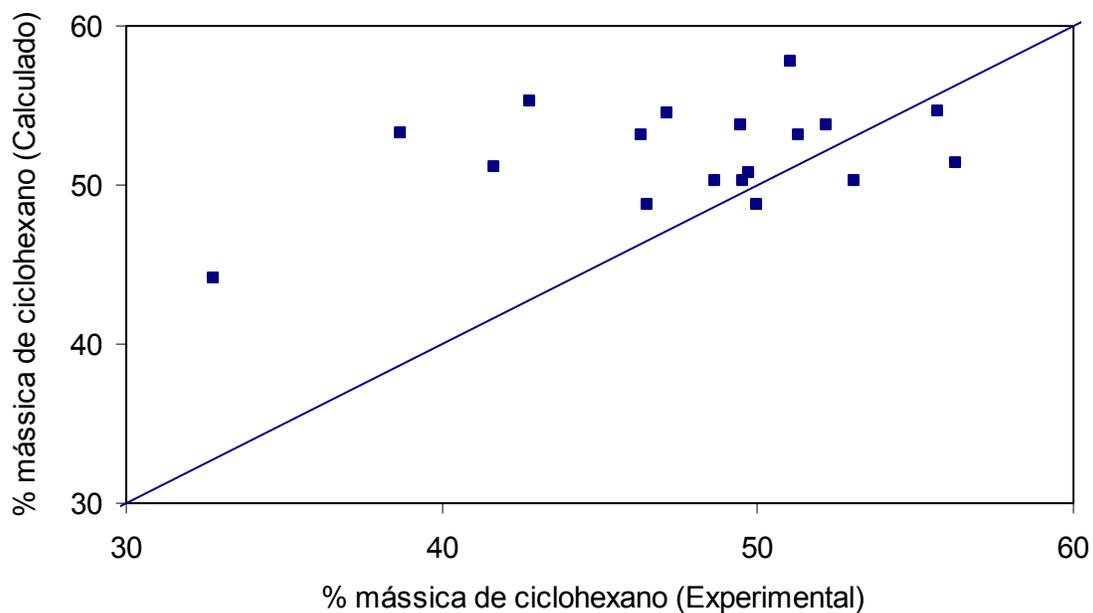


Figura V.7. Composição de ciclohexano no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

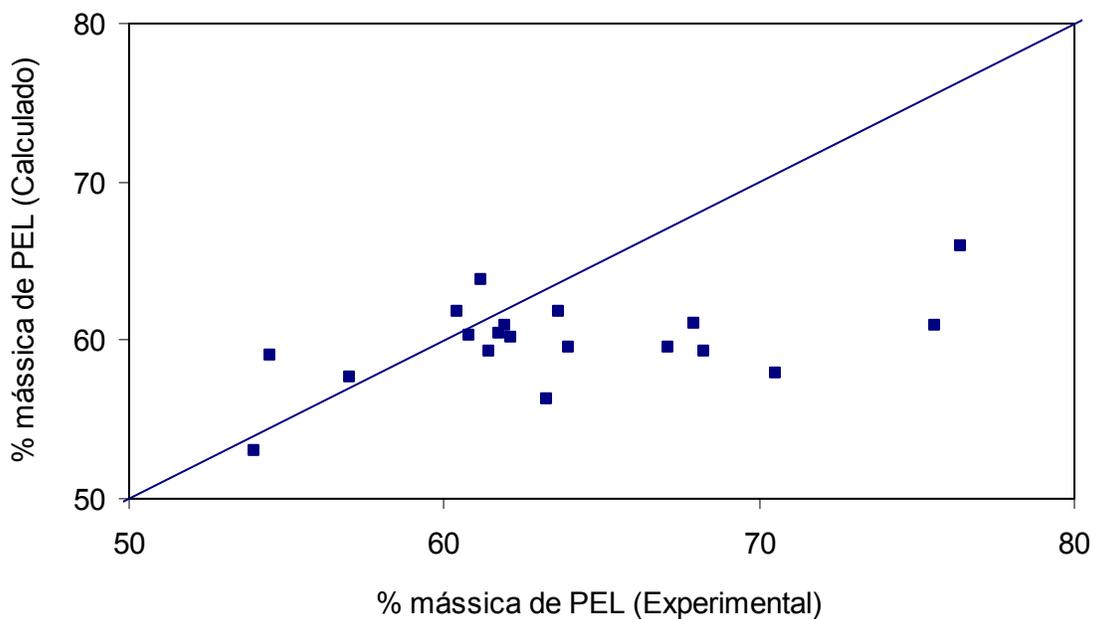


Figura V.8. Composição de PEL no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

Uma outra forma de verificar os desvios entre os dados experimentais e os calculados é através da observação da Tabela V.4. Ela apresenta os desvios relativos e desvios entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo, definidos nas Eqs. V. 1 e V.2 respectivamente.

$$Desvio \text{ Relativo} = \frac{V^{Exp} - V^{Calc}}{V^{Exp}} \times 100 \quad V.1$$

$$Desvio = V^{Exp} - V^{Calc} \quad V.2$$

Tabela V.4. Fundo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação sem a re-estimativa do kij.

<b>Resina</b>	<b>F4</b>	<b>% eteno</b>	<b>% 1-buteno</b>	<b>% ciclohexano</b>	<b>% PEL</b>
<b>[-]</b>	<b>Desvio Relativo (%)</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>
PEL-A1	-1,15	-0,17	-	-0,51	0,68
PEL-A2	-9,85	-0,17	-	-4,71	4,88
PEL-A3	-10,33	-0,19	-	-5,15	5,34
PEL-A4	3,39	-0,19	-	2,03	-1,84
PEL-A5	-2,47	-0,20	-	-1,13	1,33
PEL-A6	-9,12	-0,10	-	-4,74	4,84
PEL-A7	-24,22	-0,10	-	-10,46	10,56
PEL-A8	-19,58	-0,14	-	-10,16	10,31
PEL-B1	-12,05	-0,11	0,52	-6,65	6,25
PEL-B2	-0,69	-0,14	0,30	-0,52	0,36
PEL-B3	6,53	-0,14	-0,09	3,41	-3,19
PEL-B4	-2,35	-0,14	0,42	-1,55	1,27
PEL-B5	-6,06	-0,13	0,00	-3,00	3,13
PEL-B6	1,97	-0,14	0,31	0,81	-0,98
PEL-B7	-1,82	-0,14	0,30	-1,12	0,95
PEL-B8	0,87	-0,17	-0,14	0,74	-0,43
PEL-B9	-12,98	-0,16	0,82	-7,96	7,30
PEL-B10	-1,37	-0,14	0,10	-0,69	0,73
PEL-B11	-2,88	-0,18	-0,03	-1,30	1,51
PEL-B12	-17,60	-0,15	0,00	-8,74	8,89

Não foram calculados desvios relativos para as composições, uma vez que podem existir composições iguais a zero, o que implicaria numa indeterminação matemática.

Na Tabela V.4, não há valor na coluna de composição de 1-buteno nas resinas agrupadas como PEL-A, pois estas resinas não possuem 1-buteno em sua composição, como definido na sub-seção 4.1. Este mesmo fato será verificado em algumas tabelas neste capítulo.

As mesmas comparações feitas até então podem ser feitas para o topo o IPS. Pode ser observado na Figura V.9 que também há um espalhamento dos dados na modelagem da vazão de topo do IPS, o que mostra uma dificuldade do modelo em descrever a vazão de topo do separador. Entretanto, os resultados foram bastante melhores que para o fundo, havendo desvio relativo máximo pouco maior que 25%.

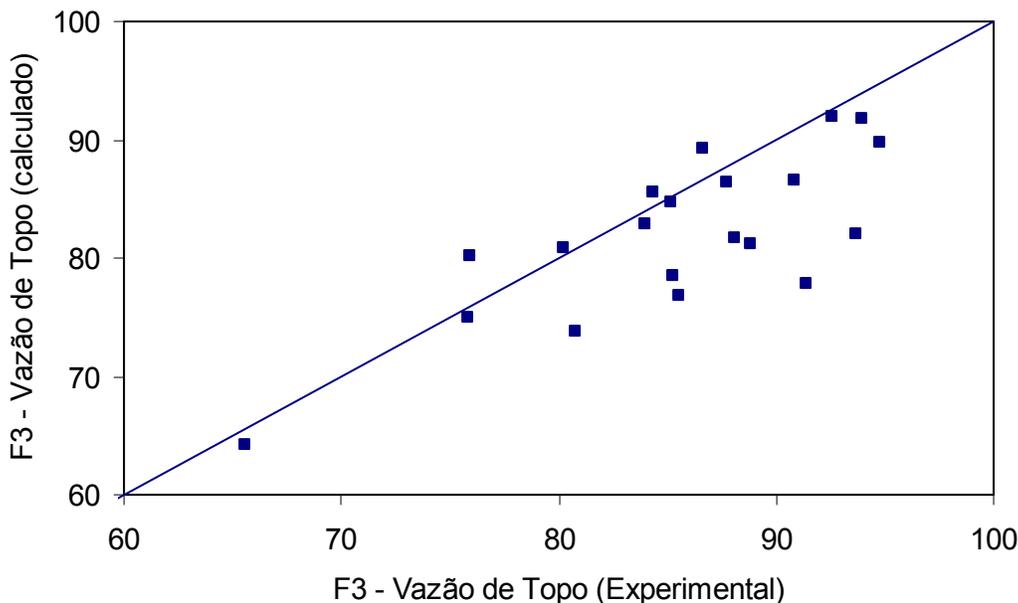


Figura V.9. Vazão de PEL no topo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

A Figura V.10 mostra que o modelo PC-SAFT conseguiu descrever de forma bastante satisfatória a composição de etileno na fase vapor do IPS (topo do separador), mesmo sem a re-estimativa dos parâmetros de interação binária.

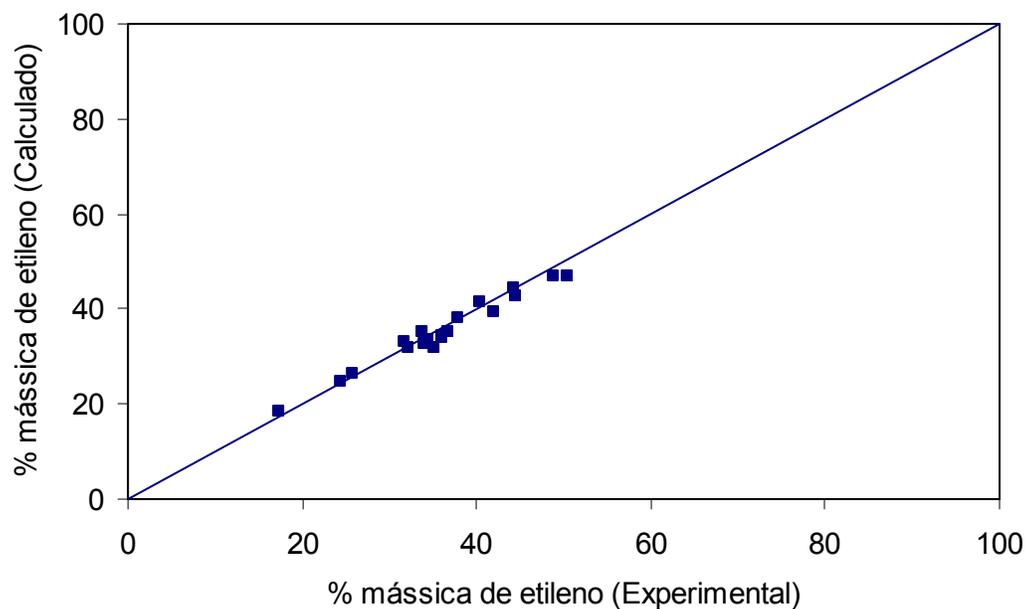


Figura V.10. Composição de etileno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

As Figuras V.11 e V.12 mostram uma boa concordância entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo PC-SAFT para a composição de 1-buteno e ciclohexano no topo do IPS.

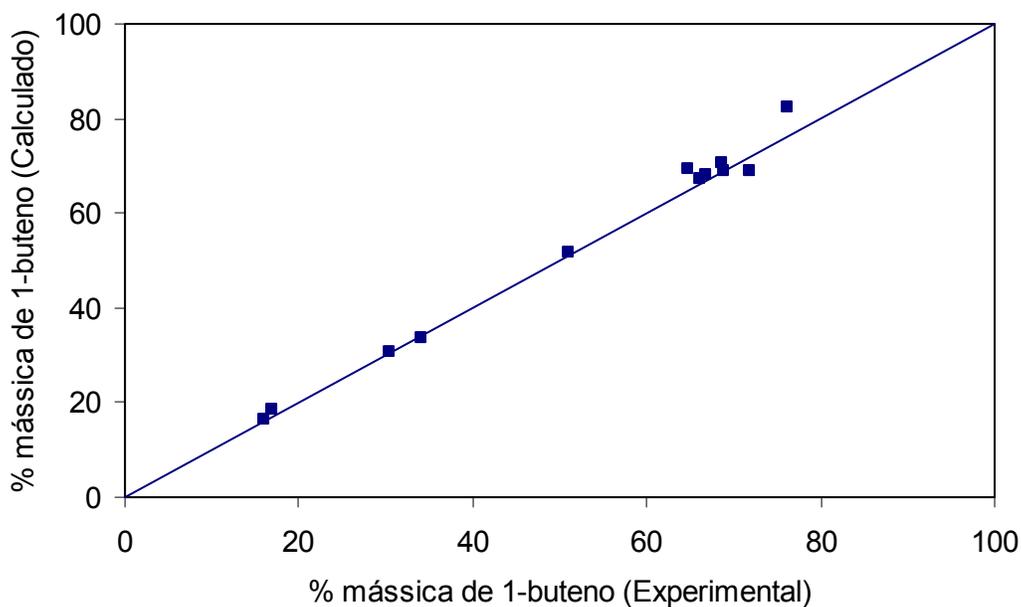


Figura V.11. Composição de 1-buteno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

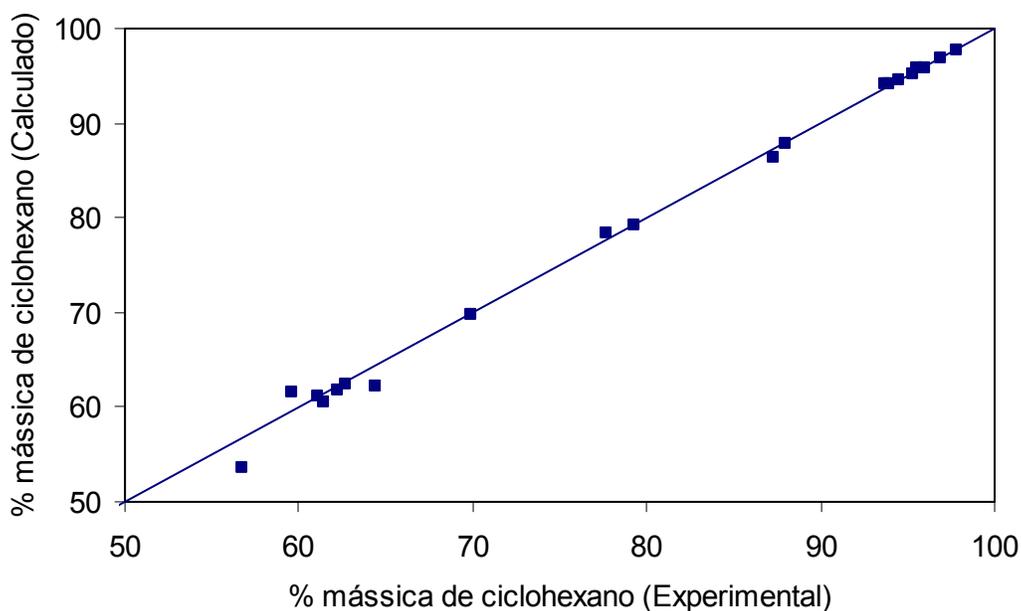


Figura V.12. Composição de ciclohexano no topo do IPS. Composição medida e calculada. Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.3).

Não foram comparados graficamente dados experimentais e dados calculados pelo modelo PC-SAFT para a composição de polímero na fase vapor, uma vez que o modelo previu a inexistência de polímero da fase vapor. Estes resultados podem ser melhor verificados na Tabela V.5.

Tabela V.5. Topo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação sem a re-estimação do kij

<b>Resina</b>	<b>F3</b>	<b>% eteno</b>	<b>% 1-buteno</b>	<b>% ciclohexano</b>	<b>% PEL</b>
<b>[-]</b>	<b>Desvio Relativo (%)</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>
PEL-A1	0,63	0,09	-	-0,09	0,00
PEL-A2	6,70	-0,01	-	0,01	0,00
PEL-A3	6,69	-0,01	-	0,01	0,00
PEL-A4	-2,34	0,18	-	-0,18	0,00
PEL-A5	1,63	0,10	-	-0,10	0,00
PEL-A6	4,20	0,00	-	0,00	0,00
PEL-A7	11,62	-0,05	-	0,05	0,00
PEL-A8	7,90	-0,06	-	0,06	0,00
PEL-B1	5,66	-0,02	-0,88	0,89	0,00
PEL-B2	0,37	0,07	-0,20	0,13	0,00
PEL-B3	-4,25	0,16	0,57	-0,73	0,00
PEL-B4	1,24	0,04	-0,36	0,32	0,00
PEL-B5	3,75	0,02	-0,10	0,08	0,00
PEL-B6	-1,10	0,10	-0,04	-0,06	0,00
PEL-B7	0,99	0,06	-0,27	0,22	0,00
PEL-B8	-0,60	0,13	0,13	-0,26	0,00
PEL-B9	6,16	-0,04	-1,23	1,27	0,00
PEL-B10	0,84	0,07	-0,14	0,07	0,00
PEL-B11	1,82	0,08	-0,07	-0,01	0,00
PEL-B12	9,81	-0,07	-0,29	0,36	0,00

Melhores resultados foram encontrados na modelagem da fase vapor, em comparação com os resultados obtidos na modelagem da fase líquida. Possivelmente isto se deve à menor interação que existe entre as moléculas na fase vapor do que na fase líquida, o que facilita a descrição da fase vapor, pelo modelo PC-SAFT.

### V.4.3.3. Simulação e Validação do IPS com a Estimativa do Parâmetro $k_{ij}$

Como mostrado no item anterior, é muito importante a re-estimativa dos parâmetros de interação  $k_{ij}$ , a partir dos dados colhidos na planta industrial. Ressalte-se que desta maneira a equação PC-SAFT fica especificada para a unidade industrial em questão.

Após a simulação do IPS para as diversas resinas, utilizando os  $k_{ij}$  encontrados na literatura, foi feita a simulação e validação do modelo desse equipamento através da estimação de novos parâmetros de interação ( $k_{ij}$ ). Para tanto, foram utilizados os dados experimentais coletados e os valores de  $k_{ij}$  encontrados na literatura foram utilizados como estimativa inicial. A estimação do  $k_{ij}$  foi feita usando-se como critério a minimização da função objetivo definida pela Eq. V.3. Aqui foi estimado um único  $k_{ij}$  para as todas as resinas do PEL, simultaneamente.

$$FO = \sum_{i=1}^n \left( \frac{F\_topo_i^{exp} - F\_topo_i^{calc}}{F\_topo_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{F\_fundo_i^{exp} - F\_fundo_i^{calc}}{F\_fundo_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{x\_topo_i^{exp} - x\_topo_i^{calc}}{100} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{x\_fundo_i^{exp} - x\_fundo_i^{calc}}{100} \right)^2 \quad V.3$$

Onde  $F$  representa a vazão e  $x$  a composição.

#### V.4.3.3.1. Caso 1

Numa primeira validação foram utilizados dados de processo de resinas produzidas com etileno, e os comonômeros 1-buteno e 1-octeno, ou seja, as resinas PEL-A até PEL-D, apresentadas na Tabela V.2. Neste caso, foi necessário se estimar 10 parâmetros de interação binária (uma vez que  $k_{ij} = k_{ji}$  e  $k_{ii} = k_{jj} = 0$ ). Os valores dos  $k_{ij}$  estimados estão organizados na Tabela V.6.

Os parâmetros de interação binária encontrados na literatura e apresentados na Tabela V.3 foram utilizados como estimativa inicial para a sua re-estimativa. Como não foram encontrados valores de interação binária entre o 1-octeno e os demais componentes, para as simulações de sistemas com a presença deste comonômero, a estimativa inicial para a re-estimativa dos  $k_{ij}$  foi assumida como zero.

Tabela V.6. Parâmetros de interação estimados para o IPS – Caso 1

	Etileno	1-buteno	ciclohexano	1-octeno	PEL
Etileno	0	0,018752	0,032826	0,024718	0,043316
1-buteno	0,018752	0	0,000102	0,000075	0,000002
ciclohexano	0,032826	0,000102	0	0,000008	-0,022858
1-octeno	0,024718	0,000075	0,000008	0	0,000010
PEL	0,043316	0,000002	-0,022858	0,000010	0

As Figuras V.13 a V.23 e as Tabelas V.7 e V.8 mostram os resultados obtidos. Estes resultados mostram que o modelo PC-SAFT foi capaz de modelar o sistema proposto de forma bastante satisfatória. De um modo geral pode-se observar uma boa aderência dos pontos à reta, o que mostra que o modelo conseguiu prever bem as vazões e composições de topo e de fundo do IPS.

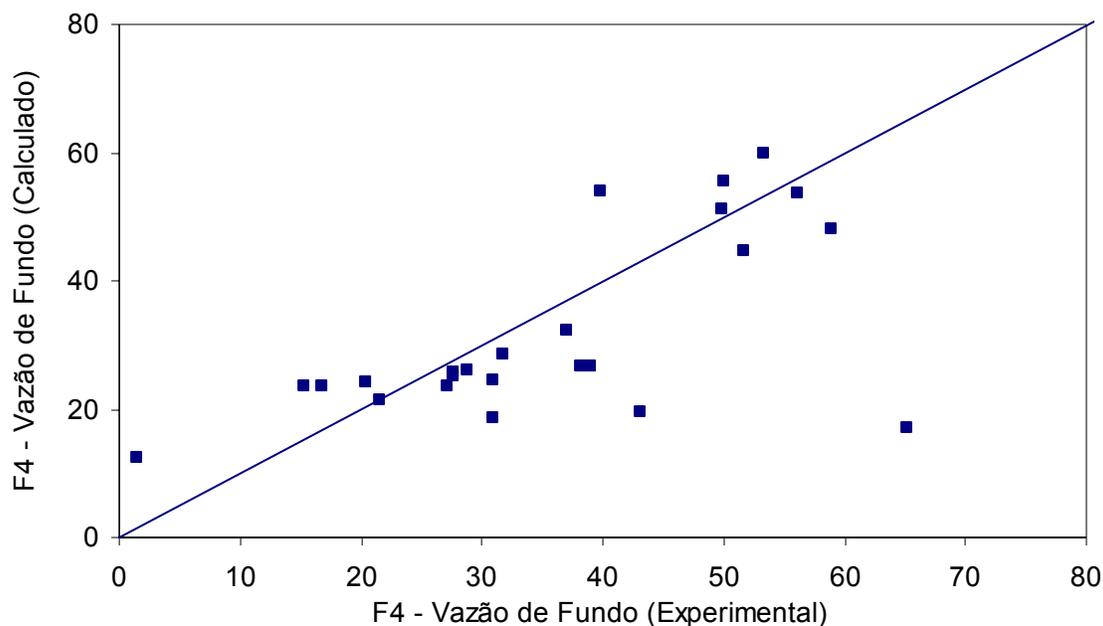


Figura V.13. Vazão de fundo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados).  
Caso 1.

A Figura V.14 mostra um comportamento semelhante ao apresentado anteriormente na Figura V.5. Mesmo com a re-estimação do parâmetro  $k_{ij}$  o modelo PC-SAFT prevê pequenas quantidades de etileno do fundo do IPS.

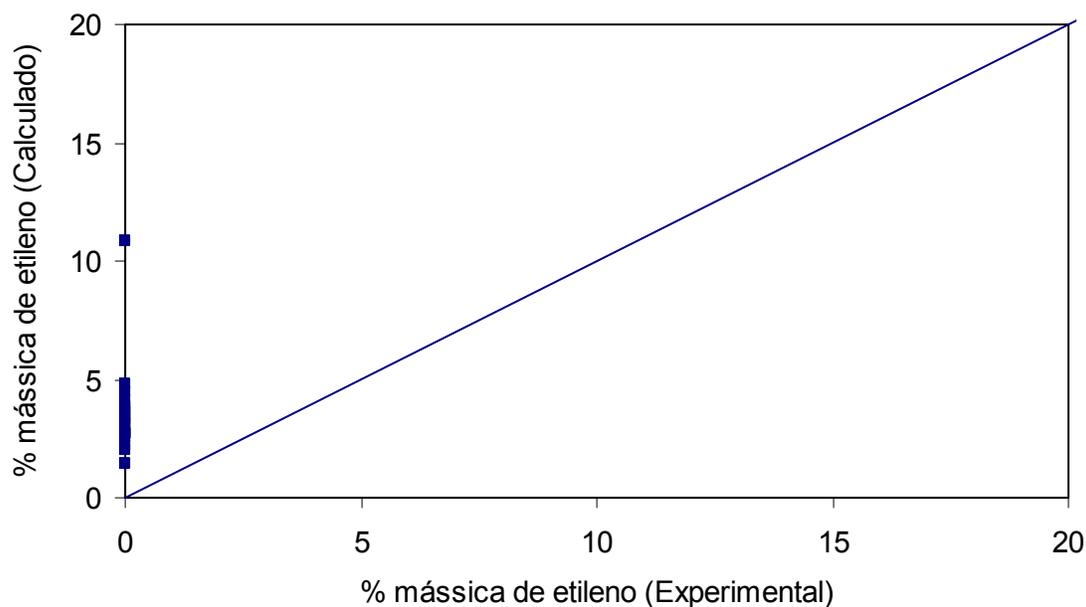


Figura V.14. Composição de etileno no fundo do IPS. Composição medida e calculada.  
Caso 1.

Na Figura V.15 pode-se verificar um bom desempenho do modelo para descrever a composição de 1-buteno na fase líquida (fundo do separador). Mesmo com o ajuste dos parâmetros de interação binária, ainda existe um pequeno desvio para resinas com maior concentração de 1-buteno. Este mesmo desvio pode ser observado na Figura V.6, onde os parâmetros de interação binária utilizados foram encontrados na literatura.

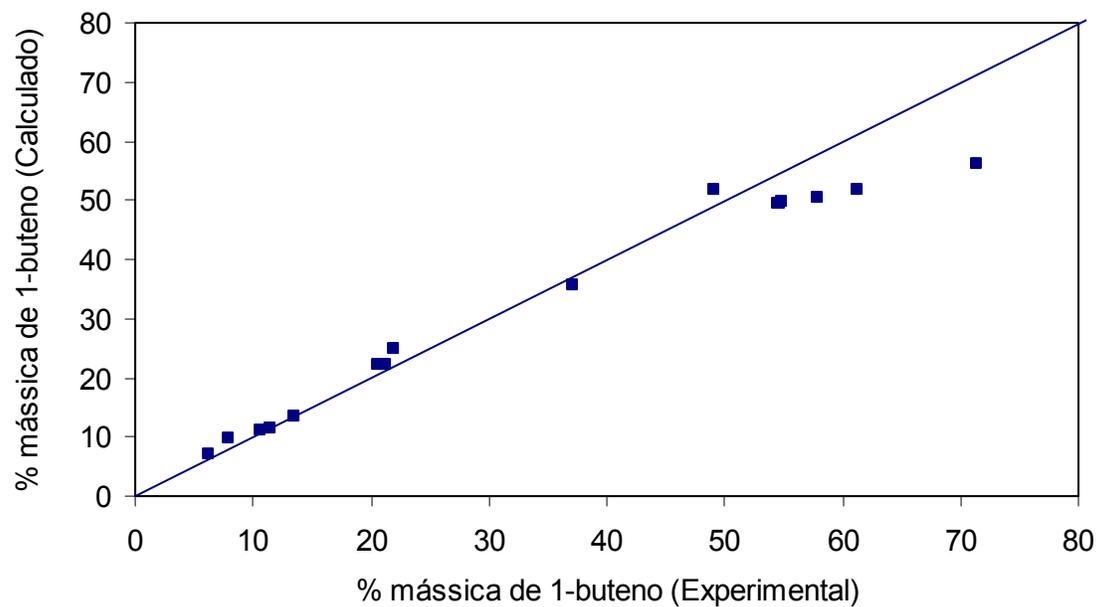


Figura V.15. Composição de 1-buteno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

Observando-se as Figuras V.16 e V.18 pode-se verificar uma considerável diminuição do espalhamento dos dados.

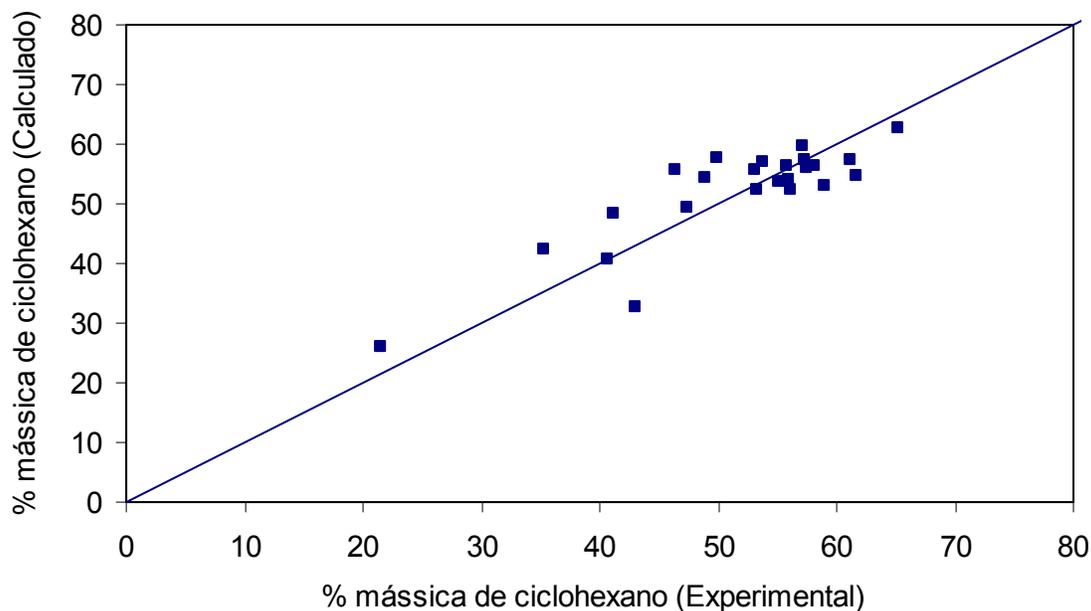


Figura V.16. Composição de ciclohexano no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

A Figura V.17 mostra um grande desvio entre a composição de 1-octeno experimental e a calculada pelo modelo PC-SAFT. Essa discordância entre os dados experimentais e os calculados possivelmente é devido o fato do IPS não operar em estado estacionário, por um longo período, durante a operação com a presença de 1-octeno. A dificuldade de se definir esses estados estacionários implica na dificuldade de se encontrar instantes onde dados de equilíbrio de fases possam ser coletados com qualidade.

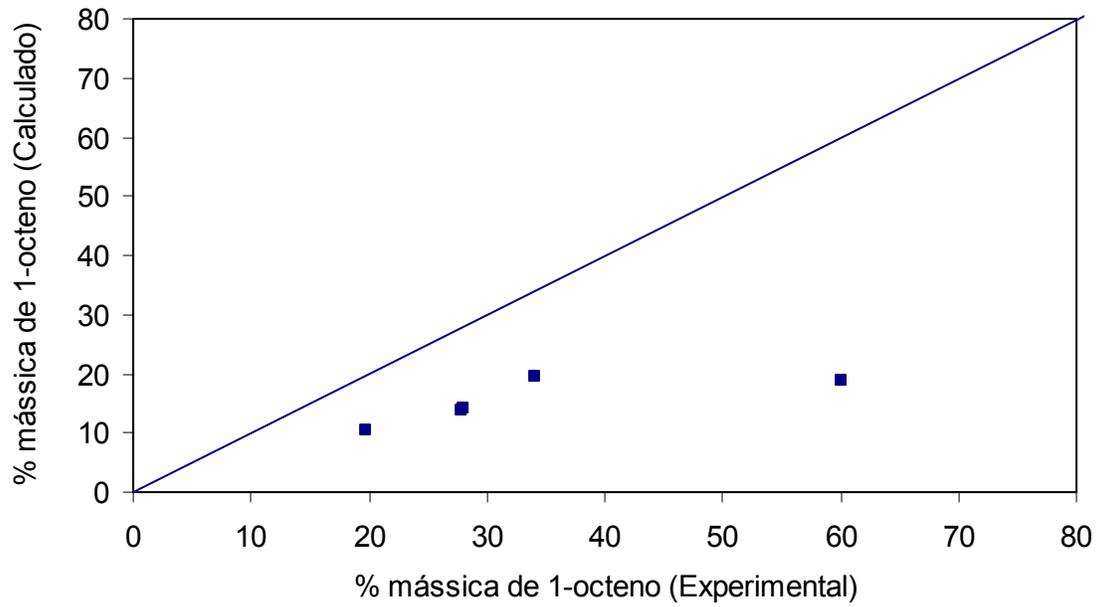


Figura V.17. Composição de 1-octeno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

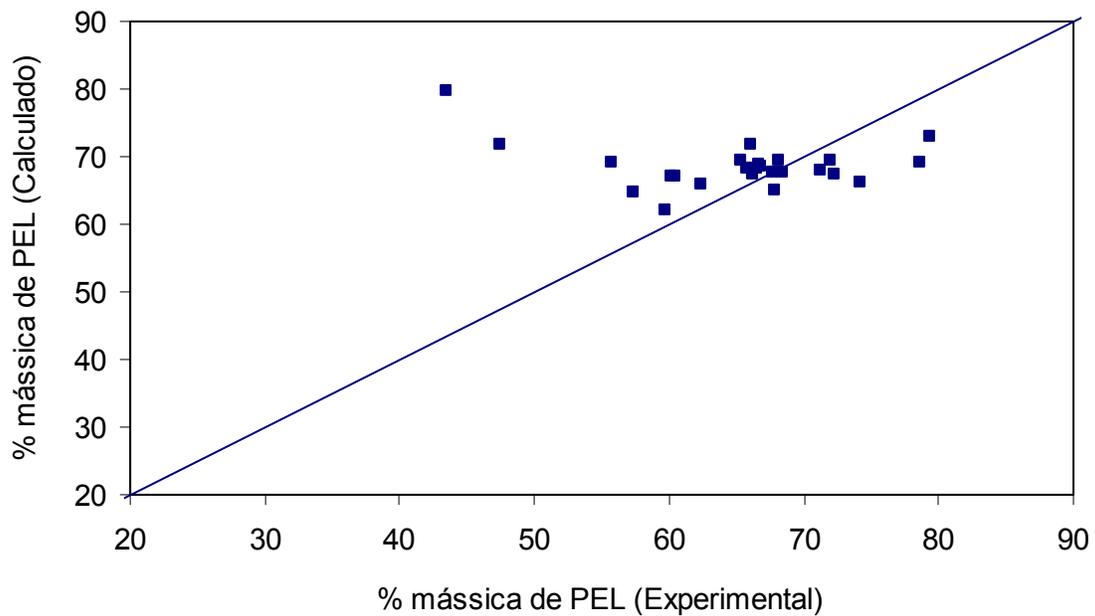


Figura V.18. Composição de polímero no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

Tabela V.7. Fundo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 1

<b>Resina</b>	<b>F4</b>	<b>% eteno</b>	<b>% 1-buteno</b>	<b>% ciclohexano</b>	<b>% 1-octeno</b>	<b>% PEL</b>
<b>[I]</b>	<b>Desvio Relativo (%)</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>
PEL-A1	4,23	-0,16	-	2,13	-	-1,97
PEL-A2	-4,32	-0,16	-	-2,10	-	2,26
PEL-A3	-5,01	-0,18	-	-2,55	-	2,73
PEL-A4	7,81	-0,18	-	4,64	-	-4,46
PEL-A5	2,45	-0,19	-	1,49	-	-1,30
PEL-A6	-3,79	-0,10	-	-2,04	-	2,14
PEL-A7	-0,01	-0,07	-	0,06	-	0,01
PEL-A8	-13,81	-0,14	-	-7,50	-	7,64
PEL-B1	-7,33	-0,11	0,48	-4,35	-	3,98
PEL-B2	3,52	-0,14	0,25	1,80	-	-1,91
PEL-B3	10,41	-0,13	-0,13	5,67	-	-5,41
PEL-B4	1,84	-0,13	0,38	0,77	-	-1,01
PEL-B5	-1,05	-0,13	0,00	-0,44	-	0,57
PEL-B6	6,00	-0,14	0,26	3,14	-	-3,26
PEL-B7	2,44	-0,13	0,26	1,20	-	-1,33
PEL-B8	5,40	-0,17	-0,15	3,16	-	-2,84
PEL-B9	-8,79	-0,16	0,76	-5,74	-	5,14
PEL-B10	3,01	-0,13	0,07	1,71	-	-1,65
PEL-B11	1,76	-0,17	-0,04	1,13	-	-0,92
PEL-B12	-12,04	-0,15	0,00	-6,24	-	6,39
PEL-C1	-40,65	-0,54	-	-3,51	32,98	-28,92
PEL-D1	19,57	-0,20	-0,02	-0,07	11,10	-10,82
PEL-D2	9,91	-0,24	-0,07	-5,64	11,26	-5,32
PEL-D3	11,43	-0,19	-0,04	-1,42	7,56	-5,91
PEL-D4	33,78	-0,22	-0,09	8,15	11,54	-19,38

Fazendo uma comparação entre as Figuras V.19 e V.9, pode-se verificar uma diminuição acentuada do espalhamento dos pontos. Fica bastante evidenciado aqui o efeito do ajuste do parâmetro kij no resultado da simulação. Os pontos com maiores desvios são referentes às resinas que possuem 1-octeno na sua composição, como pode ser verificado na Tabela V.7.

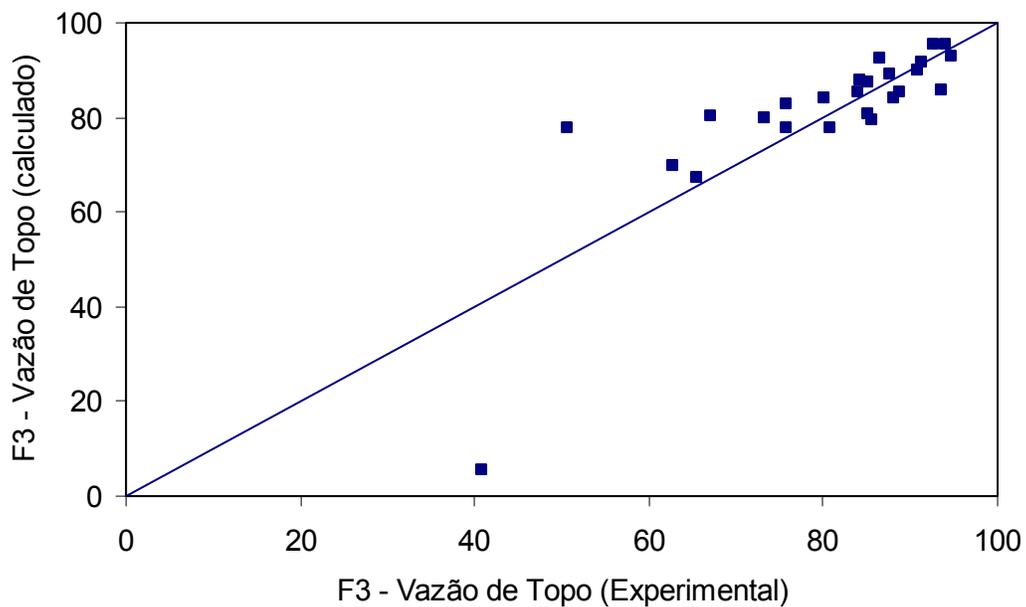


Figura V.19. Vazão de topo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Caso 1.

Comportamento semelhante ao anterior também pode ser verificado nas Figuras V.20 e V.21, que mostram desvios, de um modo geral, bastante pequenos.

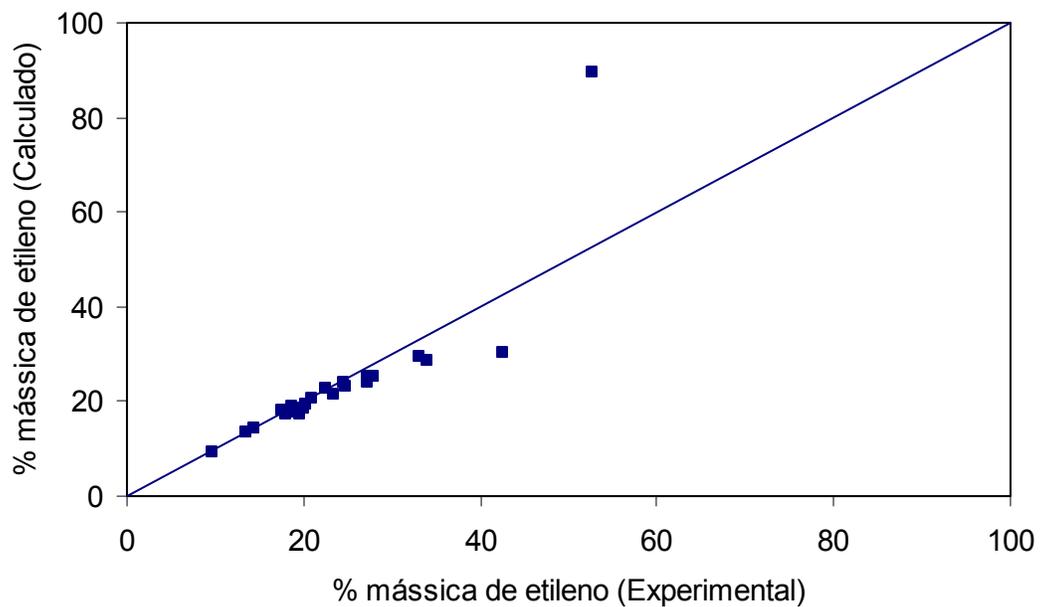


Figura V.20. Composição de etileno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

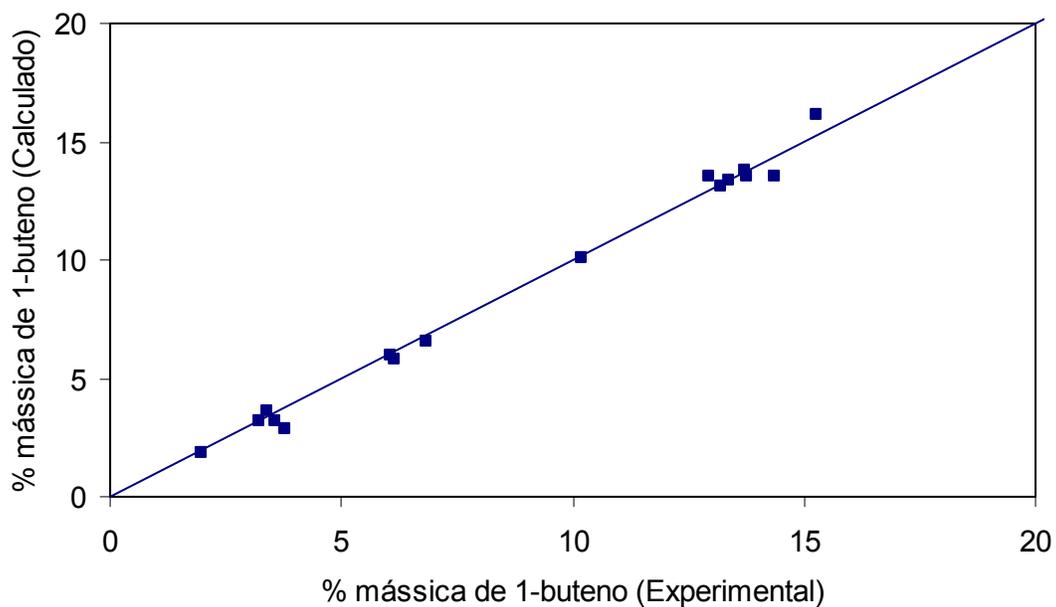


Figura V.21. Composição de 1-buteno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

A Figura V.22 mostra uma boa concordância entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo PC-SAFT para a composição de ciclohexano no topo do IPS. Comparando a Figura V.22 com a Figura V.12, pode-se verificar que há um maior afastamento entre o valor medido e o valor calculado para os valores compreendidos entre 60 e 80% (composição mássica). Esses pontos são referentes às resinas que possuem 1-octeno em sua composição, como pode ser melhor observado na Tabela V.7. Vale ressaltar que esses pontos não podem ser encontrados na Figura V.12, pois essa figura não mostra resultados de simulações de resinas que possuem 1-octeno em sua composição.

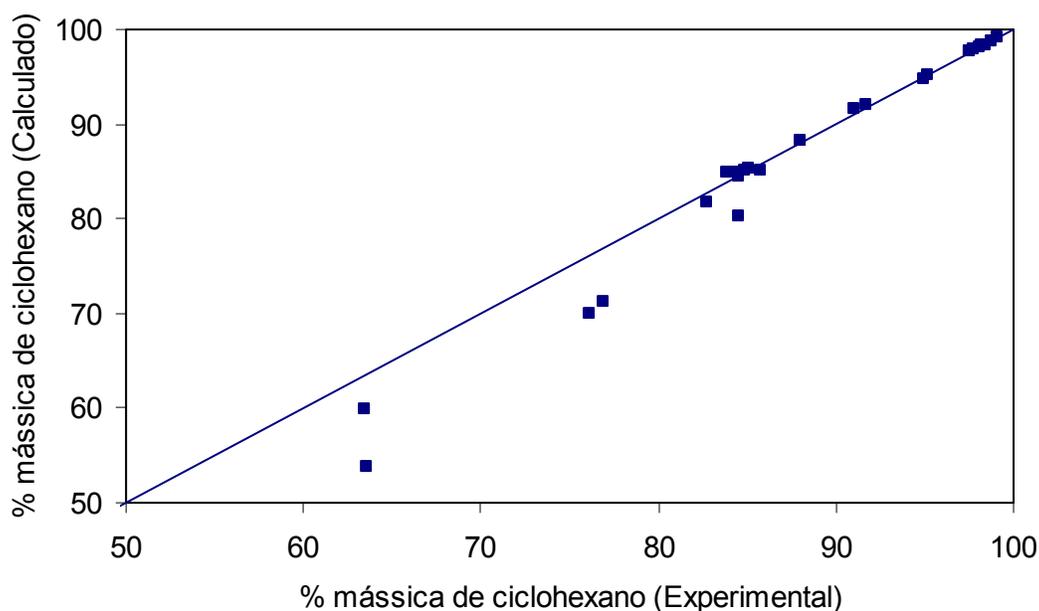


Figura V.22. Composição de ciclohexano no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

O mesmo tipo de desvio entre os dados experimentais e calculados observados na composição de 1-octeno no fundo do IPS pode ser observado no topo também. Os desvios para a composição desta corrente podem ser verificados na Figura V.23. Observando as Tabelas V.7 e V.8 fica evidenciado que, embora haja um grande desvio na composição do 1-octeno no topo do IPS, esse desvio é menor do que o observado na composição de fundo.

Assim, é mais uma vez verificado um melhor desempenho do modelo em descrever a composição da fase vapor do que a fase líquida.

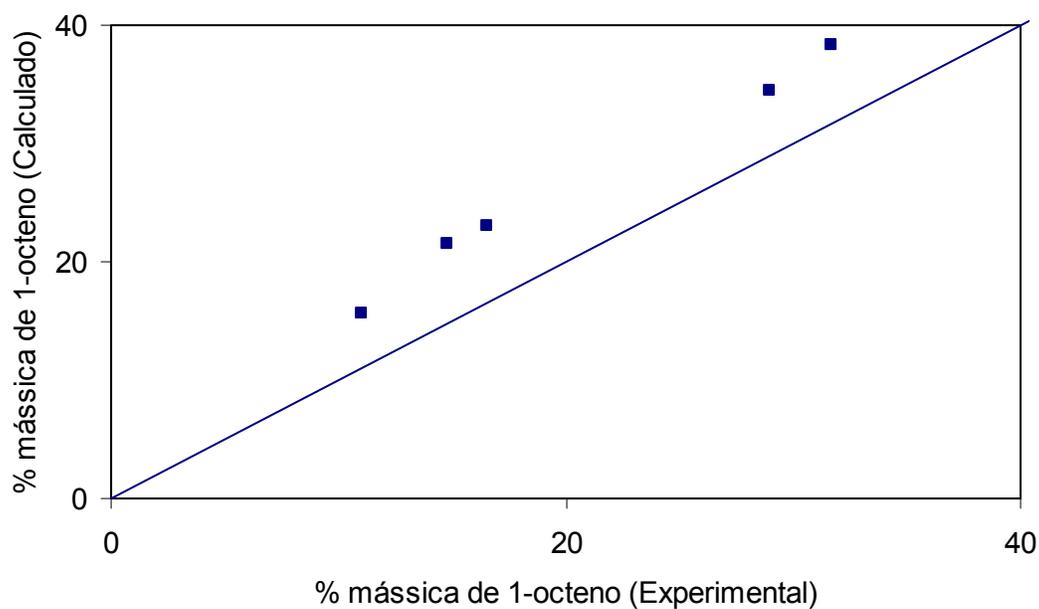


Figura V.23. Composição de 1-octeno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 1.

Mais uma vez não foram comparados graficamente dados experimentais e dados calculados pelo modelo PC-SAFT para a composição de polímero na fase vapor, uma vez que o modelo previu a inexistência de polímero nesta fase. Estes resultados podem ser melhor verificados na Tabela V.8.

Tabela V.8. Topo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 1

Resina	F3	% eteno	% 1-buteno	% ciclohexano	% 1-octeno	% PEL
[-]	Desvio Relativo (%)	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
PEL-A1	-2,33	0,13	-	-0,13	-	0,00
PEL-A2	2,94	0,05	-	-0,05	-	0,00
PEL-A3	3,25	0,06	-	-0,06	-	0,00
PEL-A4	-5,37	0,24	-	-0,24	-	0,00
PEL-A5	-1,62	0,16	-	-0,16	-	0,00
PEL-A6	1,75	0,02	-	-0,02	-	0,00
PEL-A7	0,01	0,03	-	-0,03	-	0,00
PEL-A8	5,57	-0,02	-	0,02	-	0,00
PEL-B1	3,45	0,01	-0,60	0,59	-	0,00
PEL-B2	-1,88	0,10	0,06	-0,16	-	0,00
PEL-B3	-6,78	0,19	0,86	-1,05	-	0,00
PEL-B4	-0,97	0,08	-0,09	0,01	-	0,00
PEL-B5	0,65	0,06	-0,01	-0,05	-	0,00
PEL-B6	-3,35	0,13	0,23	-0,36	-	0,00
PEL-B7	-1,33	0,09	0,00	-0,09	-	0,00
PEL-B8	-3,74	0,19	0,30	-0,48	-	0,00
PEL-B9	4,17	0,00	-0,91	0,91	-	0,00
PEL-B10	-1,84	0,11	0,10	-0,21	-	0,00
PEL-B11	-1,11	0,13	0,08	-0,21	-	0,00
PEL-B12	6,72	-0,02	-0,19	0,20	-	0,00
PEL-C1	53,53	-3,30	-	9,88	-6,58	0,00
PEL-D1	-14,46	0,49	0,39	5,63	-6,50	0,00
PEL-D2	-6,58	0,32	0,36	6,09	-6,77	0,00
PEL-D3	-7,97	0,29	0,14	4,24	-4,67	0,00
PEL-D4	-35,87	1,13	0,94	3,46	-5,53	0,00

#### V.4.3.3.2. Caso 2

Embora os resultados da simulação anterior (Caso 1) sejam satisfatórios, comparando os resultados simulados com os dados experimentais, para resinas que contêm 1-octeno na sua composição, pode-se verificar que tais resinas são as que apresentam maiores desvios. Uma possível causa desse desvio é a qualidade dos dados experimentais e/ou o grande afastamento do equilíbrio termodinâmico das resinas produzidas com 1-octeno. Sabe-se que esse tipo de resina é de difícil produção e purificação (nos vasos separadores), o que faz com que o vaso seja operado em condições não estacionárias. Ou seja, a utilização de resinas com 1-octeno para estimar todos os kij dos sistemas, pode estar aumentando o erro entre o valor calculado e o valor experimental para as demais resinas.

Como as resinas que contêm 1-octeno são produzidas em menor quantidade, em relação às demais resinas produzidas na planta estudada, é conveniente fazer uma re-estimativa dos parâmetros, desconsiderando as resinas que possuem 1-octeno. Assim, os parâmetros de interação foram re-estimados utilizando dados de processo apenas das resinas PEL-A e PEL-B, e estes valores são mostrados na Tabela V.9.

Tabela V.9. Parâmetros de interação estimados para o IPS – Caso 2

	Etileno	1-buteno	ciclohexano	PEL
Etileno	0	0,011872	0,031337	0,042308
1-buteno	0,011872	0	0,000000	0,000210
ciclohexano	0,031337	0,000000	0	-0,021545
PEL	0,042308	0,000210	-0,021545	0

Comparando as Tabelas V.6 e V.9 pode-se verificar a pouca variação entre os  $k_{ij}$  estimados no Caso 1 e Caso 2. O  $k_{ij}$  entre ciclohexano e 1-buteno, por exemplo, sofre uma variação de 100%, contudo continua muito pequeno. Por sua vez, outros  $k_{ij}$ , como o entre polímero e etileno, e entre polímero e ciclohexano sofrem variações muito pequenas. Estas variações se devem à adição de novos dados experimentais, com um componente adicional (1-octeno) ou devido à própria imprecisão do método numérico, no procedimento de estimação dos parâmetros de interação.

As Figuras V.24 a V.32 e as Tabelas V.10 e V.11 mostram os resultados obtidos. Estes resultados mostram que a retirada das resinas que contêm 1-octeno na sua composição do grupo de resinas utilizadas na validação melhorou muito pouco o desempenho do modelo. Observando-se as figuras e tabelas do Caso 1 e do Caso 2 pode-se verificar a maior aderência dos pontos à reta, e menor desvio entre o valor calculado e o experimental, para algumas resinas. Entretanto, para outras tantas, este desvio aumentou. Fazendo uma comparação entre as Figuras V.24 e V.13 não se verifica uma melhora significativa nos resultados da vazão de fundo do IPS quando feita a estimação do  $k_{ij}$  para o Caso 2 ou para o Caso 1. Alguns dos pontos mais dispersos presentes na Figura V.13 são decorrentes das resinas constituídas por 1-octeno. Uma forma mais clara de se verificar o espalhamento dos dados existente na Figura V.13, decorrente das resinas constituídas por 1-octeno, é através da comparação entre as Tabelas V.10 e V.7. Observando as 20 primeiras resinas em ambas as tabelas, pode-se observar que os desvios relativos para a

vazão de fundo possuem valores próximos. Já observando os desvios relativos para a vazão de fundo para as 5 últimas resinas (resinas que possuem 1-octeno na sua composição) da Tabela V.7, são verificados alguns dos maiores desvios relativos do sistema, chegando a valores superiores a 40%.

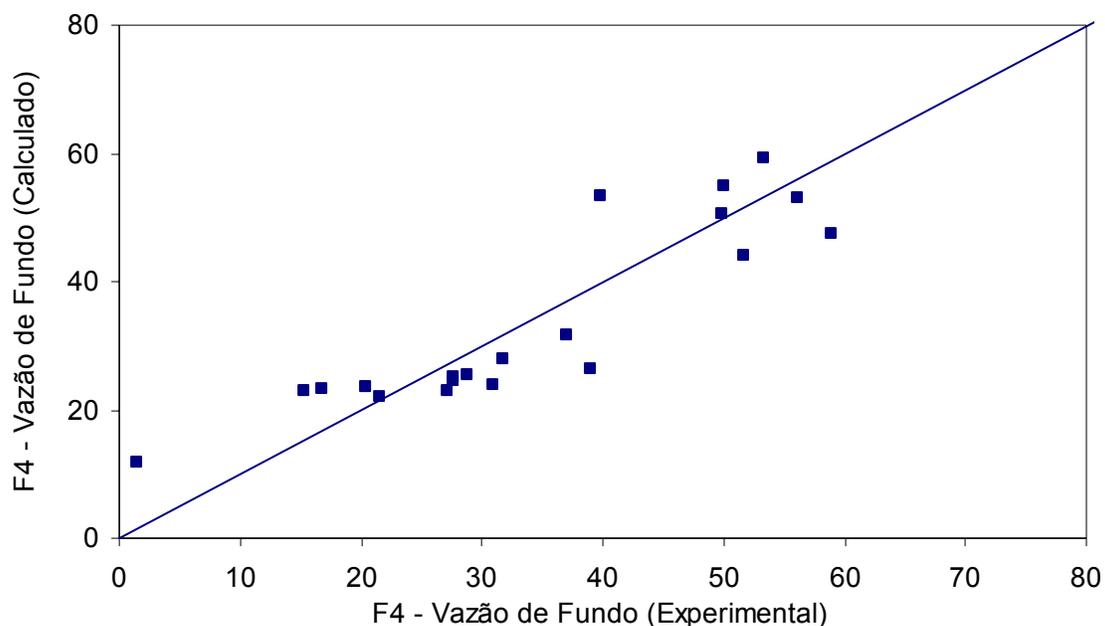


Figura V.24. Vazão de fundo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados).

Caso 2.

Pode ser verificado na Figura V.25 um comportamento semelhante ao verificado anteriormente nas Figuras V.5 e V.14. Mesmo com a re-estimativa dos parâmetros de interação binária utilizando dados experimentais de resinas produzidas sem 1-octeno, o modelo prevê a presença de etileno no fundo do IPS. Dessa forma, o desvio permanente entre os dados experimentais e os calculados pela equação PC-SAFT também pode ser verificado.

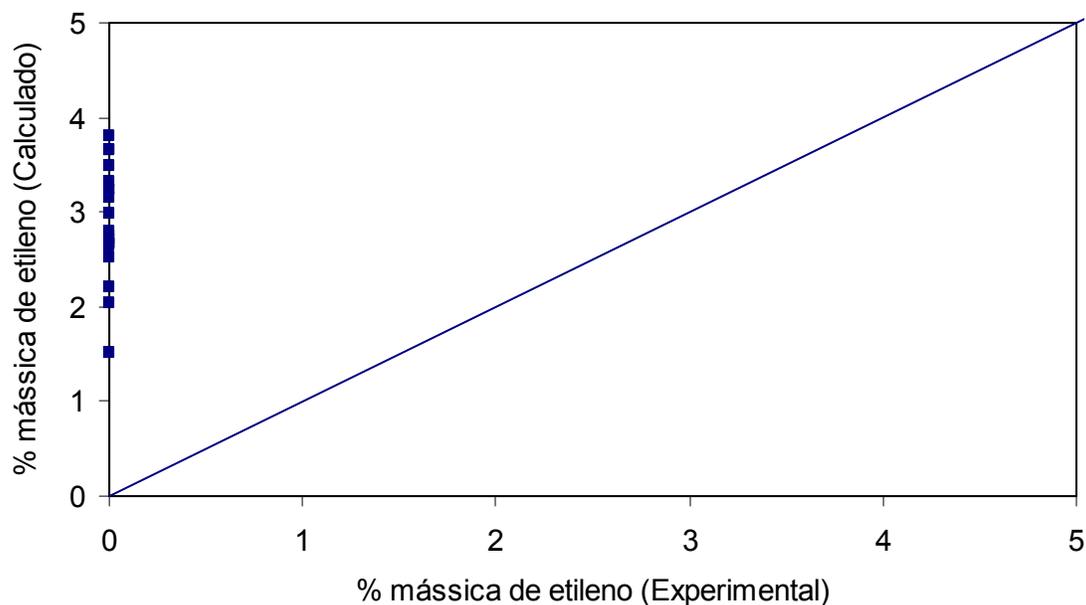


Figura V.25. Composição de etileno no fundo do IPS. Composição medida e calculada.  
Caso 2.

Na Figura V.26 pode-se verificar um bom desempenho do modelo para descrever a composição de 1-buteno na fase líquida (fundo do separador). Mesmo com o ajuste dos parâmetros de interação binária, ainda existe um pequeno desvio para resinas com maior concentração de 1-buteno. Este mesmo comportamento pode ser verificado nas Figuras V.6 e V.15. Assim, em todas as simulações o modelo teve dificuldades para descrever essas concentrações.

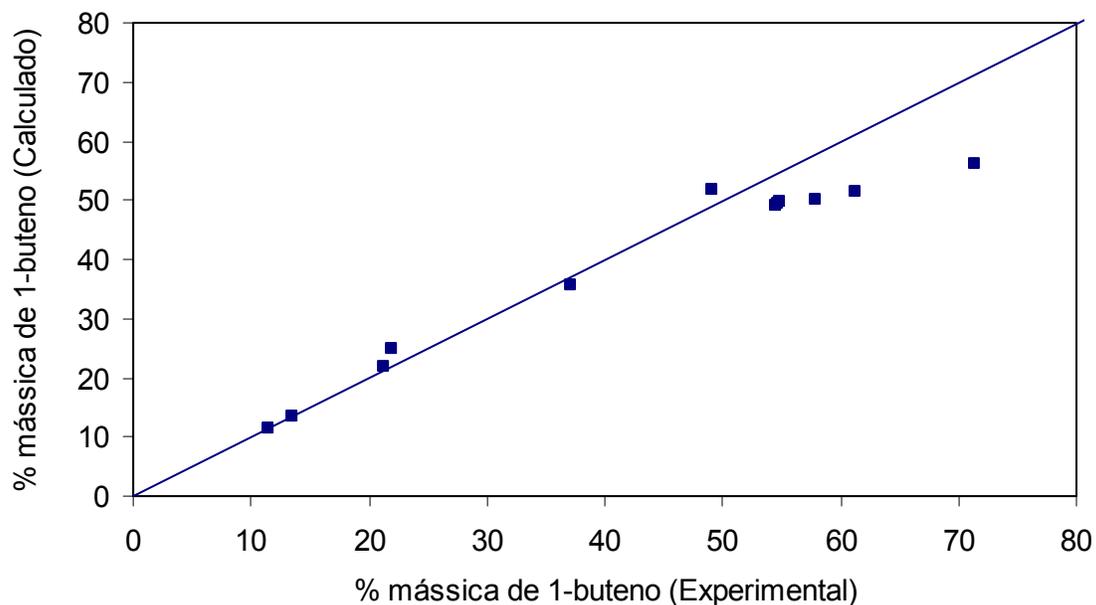


Figura V.26. Composição de 1-buteno no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.

Observando as Figuras V.27 e V.28 pode-se verificar apenas uma pequena diminuição no espalhamento dos dados. Observando os valores dos desvios do ciclohexano e do polímero nas Tabelas V.7 e V.10, pode-se observar que não há uma melhora significativa nos resultados da modelagem do Caso 2 em relação ao Caso 1.

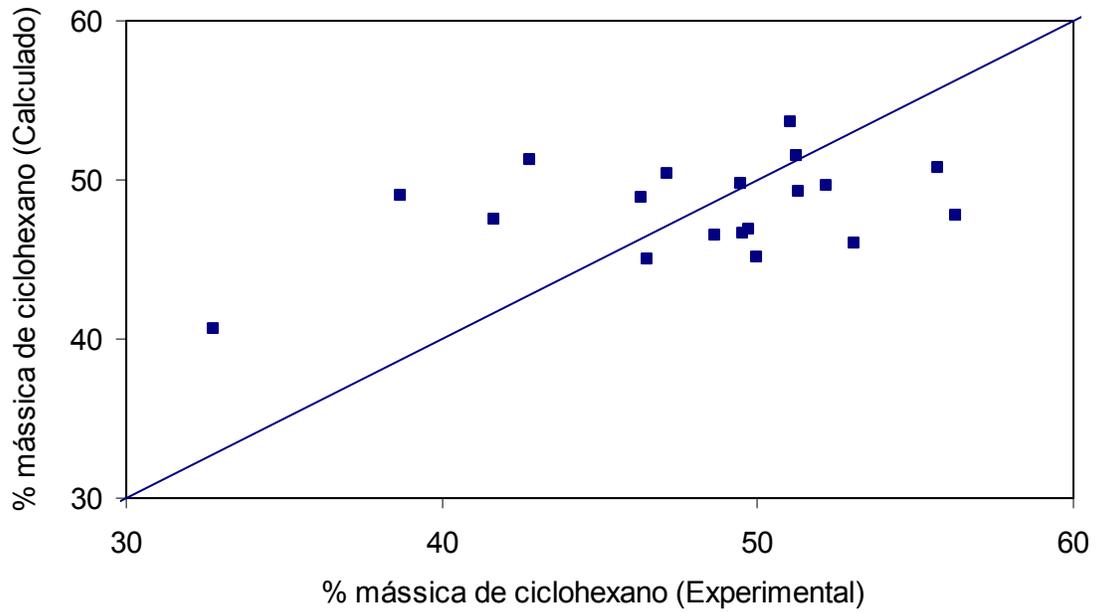


Figura V.27. Composição de ciclohexano no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.

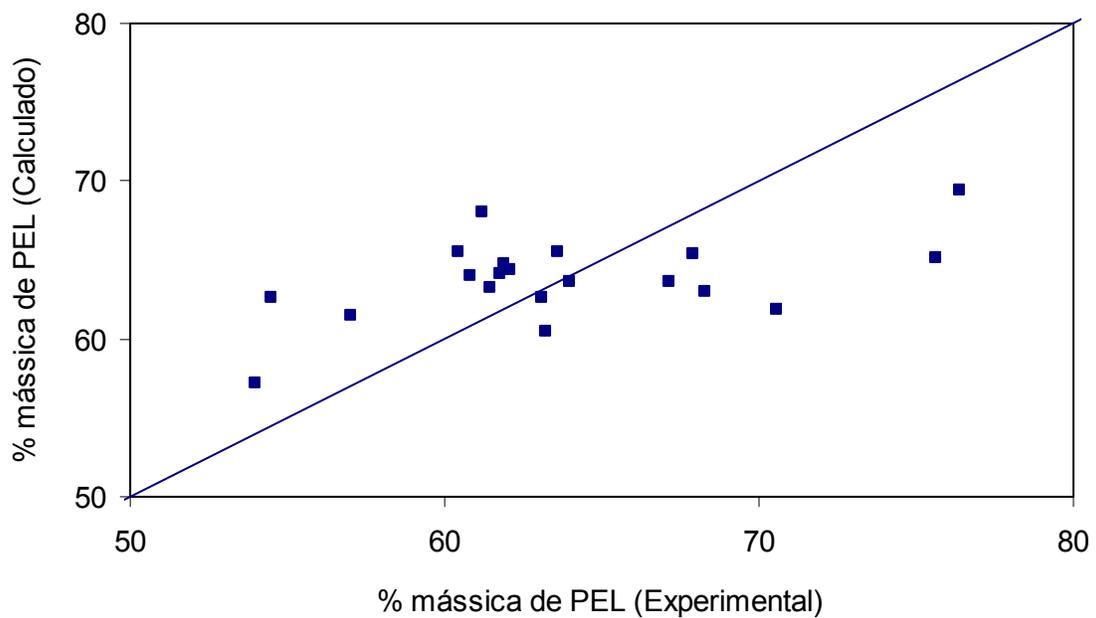


Figura V.28. Composição de polímero no fundo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.

Tabela V.10. Fundo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 2

<b>Resina</b>	<b>F4</b>	<b>% eteno</b>	<b>% 1-buteno</b>	<b>% ciclohexano</b>	<b>% PEL</b>
<b>[-]</b>	<b>Desvio Relativo (%)</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>	<b>Desvio</b>
PEL-A1	4,83	-0,16	-	2,44	-2,28
PEL-A2	-3,72	-0,16	-	-1,80	1,96
PEL-A3	-4,44	-0,18	-	-2,25	2,43
PEL-A4	8,29	-0,18	-	4,95	-4,77
PEL-A5	2,98	-0,19	-	1,79	-1,60
PEL-A6	-3,22	-0,10	-	-1,73	1,83
PEL-A7	-0,59	-0,08	-	-0,25	0,32
PEL-A8	-13,18	-0,14	-	-7,19	7,33
PEL-B1	-6,78	-0,11	0,48	-4,07	3,70
PEL-B2	4,01	-0,14	0,26	2,07	-2,19
PEL-B3	10,87	-0,13	-0,12	5,94	-5,69
PEL-B4	2,33	-0,13	0,39	1,04	-1,29
PEL-B5	-0,49	-0,13	0,00	-0,14	0,27
PEL-B6	6,46	-0,14	0,27	3,41	-3,54
PEL-B7	2,94	-0,13	0,27	1,47	-1,61
PEL-B8	5,91	-0,17	-0,14	3,44	-3,13
PEL-B9	-8,30	-0,16	0,77	-5,48	4,87
PEL-B10	3,51	-0,13	0,08	1,99	-1,93
PEL-B11	2,28	-0,17	-0,03	1,42	-1,21
PEL-B12	-11,42	-0,15	0,00	-5,95	6,09

Observando a Figura V.29, que mostra uma comparação entre valores experimentais e calculados para a vazão no topo do IPS, verifica-se uma ligeira diminuição do espalhamento dos dados. Uma comparação mais minuciosa pode ser feita observando os valores da vazão de topo nas Tabelas V.8 e V.11.

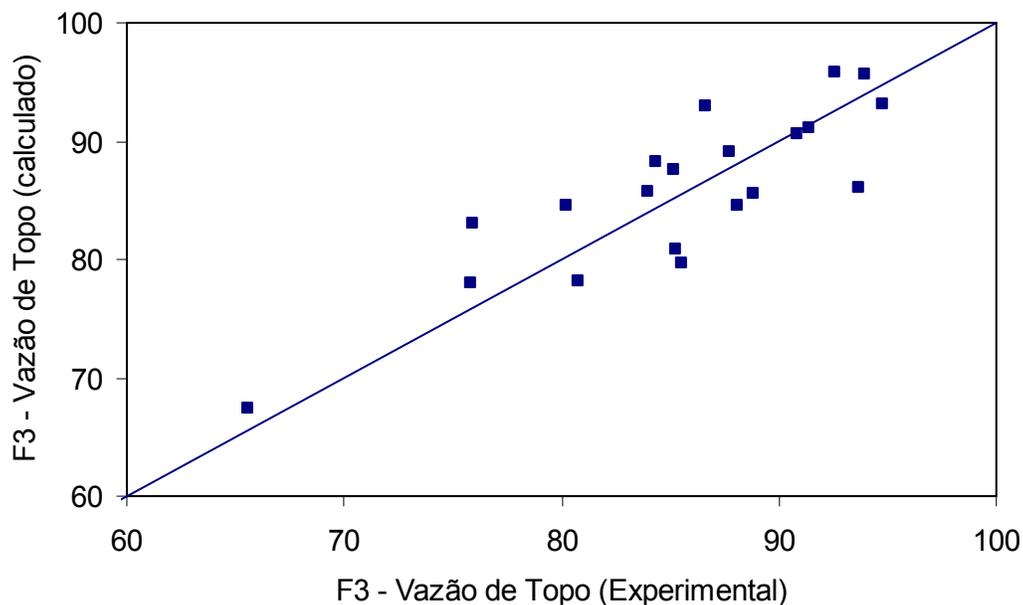


Figura V.29. Vazão de topo do IPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados).

Caso 2.

A Figura V.30 mostra uma comparação entre valores experimentais e calculados para a composição de etileno no topo do IPS, não apresentando um ganho significativo em relação a outras simulações (Figuras V.10 e V.21).

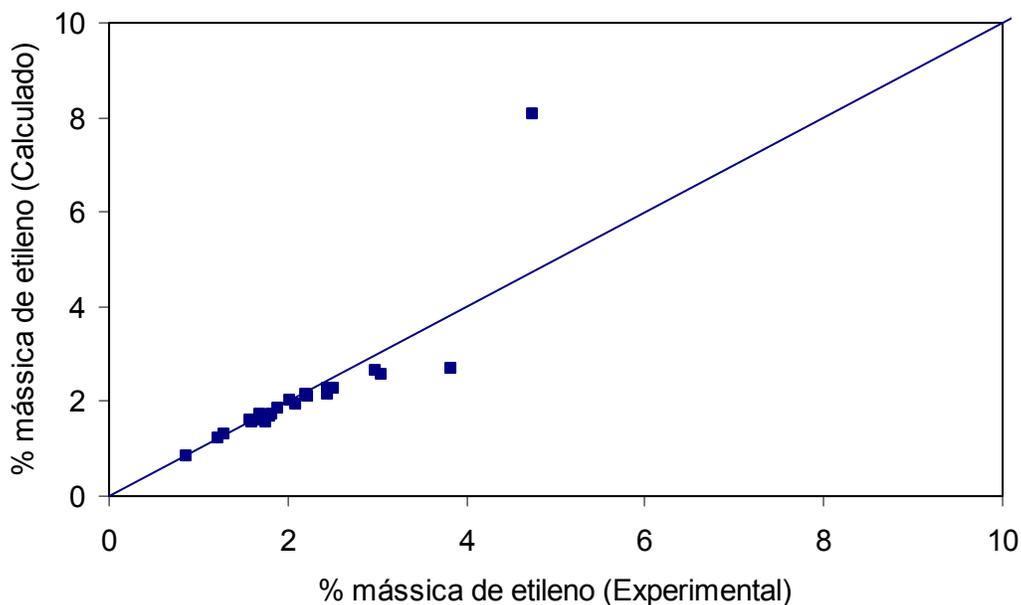


Figura V.30. Composição de etileno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.

As Figuras V.31 e V.32 mostram uma boa concordância entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo PC-SAFT para as composições de 1-buteno e ciclohexano no topo do IPS. Contudo, não há uma melhora significativa nos resultados quando se compara as Figuras V.31 e V.32 e as Figuras V.21 e V.22, respectivamente. Essa comparação pode ser feita de forma mais precisa comparando os desvios de 1-buteno e de ciclohexano nas Tabelas V.8 e V.11.

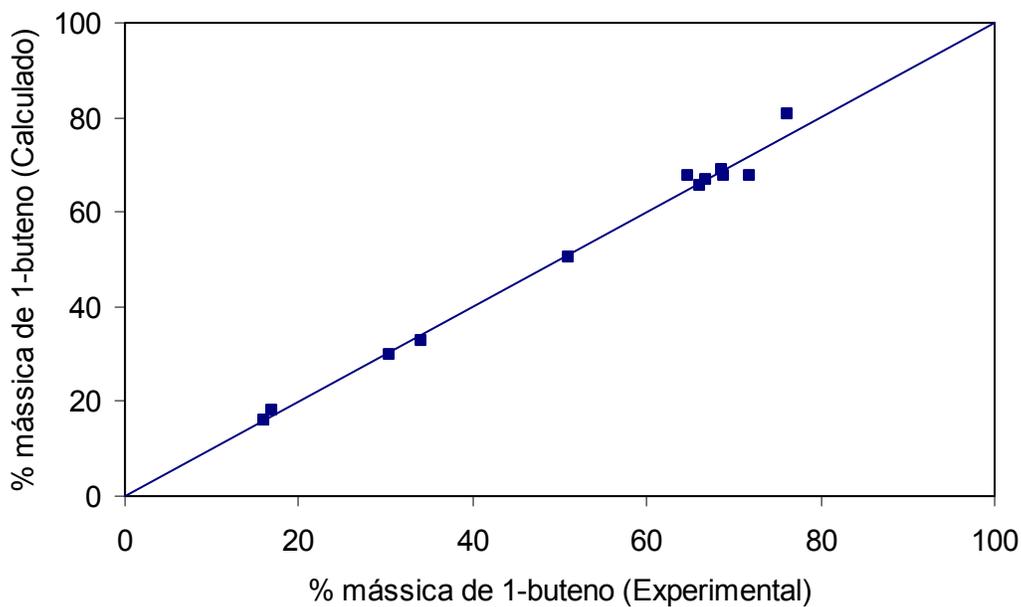


Figura V.31. Composição de 1-buteno no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.

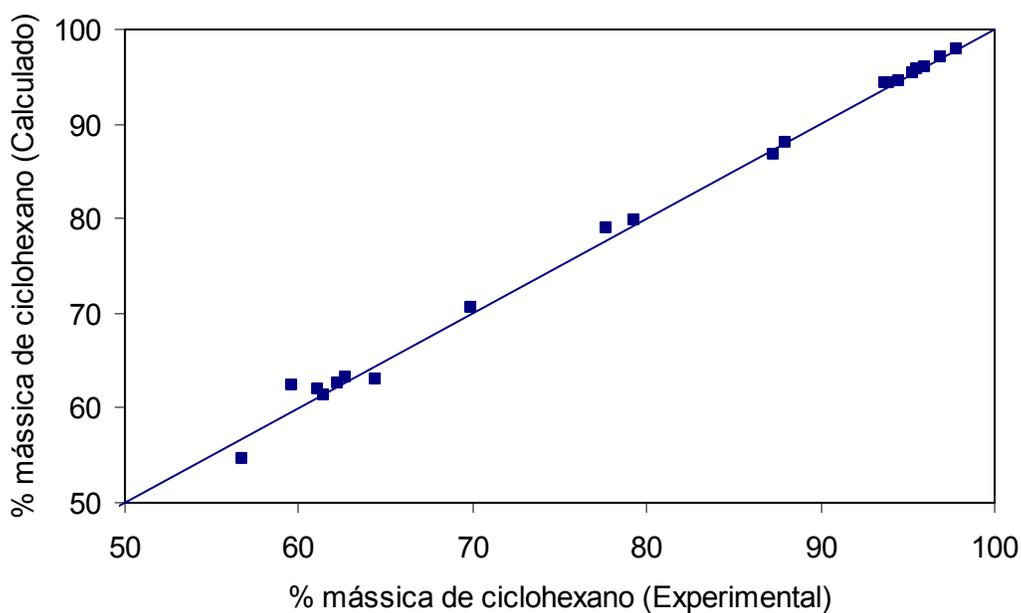


Figura V.32. Composição de ciclohexano no topo do IPS. Composição medida e calculada. Caso 2.

Tabela V.11. Topo do IPS-PEL. Vazão e composição mássica – Simulação Caso 2

Resina	F3	% eteno	% 1-buteno	% ciclohexano	% PEL
[-]	Desvio Relativo (%)	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
PEL-A1	-2,66	0,14	-	-0,14	0,00
PEL-A2	2,53	0,06	-	-0,06	0,00
PEL-A3	2,88	0,06	-	-0,06	0,00
PEL-A4	-5,71	0,25	-	-0,25	0,00
PEL-A5	-1,97	0,17	-	-0,17	0,00
PEL-A6	1,48	0,02	-	-0,02	0,00
PEL-A7	0,28	0,03	-	-0,03	0,00
PEL-A8	5,32	-0,02	-	0,02	0,00
PEL-B1	3,19	0,01	-0,57	0,56	0,00
PEL-B2	-2,15	0,10	0,09	-0,19	0,00
PEL-B3	-7,07	0,20	0,88	-1,08	0,00
PEL-B4	-1,23	0,08	-0,06	-0,02	0,00
PEL-B5	0,30	0,07	0,00	-0,07	0,00
PEL-B6	-3,61	0,14	0,25	-0,39	0,00
PEL-B7	-1,60	0,09	0,03	-0,12	0,00
PEL-B8	-4,09	0,19	0,31	-0,51	0,00
PEL-B9	3,94	0,01	-0,88	0,88	0,00
PEL-B10	-2,15	0,11	0,13	-0,24	0,00
PEL-B11	-1,44	0,14	0,09	-0,23	0,00
PEL-B12	6,37	-0,01	-0,18	0,19	0,00

## V.5. Modelagem e Simulação do Diagrama de Fases para o Reator de PEBD

### V.5.1. Introdução

Como descrito nas seções II.5 e II.6, o reator de PEBD pode operar tanto com uma única fase reacional como com duas fases reacionais, a depender das características das resinas que se deseja obter.

Como matéria-prima para a produção dessas resinas é utilizado etileno como reagente (com pequenas quantidades de etano, propeno e propano), na presença de um iniciador. Aqui, o próprio etileno funciona como solvente no sistema.

A Tabela V.12 apresenta as características das resinas estudadas e os parâmetros de componente puro para as equações de estado SAFT e PC-SAFT. Estes valores foram obtidos com base na Tabela V.1.

Tabela V.1. Listagem de resinas PEBD e parâmetros de componente puro para os modelos SAFT e PC-SAFT

Resina	Polidispersã o	SAFT <sup>1</sup>			PC-SAFT		
		m	d <sup>00</sup>	u <sup>0</sup> /k	m	σ	ε/k
[-]	[-]	[-]	[Å <sup>3</sup> ]	[K]	[-]	[Å]	[K]
PEBD-1	14,5	17071,60	12	216,15	8810,5	4,0217	249,5
PEBD-2	11,4	15043,39	12	216,15	7763,76	4,0217	249,5
PEBD-3	7,8	9223,76	12	216,15	4760,3	4,0217	249,5
PEBD-4	7,6	8459,36	12	216,15	4365,8	4,0217	249,5
PEBD-5	17,0	17326,40	12	216,15	8942	4,0217	249,5
PEBD-6	11,4	16409,12	12	216,15	8468,6	4,0217	249,5
PEBD-7	19,9	12057,14	12	216,15	6222,58	4,0217	249,5
PEBD-8	25,8	21724,25	12	216,15	11211,7	4,0217	249,5

1. Huang e Radosz, Ind. Eng. Chem. Res., v. 29, p. 2284, (1990);

Será apresentada adiante a modelagem das curvas de equilíbrio de fases do reator de PEBD. Será feita a modelagem do equilíbrio de fases a alta pressão (equilíbrio líquido-líquido) para o sistema PEBD/etileno, principais constituintes do sistema. Inicialmente a modelagem será feita utilizando o parâmetro de interação binária kij entre o PEBD e o etileno encontrado na literatura, sendo posteriormente feita a re-estimação do kij utilizando dados industriais.

A título de ilustração, será apresentada uma comparação entre o desempenho da equação de estado SAFT e PC-SAFT na modelagem utilizando os kij encontrados na literatura.

### V.5.2. Considerações Gerais Sobre a Obtenção de Dados Experimentais

Por se tratar de um sistema operando em condições críticas (elevadas temperatura e pressão), torna-se inviável a coleta de dados experimentais diretamente do processo. Além disso, por se tratar de um meio reacional, a composição do sistema em equilíbrio pode mudar a cada instante, a depender das condições operacionais. Ou seja, para diferentes conversões, haverá diferentes sistemas em equilíbrio.

Nessas condições, a alternativa encontrada para descrever o equilíbrio de fases no reator, ou seja validar o modelo, foi utilizar dados de equilíbrio fornecidos pelo licenciador

da tecnologia utilizada no processo. Neste estudo foi analisado apenas o equilíbrio termodinâmico, não sendo considerado o equilíbrio químico.

Os dados experimentais disponíveis são pontos de curvas *P versus T* para diferentes concentrações do sistema. O sistema em questão é constituído por PEBD/etileno e possui dados de composição mássica de PEBD a 5, 10, 15 e 20%, para condições de temperatura e pressão que abrangem toda a região operacional no reator.

### *V.5.3. Simulação e Validação do Equilíbrio de Fases para o Reator de PEBD*

#### V.5.3.1. Introdução

Para a simulação do equilíbrio de fases no reator de PEBD foi utilizada a equação PC-SAFT apresentada na seção IV.5. Neste caso, a equação de estado é incorporada às equações de equilíbrio, como mostrado na seção IV.2. Aqui, a equação PC-SAFT é utilizada para descrever o equilíbrio de fases representado pelas curvas de pontos de turvamento (*cloud points*).

De forma semelhante às simulações anteriores, foi feita uma simulação utilizando parâmetros de interação encontrados na literatura, e outra utilizando os parâmetros re-estimados. Assim como no programa desenvolvido para o cálculo de separação de fases (*flash*), a informação das quantidades e tipos de fases formadas é imposta ao programa para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido.

#### V.5.3.2. Simulação do Reator sem a Estimativa do Parâmetro $k_{ij}$

Nesta seção, os dados gerados pelo simulador serão confrontados com os dados experimentais, sem que haja a re-estimativa dos parâmetros de interação binária. Assim, os parâmetros de interação utilizados nessa simulação serão os encontrados na literatura. Os parâmetros de interação disponíveis na literatura para este sistema estão apresentados na Tabela V.13.

Tabela V.13. Parâmetros de interação encontrados na literatura (Gross e Sadowski 2002a).

	SAFT	PC-SAFT
	Etileno	
PEBD	0,0544	0,039

A Figura V.33 mostra os resultados obtidos utilizando valores de  $k_{ij}$  da literatura. Esta figura mostra que ambos os modelos SAFT e PC-SAFT foram capazes de descrever a tendência das curvas de equilíbrio de fases para toda a faixa de pressão, temperatura e composição analisada. É possível se verificar também o melhor desempenho de ambos os modelos em descrever os dados para uma menor composição mássica de polímero (5 e 10% em massa). Isso, possivelmente, se deve ao fato do sistema com menor quantidade de polímero na sua composição ser relativamente menos complexo (por possuir menos macromoléculas) do que sistemas com maior quantidade de polímero.

Observando ainda a Figura V.33 é possível se verificar o desempenho superior da equação de estado PC-SAFT em relação à equação SAFT, para toda a faixa de pressão, temperatura e composição analisada, o que ratifica a escolha da primeira para modelar os sistemas estudados neste trabalho. O melhor desempenho do modelo PC-SAFT fica mais evidenciado na sua capacidade de representar melhor as tendências do diagrama.

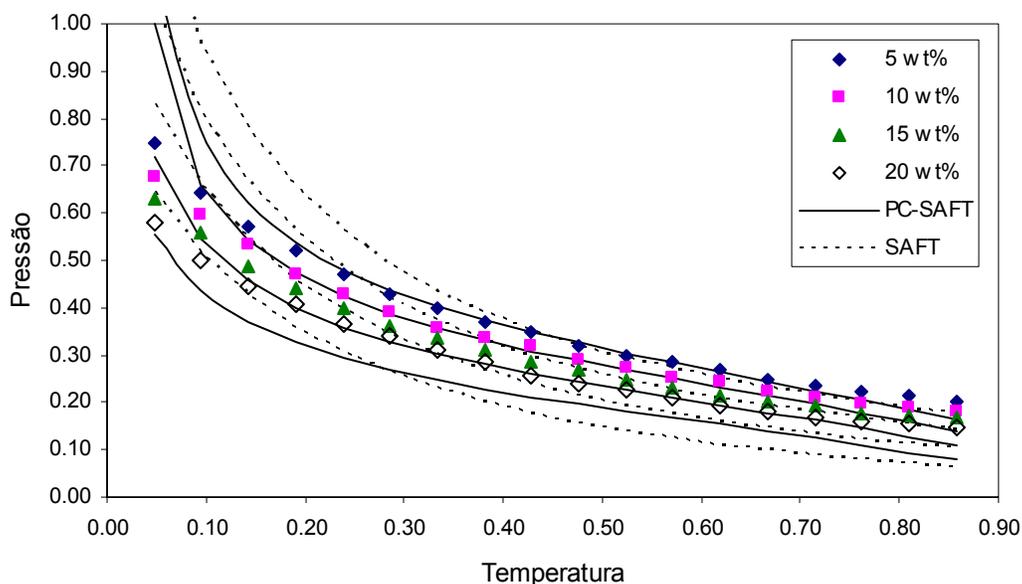


Figura V.33. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1.

Curvas para diferentes composições mássicas de polímero: 5, 10, 15 e 20%.

Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura

(SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

A Tabela IV.14 comprova o melhor desempenho da equação de estado PC-SAFT, em relação à equação SAFT, em modelar o equilíbrio de sistemas poliméricos à alta pressão.

Comparando-se os valores dos absolutos do desvio relativo médio da modelagem SAFT e PC-SAFT, utilizando parâmetro  $k_{ij}$  disponível na literatura, é possível se evidenciar valores significativamente menores do modelo PC-SAFT em relação ao primeiro.

Tabela V.14. Comparação do AAD para o Reator PEBD. Modelagem SAFT e PC-SAFT utilizando  $k_{ij}$  encontrado na literatura. (Gross e Sadowski 2002a)

Resina	SAFT ( $k_{ij} = 0,0544$ )					PC-SAFT ( $k_{ij} = 0,039$ )				
	Composição mássica					Composição mássica				
	5%	10%	15%	20%	Erro Médio	5%	10%	15%	20%	Erro Médio
PEBD-1	6,54	5,59	5,45	7,38	6,24	2,97	2,54	3,30	5,51	3,58
PEBD-2	6,43	5,56	5,47	7,42	6,22	3,94	2,54	3,41	5,61	3,88
PEBD-3	6,00	5,44	5,62	7,64	6,17	2,93	2,91	3,97	6,14	3,99
PEBD-4	5,95	5,41	5,65	7,69	6,17	4,03	3,02	4,10	6,27	4,36
PEBD-5	6,55	5,59	5,45	7,38	6,24	3,16	2,54	3,29	5,50	3,62
PEBD-6	6,51	5,58	5,46	7,40	6,23	3,63	2,53	3,34	5,54	3,76
PEBD-7	6,51	5,58	5,46	7,40	6,23	2,43	2,62	3,63	5,82	3,63
PEBD-8	6,78	5,63	5,41	7,32	6,28	4,01	2,68	3,14	5,34	3,79

Outra forma interessante de se observar os resultados dessa simulação é através do módulo do erro relativo médio de cada curva de composição. A Tabela V.15 apresenta os erros relativos médios de cada curva de composição e o erro médio total para cada resina, para a simulação utilizando o valor do  $k_{ij}$  encontrado na literatura. Nesta tabela podem-se observar ainda os erros relativos médios das simulações feitas com os valores de  $k_{ij}$  re-estimados, como será mostrado na seção seguinte.

O valor absoluto do desvio relativo médio (AAD) é definido de acordo com a Eq. V.4, onde  $n$  é o número de pontos,  $P_i^{exp}$  e  $P_i^{calc}$  são os valores de pressão experimental e calculado pelo modelo, respectivamente.

$$AAD = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P^{\text{exp}} - P^{\text{calc}}}{P^{\text{exp}}} \right| \quad \text{V.4}$$

### V.5.3.3. Simulação do Reator com a Estimativa do Parâmetro $k_{ij}$

Para essa simulação o valor do parâmetro de interação binária foi estimado com base nas curvas de equilíbrio do sistema. Por se tratar de um sistema binário PEBD/etileno (o polímero está sendo considerado monodisperso), um único valor de  $k_{ij}$  será calculado.

A estimação do  $k_{ij}$  foi feita usando-se como critério a minimização da função objetivo definida pela Eq. V.5. Aqui foi estimado um único  $k_{ij}$  para as 8 resinas, simultaneamente. Maiores detalhes podem ser encontrados no Apêndice G.

$$FO = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}}{P_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad \text{V.5}$$

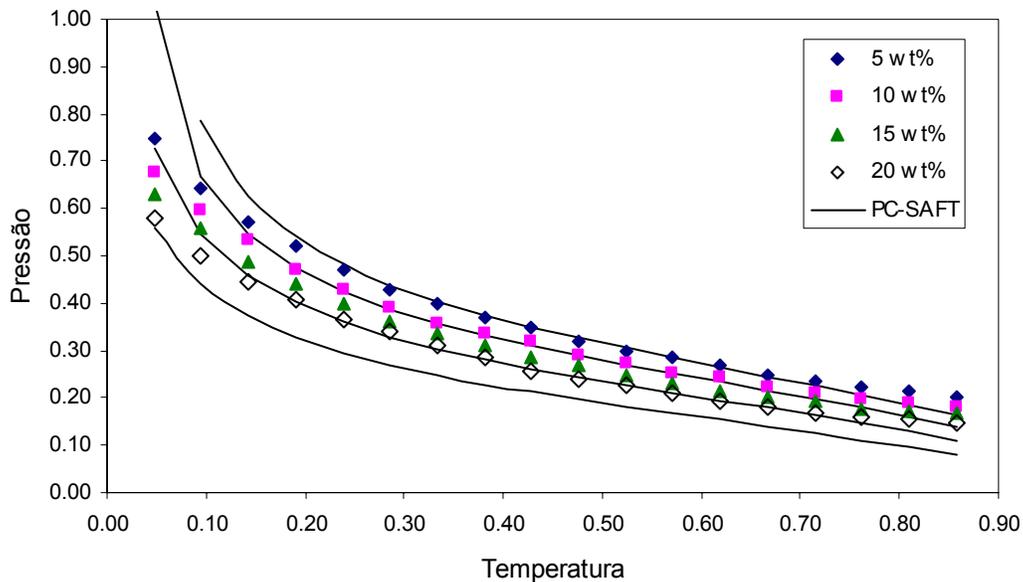


Figura V.34. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1.

Curvas para diferentes composições mássicas de polímero: 5, 10, 15 e 20%.

Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

Ainda observando as Figuras V.33 e V.34 pode-se verificar que o modelo teve um maior afastamento entre o valor calculado e o experimental na região de baixa temperatura, baixa composição e alta pressão. Fica evidenciado também, em ambas as figuras, a capacidade do modelo em descrever o comportamento UCST do sistema PEBD/etileno.

A Tabela V.15 apresenta os AAD para as resinas PEBD-1 a PEBD-8 para as quatro composições. Como pode ser observado, há uma pequena redução do erro médio nos resultados obtidos utilizando-se o  $k_{ij}$  estimado. Cada coluna apresenta o valor absoluto do erro relativo médio de cada resina, a cada composição, além de mostrar os erros médios, que são dados pela média entre os valores absolutos dos erros médios a cada composição.

Para facilitar a comparação entre os resultados, os resultados da modelagem PC-SAFT apresentados na Tabela V.14 serão repetidos na Tabela V.15.

Tabela V.15. Comparação do AAD para o Reator PEBD:  $k_{ij}$  da literatura e  $k_{ij}$  estimado

Resina	kij da literatura (kij = 0,039 )					kij estimado (kij = 0,03903 )				
	Composição mássica					Composição mássica				
	5%	10%	15%	20%	Erro Médio	5%	10%	15%	20%	Erro Médio
PEBD-1	2,97	2,54	3,30	5,51	3,58	2,45	2,65	3,23	5,39	3,43
PEBD-2	3,94	2,54	3,41	5,61	3,88	3,23	2,61	3,34	5,49	3,67
PEBD-3	2,93	2,91	3,97	6,14	3,99	3,13	2,89	3,90	6,03	3,99
PEBD-4	4,03	3,02	4,10	6,27	4,36	3,42	2,98	3,06	5,22	3,67
PEBD-5	3,16	2,54	3,29	5,50	3,62	1,81	2,66	3,22	5,38	3,27
PEBD-6	3,63	2,53	3,34	5,54	3,76	3,12	2,63	3,26	5,42	3,61
PEBD-7	2,43	2,62	3,63	5,82	3,63	2,27	2,65	3,56	5,70	3,54
PEBD-8	4,01	2,68	3,14	5,34	3,79	3,42	2,98	3,06	5,22	3,67

Os diagramas de fases das resinas PEBD1-PEBD8, modelados com a equação de estado PC-SAFT utilizando o  $k_{ij}$  encontrado na literatura e o re-estimado neste trabalho, estão apresentados no Apêndice A.

## **V.6. Modelagem e Simulação do Separador de Baixa Pressão (LPS) na Planta de PEBD**

### *V.6.1. Introdução*

O LPS (Separador de Baixa Pressão) é o último estágio de separação entre o polímero e o solvente, antes do polímero ser enviado para a extrusora. Maiores detalhes a respeito desta etapa do processo de PEBD estão descritos nas seções II.5 e II.6.

Para a validação do LPS da planta de PEBD foram utilizadas as mesmas resinas anteriormente aplicadas na validação do reator de PEBD (Tabela V.12).

### *V.6.2. Considerações Gerais Sobre a Obtenção de Dados Experimentais*

A obtenção de dados experimentais para a validação do modelo do LPS da planta de PEBD foi feita de forma similar à discutida na sub-seção V.4.2. Também foram aplicados, para este processo, balanços de massa e energia como forma de geração de dados experimentais.

A Figura V.35 mostra de forma simplificada o fluxograma do processo real. Neste processo será estudado o vaso sepador LPS, delimitado pelas correntes F12, F15 e F16. Os quadrados tracejados representam a seção de compressão primária e secundária. A corrente F9, constituída por etileno, e pequenas quantidades de propeno e propano alimenta o reator cuja corrente de descarga (F11), constituída por etileno, polímero, pequenas quantidade de etano (formado na reação), propeno e propano, é enviada para o vaso separador HPS (*High Pressure Separator*, separador de alta pressão). A corrente de fundo do HPS (F12) é enviada para o vaso separador LPS (*Low Pressure Separator*, separador de baixa pressão). O topo (F16) do LPS retorna para o processo e o fundo (F15), composto basicamente por polímero puro, é enviado para a extrusão.

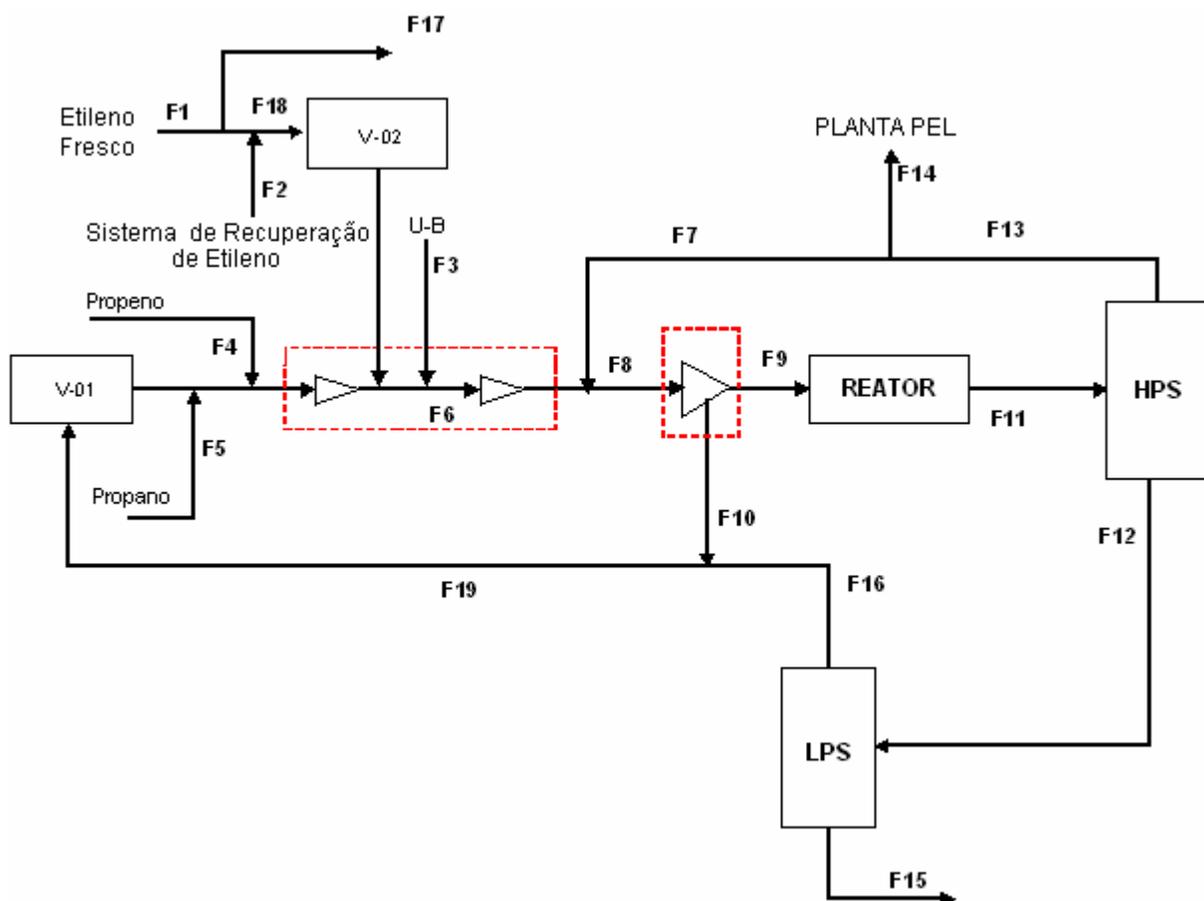


Figura V.35. Diagrama simplificado do processo real. Planta PEBD.

Para validar o modelo desenvolvido são necessários os seguintes dados experimentais:  $F_{12}$ ,  $T$ ,  $P$  e  $z$  (variáveis de entrada);  $F_{16}$ ,  $y$ ,  $F_{15}$  e  $x$  (variáveis de saída); onde  $z$ ,  $y$ ,  $x$  são composições mássicas das vazões de alimentação, de topo e fundo, respectivamente;  $F_{12}$ ,  $F_{16}$ ,  $F_{15}$  são vazões mássicas de alimentação, de topo e fundo, respectivamente,  $T$  e  $P$  são a temperatura e a pressão de operação, respectivamente.

Como hipótese básica para o levantamento dos dados experimentais foi considerado que todo polímero que alimenta ( $F_{12}$ ) o LPS sai pelo fundo ( $F_{15}$ ) e que todos os leves (etileno, etano, propeno e propano) saem pelo topo ( $F_{16}$ ), isto é, as composições mássicas de polímero no topo e de leves no fundo do LPS são iguais a zero.

No Apêndice D são apresentados em maiores detalhes os procedimentos de coleta e tratamento utilizados na validação e simulação.

### V.6.3. Simulação e Validação do Modelo para o Separador de Baixa Pressão (LPS) da Planta de PEBD

#### V.6.3.1. Introdução

Para a simulação do Separador de Baixa Pressão da planta de PEBD foi utilizada a equação PC-SAFT apresentada na seção IV.5. A equação de estado é incorporada na descrição do equilíbrio de fases através do coeficiente de fugacidade, estando este contido no balanço do vaso separador (*flash*), como mostrado na sub-seção IV.2.

De forma semelhante àquela realizada anteriormente, são apresentados a seguir resultados com e sem a estimação dos parâmetros  $k_{ij}$ .

#### V.6.3.2. Simulação do LPS da Planta de PEBD sem a Estimativa do Parâmetro $k_{ij}$

Os valores de interação binária encontrados na literatura e utilizados para as simulações nesta seção estão apresentados na Tabela V.16.

Tabela V.16. Parâmetros de interação encontrados na literatura.

	Etileno	Etano	Propeno	Propano	PEBD
Etileno	0	-	-0,001	-	0,039
Etano	-	0	-	-	0,0325
Propeno <sup>1</sup>	-0,001	-	0	-	0,0257
Propano	-	-	-	0	0,02
PEBD <sup>2</sup>	0,039	0,0325	0,0257	0,02	0

<sup>1</sup>Gross e Sadowski (2001); <sup>2</sup>Gross et al. (2003).

Assim como não foram encontrados valores de interação binária entre o 1-octeno e os demais componentes dos sistemas termodinâmicos formados no processo PEL, não foram encontrados alguns parâmetros de interação binária para alguns dos componentes que estão presentes no LPS da planta PEBD. Também neste caso, para que fosse possível se realizar as simulações, este valor foi assumido como 0 (zero), sendo este mesmo valor utilizado como estimativa inicial no processo de validação do modelo.

As Figuras V.36 e V.37 mostram uma comparação entre o valor experimental e o valor calculado pelo modelo PC-SAFT para as vazões de fundo e topo do LPS da planta PEBD, respectivamente. Em ambos os casos pode-se verificar uma concordância muito boa entre os dados experimentais e os calculados.

Observando também as Tabelas V.17 e V.18, pode-se verificar que os desvios entre os dados experimentais e os calculados, para as composições de fundo e topo são bastante pequenos. Aqui há mais uma vez uma boa concordância entre os dados experimentais e os dados calculados.

O fato deste equipamento operar a pressões bastante baixas (menor que a pressão atmosférica) torna a modelagem do sistema um pouco mais simples que nos demais sistemas, uma vez que outros modelos de equação de estado são capazes de descrevê-lo. Certamente esta maior simplicidade colaborou para uma melhor representação do sistema pelo modelo PC-SAFT.

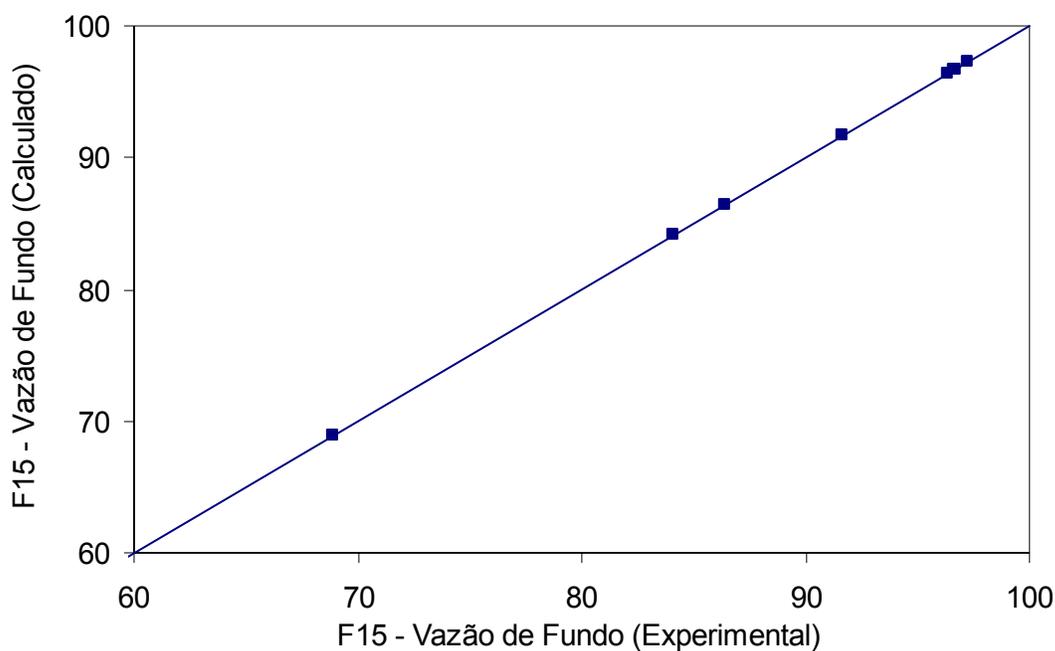


Figura V.36. Vazão de fundo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.16).

Tabela V.17. Fundo do LPS-PEBD-PEL. Vazão e composição mássica.

Resina	F15	% etileno	% etano	% propeno	% propano	% PEBD
[-]	Desvio Relativo (%)	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
PEBD-1	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-2	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-3	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-4	-0,03	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,03
PEBD-5	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,03
PEBD-6	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-7	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-8	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02

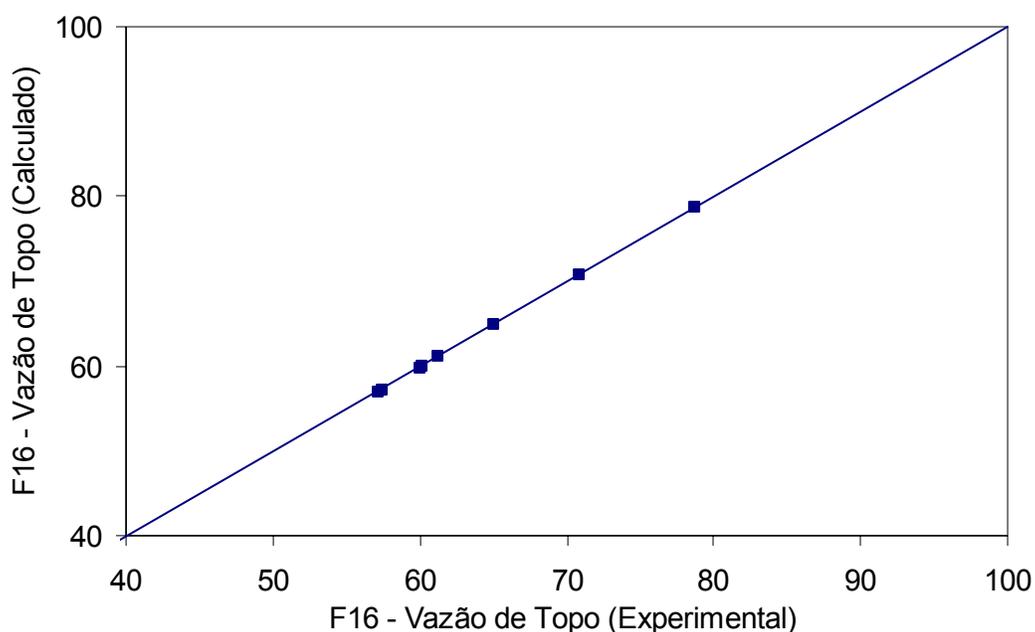


Figura V.37. Vazão de topo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de interação utilizados foram encontrados na literatura (Tabela V.16).

Tabela V.18. Desvios nas Propriedades de topo do LPS-PEBD-PEL.

Resina	F16	% etileno	% etano	% propeno	% propano	% PEBD
[-]	Desvio Relativo (%)	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
PEBD-1	0,10	-0,03	0,01	0,01	0,00	0,00
PEBD-2	0,08	0,00	0,01	-0,02	0,00	0,00
PEBD-3	0,10	-0,02	-0,01	0,01	0,02	0,00
PEBD-4	0,12	0,00	-0,02	0,01	0,01	0,00
PEBD-5	0,08	0,00	-0,02	0,01	0,01	0,00
PEBD-6	0,09	-0,02	0,02	-0,01	0,02	0,00
PEBD-7	0,07	-0,01	0,01	-0,02	0,02	0,00
PEBD-8	0,05	0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,00

Todos os gráficos com as simulações feitas no LPS encontram-se no Apêndice B.

### V.6.3.3. Simulação do LPS da Planta de PEBD com a Estimativa do Parâmetro $k_{ij}$

Os dados experimentais encontrados a partir dos balanços de massa e energia no processo PEBD (ver Apêndice C) foram utilizados para a estimação dos parâmetros de interação binária  $k_{ij}$ . Feito o processo de validação, não foram encontrados valores para os parâmetros de interação binária que diferissem daqueles da literatura.

Assim, pode-se considerar que os parâmetros de interação binária encontrados na literatura são adequados para modelar o separador de baixa pressão da planta PEBD.

## V.7. Simulações no IPS

### V.7.1. Introdução

Continuando a investigação do comportamento dos processos, escolheu-se o IPS para se fazer uma série de simulações. A análise em questão visa observar o comportamento das variáveis de saída, decorrente de um conjunto de variações nas variáveis de entrada. Como variáveis de entrada foram escolhidas a temperatura  $T$  e a pressão  $P$  de operação, mantendo-se, em todas as análises, a vazão  $F_2$  e a composição  $z$  de alimentação constantes. Como variáveis de saída têm-se as vazões e composições de topo e fundo do IPS. Para essas simulações foi escolhida a resina PEL-D3.

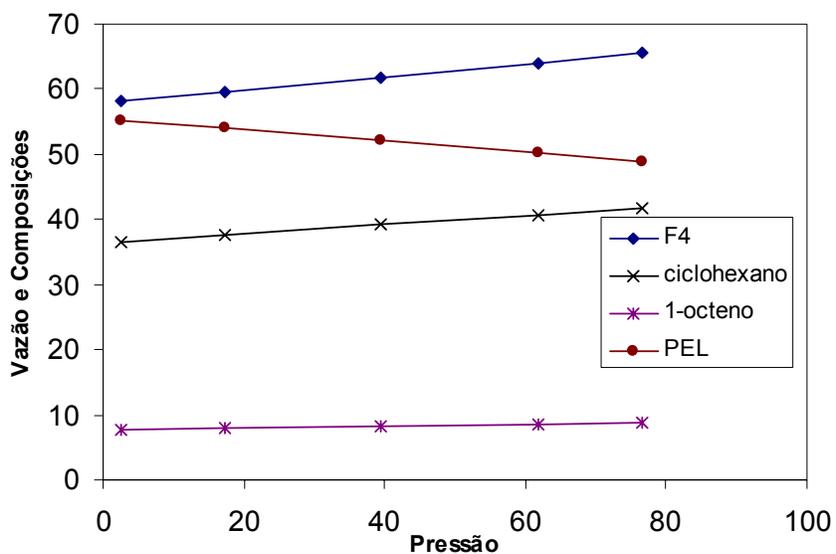
Foram feitas três simulações: 1) Todas as variáveis foram mantidas constantes, sendo variada apenas a pressão na faixa [-5%, -3%, 0%, +3%, +5%]. Aqui, o valor 0%

representa o valor da variável no seu estado inicial, que é a condição de operação do equipamento. Já os valores +3% e +5% representam a operação com o valor da variável 3 e 5% acima da sua condição de operação, enquanto que -3% e -5% representam valores abaixo da sua condição de operação; 2) Todas as variáveis foram mantidas constantes, sendo variada apenas a temperatura na faixa [-5%, -3%, 0%, +3%, +5%], de forma semelhante ao descrito no item 1; 3) Esta simulação foi feita variando-se ambas as variáveis (temperatura e pressão) ao mesmo tempo. Neste último caso, a temperatura e pressão foram variadas baseado num planejamento fatorial com valor central (Bruns *et al.*, 2002).

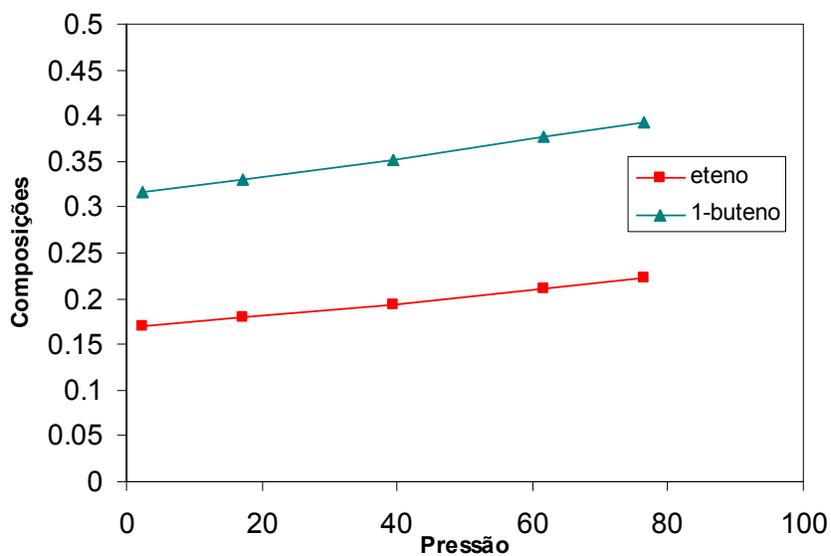
### V.7.2. *Variação da Pressão*

As Figuras V.38 e V.39 mostram o comportamento das vazões de fundo e topo, bem com das composições de topo e fundo, para variações na pressão de operação do IPS. Para estas simulações, mantiveram-se constantes a temperatura de operação e a vazão e a composição de alimentação nos valores especificados para operação normal do separador. O procedimento de variação da pressão foi feito como mostrado anteriormente na subseção V.7.1.

Os dados estão apresentados em dois gráficos (a, b) para melhor visualização da variação de algumas composições, uma vez que as composições de etileno, 1-buteno (Figura V.38a) e vazão de fundo (F4), composição de ciclohexano, 1-octeno e PEL (Figura V.38b) possuem escalas bastantes distintas. Utilizando o mesmo princípio, as Figuras V.39a, b e V.41a, b foram construídas.



(a)

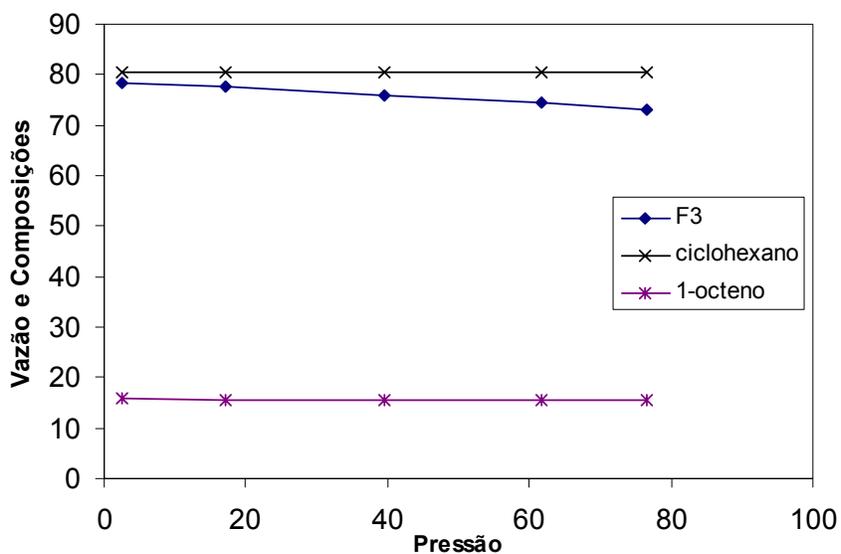


(b)

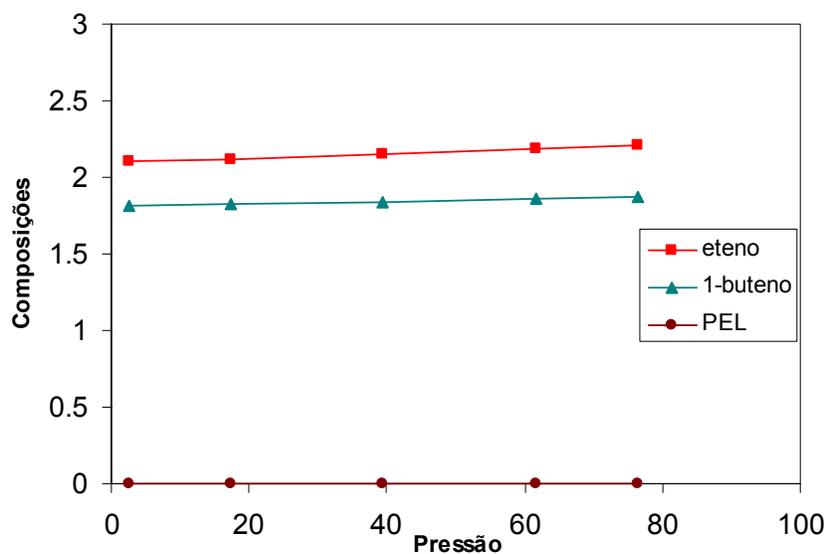
Figura V.38. Curvas do efeito da variação da pressão na corrente de fundo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano, 1-octeno e PEL. b) Composição de eteno e 1-buteno.

Pode-se considerar que qualitativamente o modelo descreve o comportamento das variáveis de fundo e topo do IPS.

O modelo prevê um aumento na vazão mássica do fundo e uma diminuição no topo, enquanto que poucas alterações nas composições das fases são verificadas. Das composições, as mais influenciadas pela variação de pressão foram a composição de polímero e a composição de ciclohexano no fundo do separador. A diminuição da composição de polímero no fundo do separador não significa que há diminuição da quantidade de polímero (já que o polímero não sai no topo do separador). Isso significa que a maior quantidade das outras espécies (etileno, 1-buteno, ciclohexano e 1-octeno), faz com que a quantidade relativa de polímero diminua.



(a)



(b)

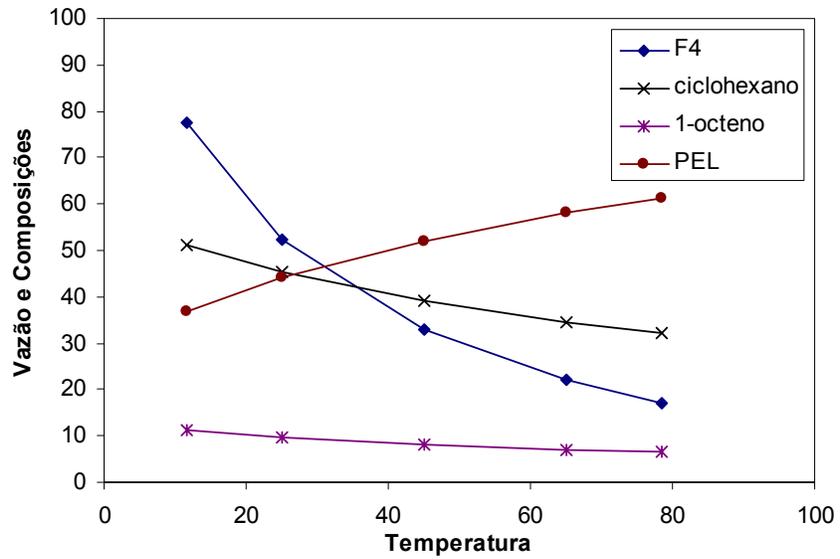
Figura V.39. Curvas do efeito da variação da pressão na correte de topo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano e 1-octeno. b) Composição de eteno e 1-buteno e PEL.

### V.7.3. Variação da Temperatura

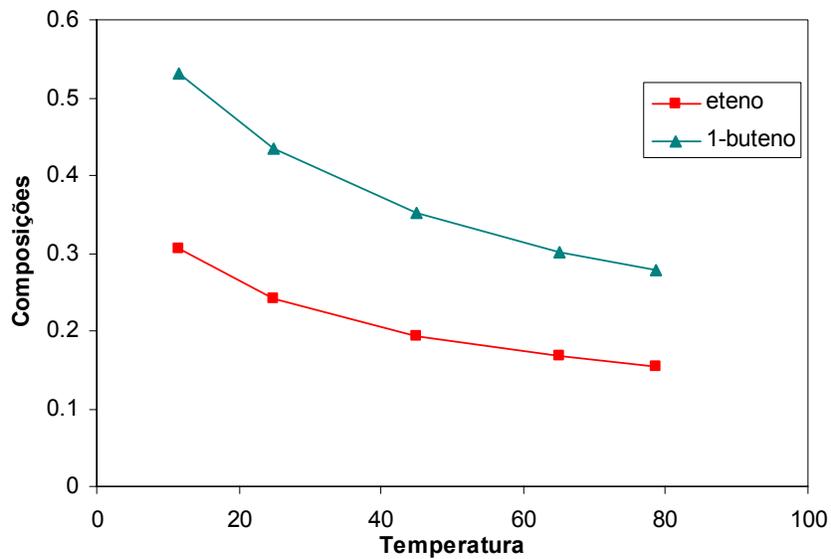
As Figuras V.40 e V.41 mostram o comportamento das vazões de fundo e topo, bem com das composições de fundo e topo, para variações na temperatura de operação do IPS,

mantendo-se constantes a pressão de operação, a vazão e a composição de alimentação nos valores especificados para operação normal do separador. O procedimento de variação da temperatura foi feito como mostrado anteriormente na sub-seção V.7.1.

O aumento na temperatura de operação do IPS provocaria uma maior vaporização dos leves, o que conseqüentemente diminuiria a vazão e a concentração de leves no fundo do separador. Dessa forma, como todo o polímero do IPS sai apenas pelo fundo, ele teria sua concentração aumentada. Estes comportamentos podem ser verificados na Figura IV.40, o que comprova um comportamento qualitativo consistente do modelo.



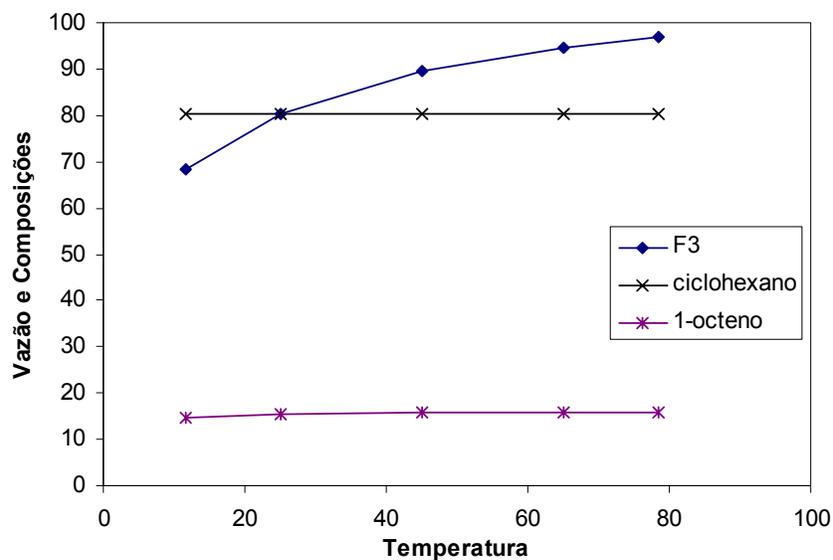
(a)



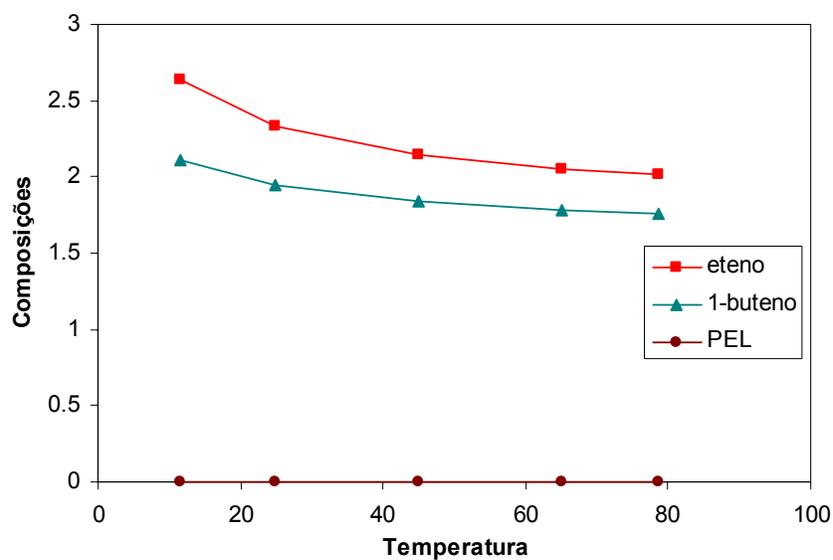
(b)

Figura V.40. Curvas do efeito da variação da temperatura na corrente de fundo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano, 1-octeno e PEL. b) Composição de eteno e 1-buteno.

Análises semelhantes a anterior podem ser feitas também para o topo do IPS.



(a)



(b)

Figura V.41. Curvas do efeito da variação da temperatura na correte de topo. a) vazão (dados normalizados), composição ciclohexano e 1-octeno. b) Composição de eteno e 1-buteno e PEL.

#### V.7.4. Planejamento Fatorial

Uma forma mais completa de se avaliar o comportamento do processo utilizando-se o simulador desenvolvido é a utilização da técnica de planejamento de experimentos. Para essa análise, foi escolhido o planejamento fatorial com valor central. A Tabela V.19 mostra como foram planejadas as simulações.

Tabela V.19. Planejamento fatorial de 2 níveis com ponto central

<b>T</b>	<b>P</b>
+1	+1
-1	+1
0	0
+1	-1
-1	-1

O valor 0 (zero) indica o uso do valor das variáveis de processo nas condições normais de operação. Os valores +1 e -1 indicam a operação num valor +5% e -5% do ponto de operação, respectivamente.

Como resultado para a análise, serão verificados os comportamentos das vazões e composições de topo e fundo do IPS.

As Figuras V.42 e V.43 representam o comportamento da vazão de fundo e topo do IPS, respectivamente, como resposta às variações na temperatura e pressão de operação da resina PEL-D3. A fim de organizar melhor a apresentação dos resultados, gráficos mostrando o efeito das variações de temperatura e pressão nas composições de fundo e topo do separador podem ser encontrados no Apêndice C.

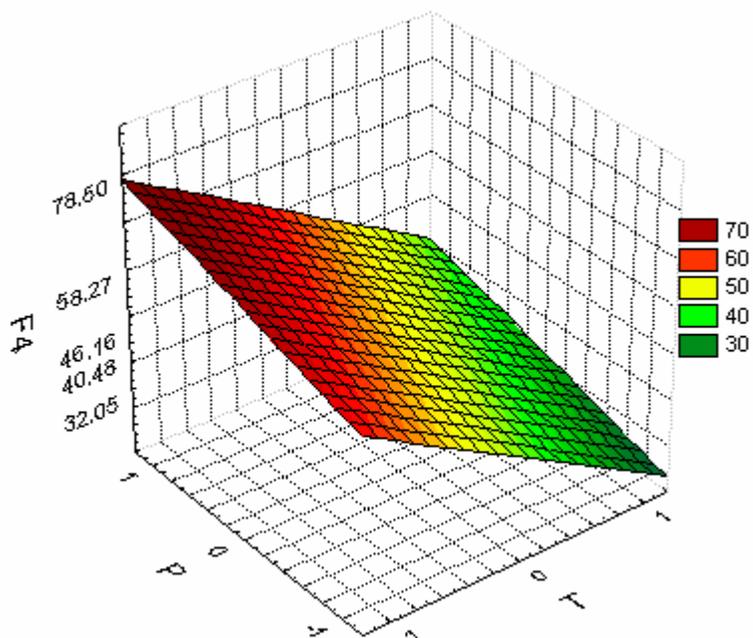


Figura V.42. Superfície do efeito da variação da temperatura e pressão na vazão de fundo (dados normalizados).

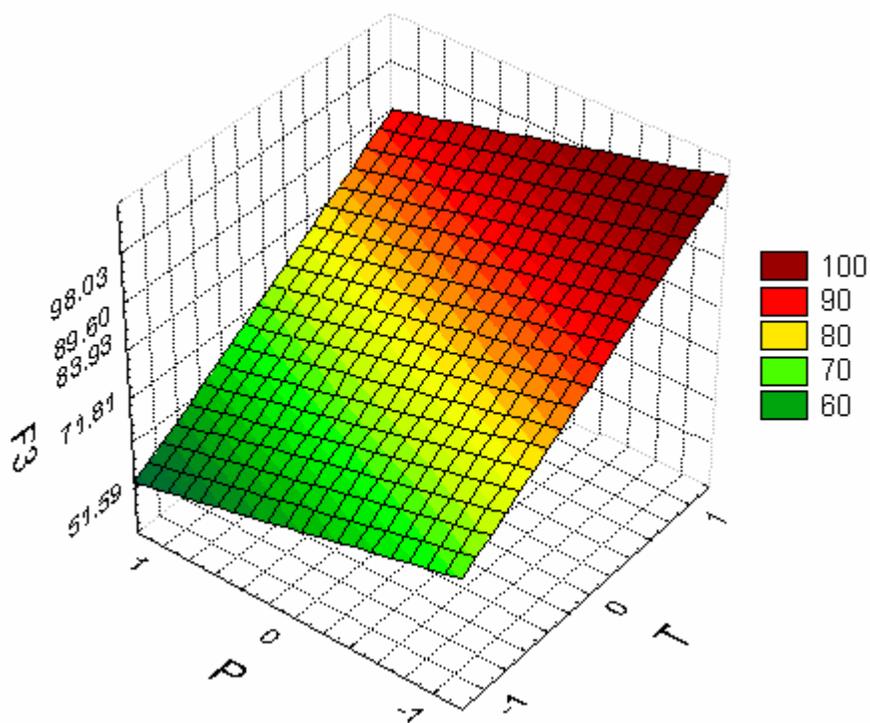


Figura V.43. Superfície do efeito da variação da temperatura e pressão na vazão de topo (dados normalizados).

## V.8. Efeito da Polidispersão

### V.8.1. Introdução

Uma vez que o polietileno produzido no processo de alta pressão é bastante polidisperso, é possível dizer que ele é constituído por um conjunto de moléculas de diferentes pesos moleculares. Neste caso, quanto mais larga for essa distribuição, maior será o erro na modelagem do equilíbrio de fases, se o polímero for considerado como constituído por um único peso molecular médio, seja ele o  $M_n$  ou o  $M_w$ . Isto acontece pois o comportamento de fases de sistemas poliméricos é fortemente influenciado pela polidispersão do polímero que constitui o sistema.

Uma alternativa que pode ser utilizada para corrigir esse comportamento é a utilização dos chamados pseudocomponentes. A utilização de pseudocomponentes consiste na aproximação da distribuição de peso molecular (DPM) a um histograma, ou seja, é a discretização da DPM, como ilustra a Figura V.44. Nela, cada barra do histograma corresponde a um determinado pseudocomponente. Dessa forma, o polímero será aproximado a um conjunto de moléculas com fração mássica e pesos moleculares conhecidos.

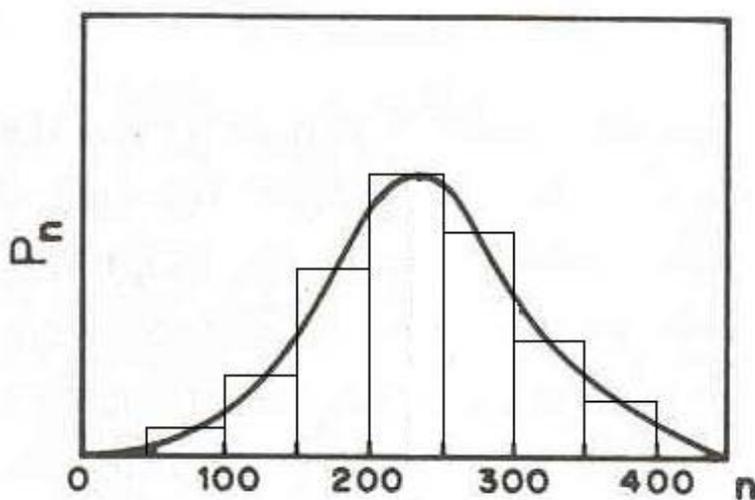


Figura V.44. A distribuição de peso molecular (DPM) pode ser representada por um histograma.

Embora esse tipo de prática possa melhorar os resultados do equilíbrio de fases, sua utilização torna o problema de equilíbrio mais complexo, uma vez que o sistema que era considerado binário (monômero+polímero) passa a ser considerado multicomponente (monômero+pseudocomponentes).

### V.8.2. Simulação

Foram feitas algumas simulações com dados da literatura. A Figura V.45 apresentam a modelagem de dados da literatura, considerando o polímero monodisperso e polidisperso, respectivamente. Dados a respeito da distribuição de peso molecular desse polímero podem ser encontrados de forma discretizada na Tabela V.20.

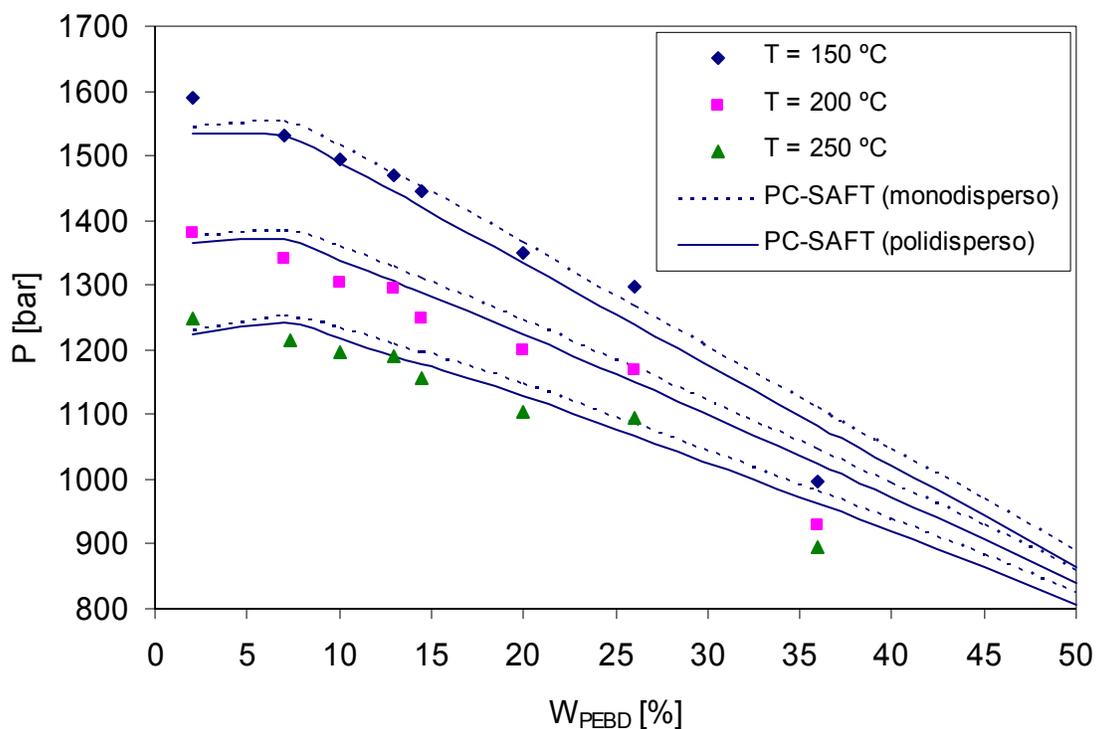


Figura V.45. Equilíbrio de fase a alta pressão de PEBD/etileno (PEBD:  $M_w=165$  kg/mol,  $M_w/M_n=8,56$ ) (Gross e Sadowski 2002a). Modelagem PC-SAFT ( $k_{ij}=0,039$ ). O PEBD foi modelado como monodisperso (AAD = 3,313%) e como polidisperso (Tabela V., AAD = 2,74%).

Para obtenção do resultado apresentado na Figura V.45 foi feita a modelagem de sistema PEBD/etileno, onde o PEBD foi considerado como constituído por moléculas com um peso molecular médio  $M_w$  (monodisperso) e como sendo representado por sua distribuição de pesos moleculares através do uso de pseudocomponentes (polidisperso). Quando considerado monodisperso, o sistema foi modelado como binário. Quando considerado polidisperso o sistema foi modelado como um sistema multicomponente, constituído por 7 componentes (6 pseudocomponentes + etileno). O parâmetro de interação binária  $k_{ij}$  utilizado na simulação foi o encontrado na literatura (Gross e Sadowski, 2002a).

Tabela V.20. PEBD representado por 6 pseudocomponentes.

Pseudocomponente j	mol wt $M_j$ [g/mol]	Fração Mássica do Pseudocomponente $w_{pj}$	Parâmetros de componente puro		
			$m_j$ [-]	$\sigma_i$ [Å]	$\epsilon/k_i$ [K]
1	2570	0,1136765	67,59	4,0217	249,5
2	76200	0,4774815	2004,06	4,0217	249,5
3	244000	0,317655	6417,20	4,0217	249,5
4	513000	0,0821108	13491,90	4,0217	249,5
5	899000	0,0087705	23643,70	4,0217	249,5
6	1450000	0,0003057	38135,00	4,0217	249,5

Observando-se a Figura V.45, e o erro médio encontrado em cada uma das modelagens (monodisperso e polidisperso), é possível se verificar uma pequena melhora nos resultados quando se utilizam pseudocomponentes para representar a distribuição de peso molecular.

A Tabela V.21 mostra os desvios relativos (Eq. V.1) para a modelagem PC-SAFT considerando o polímero como monodisperso e polidisperso.

Tabela V.21. Comparação do desvio relativo considerando o polímero monodisperso e polidisperso, na modelagem PC-SAFT.

	Monodisperso			Polidisperso		
	Temperatura [°C]			Temperatura [°C]		
Composição [%]	150	200	250	150	200	250
2	2,98	0,47	1,60	3,59	0,97	2,15
7	1,42	3,26	2,97	0,16	2,25	2,15
10	1,37	4,06	3,11	0,41	2,59	1,84
13	0,19	2,49	1,59	1,78	0,84	0,11
15	0,36	4,85	3,56	1,67	3,11	2,00
20	1,03	3,85	3,68	1,09	2,04	2,01
26	2,29	0,21	0,78	4,43	1,62	2,44
36	11,22	12,44	9,72	8,54	10,15	7,70

Visto a pouca melhora no resultado da molagem utilizando pseudocomponentes em realação à utilização de um único peso molecular médio, a escolha da melhor forma de representar o polímero deve ser feita através de uma análise custo-benefício, onde se deve avaliar o a dificuldade e custo para determinação e discretização da distribuição de peso molecular, o grau de precisão que se deseja do modelo, além da possibilidade de se descrever de forma mais completa a separação de diferentes faixas de peso molecular do polímero.

A definição da funcionalidade do modelo desenvolvido é fator determinante nesta decisão. Caso se deseje avaliar, por exemplo, a quantidade de oligômeros (ceras) que são gerados no processo ou fazer estudos de otimização nos vasos separadores (IPS e LPS), o uso da DPM discretizada no cálculo da separação de fases, é imprescindível.

## V.9. Comentários

Foram feitas a modelagem e simulação do equilíbrio de fases dos processos de PEL e PEBD.

As simulações feitas no IPS, variando temperatura e pressão, mostram que o modelo representa qualitativamente bem o separador. Os dados gerados nessas simulações podem ser utilizados para se realizar estudos prévios de otimização no IPS. É possível ainda, através do modelo, se prever a distribuição de peso molecular do polímero que sai pelo

topo e pelo fundo do separador. Para tanto, é necessário definir, na simulação, a composição de alimentação do separador em termos de pseudocomponentes, a partir da distribuição de peso molecular.

Resinas que possuem 1-octeno em sua composição apresentaram maiores desvios em relação aos valores calculados (vazão e composição) pelo modelo. Possivelmente esse afastamento se deve em grande parte à qualidade dos dados experimentais, que são de difícil análise, uma vez que o IPS não opera em estados estacionários bem definidos quando processa tais resinas.

O modelo PC-SAFT conseguiu descrever melhor as composições da fase vapor do que as da fase líquida para todas as simulações feitas no IPS, enquanto que na descrição das vazões das fases líquida e vapor ele apresenta desempenho semelhante.

Bons resultados na descrição do equilíbrio de fases do reator foram obtidos utilizando-se o parâmetro de interação binária encontrado na literatura. Contudo, resultados melhores foram encontrados após a re-estimativa de tal parâmetro.

O parâmetro de interação encontrado na modelagem de equilíbrio de fases no reator foi bastante próximo àquele encontrado na literatura, e apenas um ganho pouco significativo foi obtido no resultado da modelagem. Assim, caso não possa re-estimar o parâmetro  $k_{ij}$  (por exemplo, pela inexistência de dados experimentais para o sistema PEBD/etileno a alta pressão), a utilização do  $k_{ij}$  disponível na literatura é um bom valor para ser utilizado na simulação.

Para a modelagem do LPS da planta PEBD os parâmetros de interação binária encontrados na literatura foram adequados para a validação do modelo.

A análise qualitativa dos dados da simulação utilizando planejamento fatorial mostra que o modelo é capaz de prever novas condições de operação do processo. A análise desses resultados pode servir, entre outras coisas, para fazer a otimização do processo.

A utilização de pseudocomponentes para representar a distribuição de peso molecular do polímero é uma boa alternativa para encontrar informações mais detalhadas do sistema, como prever o arraste de polímeros de baixo peso molecular para o topo dos separadores.

## **Capítulo VI – Conclusões e Sugestões**

## VI.1. Conclusões

A predição do comportamento de fases em sistemas poliméricos, em especial a alta pressão, depende de um modelo termodinâmico, que, além disso, pode ser utilizado para outros fins como: modelagem matemática, simulação e otimização de diversos equipamentos, tais como reatores e separadores.

Os dados experimentais representam um ponto bastante significativo para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos com parâmetros de ajuste, como o PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada). A quantidade e principalmente a qualidade são imprescindíveis para o sucesso da modelagem. Como, de um modo geral, a obtenção dos dados experimentais ficou atrelada a umas poucas medições disponíveis, a considerações feitas pelo detentor da tecnologia e a balanços de massa e de energia, muitos erros podem estar embutidos em tais dados. Assim, dados experimentais pouco confiáveis conduzirão a parâmetros de interação pouco confiáveis.

A análise da literatura revelou que a grande maioria dos estudos enfocando soluções poliméricas refere-se a sistemas com poliolefinas, quer sejam homopolímeros ou copolímeros (sendo que a investigação de sistemas constituídos por copolímeros vem crescendo significativamente). Grande parte dessas poliolefinas são homopolímeros e copolímeros de etileno. A grande quantidade de trabalhos a respeito de tais sistemas é provavelmente impulsionada pela larga aplicação que os polietilenos têm, gerando assim uma alta competitividade no ambiente industrial.

Neste trabalho foi utilizada a equação de estado PC-SAFT para modelar dados industriais de 2 unidades de produção de polietilenos. Foram coletados dados do reator e vasos separadores (*flash*), em condição operacional normal, para um total de 33 resinas. Vale ressaltar aqui a dificuldade de coletar e tratar os dados industriais, uma vez que muitas variáveis não são medidas; além do processo real ser multivariável, o que torna a busca por dados de boa qualidade um trabalho minucioso. Os dados industriais coletados foram referentes aos equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor, nos diferentes equipamentos das 2 unidades, desde pressões abaixo da atmosférica a pressões extremamente altas (próximo a 1500 bar).

Em nenhuma das simulações foi utilizado um teste de estabilidade para se verificar a formação ou não da fase nas condições de temperatura-pressão-composição dada, nem para a especificação dos tipos de fases (líquido ou vapor) formadas. Dessa forma, as informações da quantidade e dos tipos de fases formadas foram impostas ao programa.

A respeito do modelo termodinâmico empregado para calcular o equilíbrio de fases nos sistemas investigados, pode-se dizer que, de uma forma geral, equação PC-SAFT é capaz de modelar todos os tipos de equilíbrios e sistemas aqui investigados. Para alguns sistemas foi feita a modelagem utilizando-se a equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos), além do modelo PC-SAFT. Para todos os casos testados, o modelo PC-SAFT apresentou desempenho superior ao SAFT.

No que se refere ao parâmetro de interação  $k_{ij}$ , as seguintes conclusões puderam ser observadas:

As modelagens foram feitas com parâmetros de interação encontrados na literatura e, posteriormente, com parâmetros ajustados, com base nos dados experimentais obtidos. Os parâmetros de interação encontrados na literatura foram utilizados como estimativa inicial no processo de obtenção nos novos parâmetros de interação. Nenhum parâmetro de componente puro foi estimado, sendo utilizados valores encontrados na literatura.

Para alguns sistemas, a utilização dos parâmetros de interação encontrados na literatura foi suficiente para uma boa modelagem. Para outros, entretanto, fez-se necessário a re-estimação dos parâmetros de interação binária  $k_{ij}$ . Para todas as simulações foram utilizados valores constantes para os  $k_{ij}$ . A re-estimação foi feita para até 10  $k_{ij}$  simultaneamente, utilizando-se todas as resinas, uma vez que não se dispunha de dados industriais de equilíbrio de sistemas binários, o que seria necessário para a estimação dos  $k_{ij}$  um a um. De um modo geral, os resultados mostraram que, quando os parâmetros de interação binária eram ajustados, o modelo apresentou-se capaz de representar o comportamento da planta de forma mais satisfatória.

O equilíbrio líquido-líquido mostrou-se muito sensível ao parâmetro de interação. Entretanto, quando se trata do equilíbrio líquido-vapor, o parâmetro de interação binária não influencia os resultados significativamente. O modelo PC-SAFT também é pouco

sensível a variações no kij em condições de baixa pressão. Possivelmente a menor interação entre os componentes do sistema nessas condições justifique tal comportamento observado.

O modelo encontrou maior dificuldade (maior desvio e tempo de processamento) na representação da região de maior pressão para o equilíbrio líquido-líquido. Isso se deve ao fato de uma deficiência da equação de estado PC-SAFT ou a uma deficiência do algoritmo para o cálculo de equilíbrio implementado, em representar tais condições.

Embora alguns parâmetros kij estejam disponíveis da literatura estes, de um modo geral, foram re-estimados neste trabalho. Para os parâmetros kij não disponíveis na literatura como 1-octeno/solventes, ciclohexano/1-buteno e outros, a estimação foi feita assumindo-se 0 (zero) como estimativa inicial.

O parâmetro de interação binária encontrado para o sistema PEBD/etileno através do procedimento de re-estimação foi próximo ao kij encontrado na literatura. Assim, este novo kij não representou grande melhoria na modelagem, quando comparado aos resultados obtidos com o kij da literatura. Já os parâmetros de interação encontrados para os sistemas constituídos por PELBD (ou PEAD, a depender da resina) e solventes (eteno, 1-buteno, ciclohexano e 1-octeno) diferiram bastantes dos encontrados na literatura.

Uma vez que a estimação dos parâmetros de ajuste do modelo é feita de forma indutiva, a quantidade, e principalmente a qualidade, dos dados experimentais influencia muito os valores encontrados. Dessa forma, já era esperado que os valores de alguns parâmetros de interação binária re-estimados diferissem daqueles encontrados na literatura.

No que se refere aos equipamentos (reator e separadores) para os processos estudados, as seguintes conclusões puderam ser observadas:

O modelo PC-SAFT foi capaz de descrever a curva USCT do equilíbrio líquido-líquido do sistema PEBD/etileno no reator da Planta PEBD.

No vaso separador LPS da Planta PEBD foram encontrados bons resultados na modelagem utilizando kij encontrados na literatura, não sendo necessário re-estimá-los.

Na Planta PEL foi estudado o Separador de Pressão Intermediária (IPS). Neste caso, todos os parâmetros de interação binária foram re-estimados. Posteriormente foi possível se verificar o desempenho qualitativo do modelo PC-SAFT na representação do IPS em diferentes condições operacionais. Isto foi feito através da variação independente e

combinada (planejamento fatorial de experimentos) da temperatura e pressão de operação do IPS.

A utilização da distribuição de peso molecular, ao invés de um único peso molecular médio, para representar o polímero apresenta-se como uma boa alternativa para representar sistemas poliméricos constituídos por polímeros muito polidispersos. Entretanto, bons resultados tenham sido encontrados neste trabalho modelando-se o polímero a partir de um único peso molecular médio.

## VI.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para os trabalhos que desejem continuar a presente tese ou utilizar alguma técnica aqui empregada, seguem as seguintes sugestões:

1. A primeira sugestão diz respeito aos algoritmos utilizados para o cálculo do ponto de bolha e do *flash*. Sugere-se que se utilizem algoritmos mais robustos e que se implemente um teste de estabilidade. Com o teste de estabilidade, o tipo de equilíbrio numa dada condição deixaria de ser um dado fornecido, e passaria a ser calculado, com os algoritmos utilizados nesse trabalho;
2. Utilização de mais pontos de medição nas unidades industriais, com a perspectiva de geração de dados experimentais de melhor qualidade, uma vez que para esse tipo de modelo termodinâmico a qualidade dos dados experimentais é fundamental;
3. Realizar este estudo utilizando dados da distribuição de peso molecular completa, ao invés de um único peso molecular médio. Dessa forma seria possível se estimar, através do modelo, a quantidade de ceras (polímero de baixo peso molecular) arrastadas para o topo dos separadores;
4. Desenvolver um modelo conjugado (cinético + termodinâmico) que seja capaz de descrever o reator de PEBD de forma mais completa, uma vez que ele operara com uma ou duas fases reacionais.
5. Propor funções para o *kij*, ao invés de se utilizar um valor constante, a fim de ajustar melhor o modelo para diferentes regiões de temperatura e concentração de polímero.

## **Capítulo VII – Referências Bibliográficas**

## VII.1. Referências Bibliográficas

- Adachi, Y., B. C. Lu, and H. Sugie, “Three-Parameter Equations of State,” *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 133, (1983);
- Adachi, Y., Lu, B.C.-Y., “Simplest equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations – A modification of the van der Waals equation”, *AIChE Journal*, v. 30, p. 991, (1984);
- Adachi, Y.; Sugie, H., “Derivative Method to Develop a Cohesion Parameter of a Cubic Equation of State”, *J. Chem. Eng. Japan*, v. 20, p. 424, (1987);
- Albrecht, K.L., Stein, F.P., Han, S.J., Gregg, C.J., Radosz, M., “Phase Equilibria of Saturated and Unsaturated Polyisoprene in Sub- and Supercritical Ethane, Ethylene, Propane, Propylene, and Dimethyl Ether”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, p. 84-91, (1996);
- Alder, B.J.; Young, D.A.; and Mark, M.A., *J. Chem. Phys.*, v. 56, p. 3013 (1972), citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Almeida, G.S.; Aznar, M.; Silva Telles, A., “Uma Nova Forma da Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas”, *RBE, Caderno de Engenharia Química*, v. 8, p. 95, (1991);
- Androulakis, I.P.; Kalopsiros, N.S.; Tassios, D.P., “Thermophysical Properties of Pure Polar and Nonpolar Compounds with a Modified VdW-711 Equation of State”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 45, p. 135, (1989);
- Arce, P.F., Aznar, M., “Phase behavior of polypropylene + *n*-pentane and polypropylene + *n*-pentane + carbon dioxide: modeling with cubic and noncubic equations of state.”, *J. of Supercritical Fluids*, v 34, 177–182, (2005);
- Barker, J.A.; Henderson, D., “Perturbed Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential”, *J. Chem Phys*, v. 47, p 2856, (1967);
- Becker, F; Buback, M.; Latz, H.; Sadowski, G; Tumakakab, F., “Cloud-point curves of ethylene-(meth)acrylate copolymers in fluid ethene up to high pressures and temperatures – experimental study and PC–SAFT modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 215, p. 263–282, (2004);
- Benedict, M.; Webb, G.R.; Rubin, L.C., *J. Chem. Phys.*, v. 8, p. 334, (1940) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Beret, S., e Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, v. 26, p. 1123 (1975) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Bogdanovic, V. Z.; Djordjevic, B. D.; Tasic, A. Z.; Kmic, Z. Presented at the 6th International Congress of Chemical Engineers: Chemical Equipment and Automation, Praha, Czechoslovakia, 1978a citado em Folie, B.; Radosz, M., “Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, (1995);
- Bogdanovic, V. Z.; Djordjevic, B. D.; Tasic, A. Z.; Kmic, Z. Presented at the 1st International Congress on Advances in Separation Science, Trieste, Italy, 1978b citado em Folie, B.; Radosz, M., “Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, (1995);

- Bogdanovic, V.Z.; Srdanovic, J.I., *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 51, p. 113, (1986) citado em Folie, B.; Radosz, M., “Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, (1995);
- Boublik, T., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 85, p. 1038, (1981) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Boublik, T., *J. Chem. Phys.*, v. 53, p. 471, (1970) citado em Gross, J.; Sadowski, G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p 1244-1260, (2001);
- Buchelli, A., Call, M. L., Brown, A. L., Bokis, C. P., Ramanathan, S., Franjione, J., “Nonequilibrium Behavior in Ethylene/Polyethylene Flash Separators”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, p. 1768, (2004);
- Bruns, R.E.; Neto, B.B.; Scarminio, I.S., “Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria”, 2º ed., Editora Unicamp, Unicamp-SP, (2002).
- Carnahan, N. F., and K. E. Starling, “Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres,” *J. Chem. Phys.*, 51, 635, (1969);
- Carnahan, N.F., Starling, K. E., *AIChE Journal*, 18, p 1184, (1972) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Carnahan, N.F.; Starling, K. E., *J. Chem. Phys.*, v. 51, p 635, (1969) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Carrier, B., Rogalski, M., Peneloux, A., “Correlation and prediction of physical properties of hydrocarbons with the modified Peng-Robinson equation of state. 1. Low and medium vapor pressures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 27(9), p. 1714, (1988);
- Chan, K.C., Adidharma, H., Radosz, M., “Fluid-Liquid and Fluid-Solid Transitions of Poly(ethylene-co-octene-1) in Sub- and Supercritical Propane Solutions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 3069-3075, (2000);
- Chan, W-M.; Hamielec, A.E.; Gloor, P.E., “A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-Pressure Autoclave Reactors”, *AIChE Journal*, 39, nº 1, p.111-126, (1993);
- Chang, J.; e Sandler, S. I., *Chem. Eng. Sci.*, v. 49, p. 2777, (1994) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M., “New Reference Equation of State for Associating Fluids”, *Mol. Phys.*, v. 29, 1709, (1990);
- Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M., “SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids, Fluid Phase Equilibria”, v. 52, 31-38, (1989);
- Chapman, W.G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E., “Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites”, *Mol. Phys.*, v. 65, 1057, (1988);
- Cheluget, E.L., Bokis, C., P.B., Wardhaugh, L., Chen, C-C. e Fisher, J.; Modeling Polyethylene Fractionation Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, 968-988, (2002);
- Chen, C.K, Duran, M.A., Radosz, M., “Phase Equilibria in Polymer Solutions. Block-Algebra, Simultaneous Flash Algorithm Coupled with SAFT Equation of State, Applied to Single-Stage Supercritical Antisolvent Fractionation of Polyethylene”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 3123-3127, (1993);

- Chen, S.; Radosz, M., “Density-Tuned Polyolefin Phase Equilibria. 1. Binary Solutions of Alternating Poly(ethylene-propylene) in Subcritical and Supercritical Propylene, 1-Butene, and 1-Hexene. Experiment and Flory-Patterson Model”, *Macromolecules*, v. 25, p. 3089-3096, (1992b);
- Chen, S.J., Economou, I.G., Radosz, M., “Density-tuned polyolefin phase equilibria. 2. Multicomponent solutions of alternating poly(ethylene-propylene) in subcritical and supercritical olefins. Experiment and SAFT model”, *Macromolecules*, v. 25(19); p. 4987-4995, (1992a);
- Chen, S.S.; Kreglewski, A., *Ber. Bunsen-Ges.*, v. 81, 1048, (1977) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Christoforakos, M.; Franck, E. U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 90, p. 780, (1986) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Constantin, E. Machon, J.P., *Eur. Polym. J.*, v. 14, 703, (1978) citado em Folie, B.; Radosz, M., “Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, (1995);
- Danesh, A.; Xu, D-H.; Tehrani, D. H.; Todd, A. C., “Improving predictions of equation of state by modifying its parameters for super critical components of hydrocarbon reservoir fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 112, p. 45, (1995);
- Dariva, C., Tese de Doutorado, “Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT”, *Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro*, julho, (2000);
- Dominik, A; Chapman, W. G., “Thermodynamic Model for Branched Polyolefins Using the PC-SAFT Equation of State”, *Macromolecules*, 38, 10836-10843, (2005);
- Dupont, *Linear Polyethylene Process*, Process Technology, Canadá, 1989;
- Flory, P.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 87, p. 1833 (1965) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Floter, E.; de Loos, Th. W.; de Swan Arons, J., “Improved Modeling of the Phase Behavior of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures with the Peng-Robinson Equation of State Using a Different Temperature Dependency of the Parameter  $a$ ”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 1651, (1998);
- Folie, B., Gregg, C., Luft, G., Radosz, M., “Phase equilibria of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers in subcritical and supercritical ethylene and ethylene-vinyl acetate mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 120, p. 11-37, (1996);
- Folie, B.; Radosz, M., “Phase Equilibria in High-Pressures Polyethylene Technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1501-1516, (1995);
- Fu, Y.H.; Sandler, S.I., “A Simplified SAFT Equation of State to Associating Compounds and Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, 1897-1909, (1995);
- Fuller, G. G., “A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, p. 254, (1976);
- Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N., “Predicting the High-Pressure Equilibria of Water + n-Alkanes Using a Simplified SAFT Theory with Transferable Intermolecular Interaction Parameters”, *J. Phys. Chem.*, 100, p. 6781-6792, (1996);
- Gasem, K. A. M.; Gao, W.; Pan, Z.; Robinson, R. L., “A modified temperature dependence for the Peng–Robinson equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v.181, p. 113, (2001);

- Ghonasgi, D.; e Chapman, W. G., *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 6633, (1994) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Graboski, M.S.; Daubert, T.E., “A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems. 2. Systems containing CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> and CO”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 17, p. 443, (1978);
- Graboski, M.S.; Daubert, T.E., “A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 3. Systems containing Hydrogen”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 18, p. 300, (1979);
- Gregg, C.J., Stein, F.P., Radosz, M. “Phase Behavior of Telechelic Polyisobutylene in Subcritical and Supercritical Fluids. 3. Three-Arm-Star PIB (4K) as a Model Trimer for Monohydroxy and Dihydroxy PIB (1K) in Ethane, Propane, Dimethyl Ether, Carbon Dioxide, and Chlorodifluoromethane”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 10634-10639, (1994a);
- Gregg, C.J., Stein, F.P., Radosz, M., “Phase Behavior of Telechelic Polyisobutylene (PIB) in Subcritical and Supercritical Fluids. 1. Inter- and Intra-Association Effects for Blank, Monohydroxy, and Dihydroxy PIB(1K) in Ethane, Propane, Dimethyl Ether, Carbon Dioxide, and Chlorodifluoromethane”, *Macromolecules*, v. 27 (18), p. 4972-4980, (1994b);
- Gross, J.; Sadowski, G., “Application of perturbed theory to hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183-199, (2000);
- Gross, J.; Sadowski, G., “Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 5510-5515, (2002b);
- Gross, J.; Sadowski, G., “Modeling of Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1084-1093, (2002a);
- Gross, J.; Sadowski, G., “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, (2001);
- Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G., “Modeling Copolymer Systems Using Perturbed-Chain SAFT”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 42, p. 1266-1274, (2003);
- Guggenheim, E. A., “Variations on van der Waals’ Equation of State for High Densities,” *Mol. Phys.*, 9, 199, (1965);
- Harmens, A., and H. Knapp, “Three Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 19, p. 291, (1980);
- Hash, B.M.; Lee, S.H.; McHugh, M.A., *Journal of Applied Polymer Science*, v. 59, 1107-1116, (1996) citado em Dariva, C., Tese de Doutorado. “Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT”, *Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro*, julho, (2000);
- Heilig, M., e Franck, E.U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 93, p. 898, (1989) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Heilig, M., e Franck, E.U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 94, p. 27, (1990) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);

- Heyen, G., “Liquid and Vapor Properties from a Cubic Equation of State”, *2nd International Conference on Phase Equilibrium and Fluid Properties for Chemical Processes, West Berlin*, (1980);
- High, M.S.; Danner, R.P., “Handbook of Polymer Solution Thermodynamics” (1993);
- Horst, M.H., Behme, S., Sadowski, G., Loos, Th.W., “The influence of supercritical gases on the phase behavior of polystyrene–cyclohexane and polyethylene–cyclohexane systems: experimental results and modeling with the SAFT-equation of state”, *Journal of Supercritical Fluids* v. 23, p. 181–194, (2002);
- Huang, S.H.; Radosz, M., “Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, p. 2284-2294, (1990);
- Huang, S.H.; Radosz, M., “Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, (1991);
- Ikonomou, G.D.; Donohue, M.D.; *AIChE J.*, v. 32, p. 1716, (1986) citado em Sados, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Jog, P.K., Sauer, S.G., Blaesing, J., Chapman, W.G., “Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior of Polar Fluids and Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 4641, (2001);
- Kiao, R.S.S.; Caruthers, J.M.; Chao, K.C.; “Polymer Chain of Rotators Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1446-1455, (1996);
- Kihara, T., *Adv. in Chem. Phys.*, v.147, (1963) citado em Sados, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Kim, C.H.; Vimalchand, P., Donohue, M. D.; e Sandler, S. I., *AIChE J.*, v. 32, p. 1726, (1986) citado em Sados, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, 169, (2000);
- Kinzl, M., Luft, G., Adidharma, H., Radosz, M., “SAFT Modeling of Inert-Gas Effects on the Cloud-Point Pressures in Ethylene Copolymerization Systems: Poly(ethylene-co-vinyl acetate) + Vinyl Acetate + Ethylene and Poly(ethylene-co-hexene-1) + Hexene-1 + Ethylene with Carbon Dioxide, Nitrogen, or *n*-Butane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 541-546, (2000);
- Kiparissides, C.; “Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions”, *Chemical Engineering Science*, V. 51, No. 10, p. 1637-1659, (1996);
- Kiparissides, C.; Verros, G.; MacGragor, J. F.; “Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors” – J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys, C33(4), p. 437-527, (1993);
- Kontogeorgis, G.M.; Harismiadis, V.I.; Fredeslund, A.; Tassios, D.P., *Fluid-Phase Equilibria*, v. 96, p. 65, (1994) citado em Lambert, S.M.; Song, Y.; Prausnitz, J.M., Equation of State for Polymer Systems, *Notas – Capítulo 14* (1994);
- Kontogeorgis, G.M.; Saraiva, A.; Fredenslund, A; Tassius, D.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1823-1834, (1995);
- Kouskoumvekaki, I. A., von Solms, N., Michelsen, M. L., Kontogeorgis, G. M., “Application of the perturbed chain SAFT equation of state to complex polymer systems using simplified mixing rules”, *Fluid Phase Equilibria* 215, 71–78, (2004b);
- Kouskoumvekaki, I. A.; Krooshof, G. P.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M., “Application of the Simplified PC-SAFT Equation of State to the Vapor-Liquid

- Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Polyamide 6 with several Solvents”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 826-834, (2004a);
- Kubic, W. L., “A Modification of the Martin Equation of State for Calculating Vapour-Liquid Equilibria,” *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, p. 79, (1982);
- Kurata, M., *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Taylor & Francis, pp. 73-91, (1982);
- Lee, K.H.; Lombardo, M.; e Sandler, S. I., *Fluid Phase Equilib.*, v. 21, p. 177, (1985) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Liu, H.; Hu, Y., *Fluid Phase Equilibria*, v. 122, p. 75, (1996) citado em Gross, J.; Sadowski, G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, (2001);
- Mansoori, G.A.; Carnahan, N.F.; Starling, K.E.; e Leland, T.W., *J. Chem. Phys.* v. 54, p. 1523, (1971) citado em Gross, J.; Sadowski, G., “Application of perturbed theory to hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 183-199, (2000);
- Marano Jr., J. P., in *Polymer Production Technology, Intensive Short Course* (A.E. Hamielec, Ed.), citado por Kiparissiedes, C.; Verros, G.; MacGragor, J. F.; “Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors” – J.M.S. – *Rev. Macromol. Chem. Phys*, C33(4), p. 437-527, (1993);
- Mathias, P.M., “A Versatile Phase Equilibrium Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 22, p. 385, (1983);
- Mathias, P.M.; Copeman, T.W., “Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of Local Composition Concept”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 91, (1983);
- Mawson, S.; Johnston, K. P.; Combes, J. R.; DeSimones, J. M., “Formation of Poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) Submicron Fibers and Particles from Supercritical Carbon Dioxide Solutions”, *Macromolecules*, v. 28, p. 3182-3191, (1995);
- Melhem, G.A.; Saini, R.; Goodwin, B.M., “A Modified Peng-Robinson Equation of State”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 47, p. 189, (1989);
- Nasrifar, Kh., Bolland, O., Moshfeghian M., “Predicting Natural Gas Dew Points from 15 Equations of State”, *Energy & Fuels*, v.19, p. 561, (2005);
- Ohshima, M.; Tanigaki, M., “Quality Control of Polymer Production Process”, *Journal of Process Control*, v. 10, p. 135-148, (2000);
- Orbey, N, Sandler, S.I., *AIChE J.*, v. 40, 1203, (1994) citado em Lambert, S.M.; Song, Y.; Prausnitz, J.M., *Equation of State for Polymer Systems*, *Notas – Capítulo 14* (1994);
- Pan, C. Radosz, M., “Copolymer SAFT Modeling of Phase Behavior in Hydrocarbon-Chain Solutions: Alkane Oligomers, Polyethylene, Poly(ethylene-co-olefin-1), Polystyrene, and Poly(ethylene-co-styrene)”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, No. 8, p. 3169-3179, (1998)
- Pan, C., Radosz, M., “Phase Behavior of Poly(ethylene-co-hexene-1) Solutions in Isobutane and Propane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 2842-2848, (1999);
- Patel, N. C., and A. S. Teja, “A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures,” *Chem. Eng. Sci.*, v. 37, p. 463, (1982);
- Peng, D. Y.; Robinson, D. B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, p. 59, (1976) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);

- Prigogine, I., *North-Holland, Amsterdam* (1957) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, 169, (2000);
- Redlich, O.; Kwong, J. N. S., *Chem. Rev.*, v. 44, p. 233, (1949) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Redman, J. Polyethylene. *Chemical Engineering*, 504, p. 26, 1991 citado em Xie, T. Y; McAuley, K. B.; Hsu, J.C. C.; Bacon, D. W. “Gas-Phase Ethylene Polymerization: Production Process, Polymer Properties, and Reactor Modeling”. *Industrial Engineering Chemical Research*, 33, p. 449-479, (1994);
- Reiss, N. R., H. L. Frisch, and J. L. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, v. 31, p. 369, (1959), citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Revista Plástico Moderno, nº 354, (2004);
- Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, nº 1, (2003);
- Sadowski, G., Mokrushina, L.V., Arlt, W., “Finite and infinite dilution activity coefficients in polycarbonate systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, p. 391-403, (1997);
- Sadus, J.; Wei, Y.S., Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Salim, P. H.; Trebble, M. A., “A modified Trebble-Bishnoi equation of state: thermodynamic consistency revisited”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 65, p. 59, (1991);
- Sandler, S. I., “Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations”, Marcel Dekker, New York (1994);
- Schmidt, G., H. Wenzel, “A Modified van der Waals Equation of State,” *Chem. Eng. Sci.*, v. 35, p. 1503, (1980);
- Schwartzentruber, J., and H. Renon, “Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations,” *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, p.127, (1989);
- Scott, R. L., *Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. 8A: Liquid State*, H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost, eds., Academic Press, New York (1971), citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Soave, G., “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, p. 1197, (1972);
- Soave, G., “Improvement of the Van der Waals equation of State”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 39, p. 357, (1984);
- Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, p. 1197, (1972) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Souahi, F.; Sator, S.; Albne, S. A.; Kies, F. K.; Chitour, C. E., “Development of a new form for the alpha function of the Redlich-Kwong cubic equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 153, p. 73, (1998);
- Spyriouni, T; Economou, I. G., “Evaluation of SAFT and PC-SAFT models for the description of homo- and co-polymer solution phase equilibria”, *Polymer*, v. 46, p. 10772-10781, (2005);
- Stryjek, R., J. H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 323, (1986a), citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);

- Stryjek, R.; Vera, J.H., “PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapor-Liquid Equilibria Calculations”, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 820, (1986c);
- Stryjek, R.; Vera, J.H., “An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures”, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 334, (1986b);
- Svejda, Kohler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 87, p. 672, (1983) citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Tan, S.P., Meng, D., Plancher, H., Adidharma, H., Radosz, M., “Cloud points for polystyrene in propane and poly 4-methyl styrene) in propane”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 226, p. 189–194, (2004);
- Thiele, E., “Equation of State for Hard Spheres,” *J. Chem. Phys.*, v. 39, p. 474, (1963), citado em Sadus, J.; Wei, Y.S., “Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, (2000);
- Topliss, R.J.; Dimitrelis, Prausnitz D.; J.M., “Computational Aspects Of A non-Cubic Equation of State for Phase-Equilibrium Calculations. Effect of Density-Dependent Mixing Rules”, *Comput. Chem. Eng.*, Vol. 12, No. 5, p. 483-489, (1988);
- Tork, T.; Sadowski, G.; Arlt, W.; Haan, A.; Krooshof, G., “Modeling of high-pressure phase equilibria using the Sako-Wu-Prausnitz equation of state II. Vapor-liquid equilibria and liquid-liquid equilibria in polyolefin systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 163, p. 79-98, (1999);
- Treble, M. A., and P. R. Bishnoi, “Extension of the Treble-Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures,” *Fluid Phase Equilibria*, v. 40, p. 1, (1987);
- Tumakaka, F., Sadowski, G., “Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to polar systems”, *Fluid Phase Equilibria* 217, 233–239, (2004);
- Tumakaka, F.; Gross, J.; Sadowski, G., “Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT, *Fluid Phase Equilibria*”, v. 194-197, p. 541-551, (2002);
- Twu, C. H.; Coon, J. E.; Cunningham, J. R., “A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 105, p. 61, (1995);
- Twu, C.H.; Bluck, D.; Cunningham, J.R.; Coon, J.E., “A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and a New Mixing Rule”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 69, p. 33, (1991);
- Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, “Plastics, Properties and Testing to Polyvinyl Compounds”, v. A21, Ed. VCH, (1992);
- Von Solms, N.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M., “A novel approach to the liquid-liquid equilibrium in polymer systems with application to simplified PC-SAFT”, *Fluid Phase Equilibria.*, v. 222-223, p. 87-93, (2004);
- Von Solms, N.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M., “Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Assymmetric and Associating Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1098-1105, (2003);
- Wertheim, M. S., “Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization” *J. Chem. Phys.*, v. 87, p.7323, (1987);
- Wertheim, M.S. “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III Multiple Attraction Sites”, *J. Stat. Phys.*, v. 42, p. 459-476, (1986a);
- Wertheim, M.S., “Fluids of Dimerizing Hard Sphere, And Fluid Mixtures of Hard Spheres And Dispheres”, *J. Stat. Phys.*, v. 85, p. 2929- 2936, (1986c);
- Wertheim, M.S., “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV Equilibrium Polymerization”, *J. Stat. Phys.*, v. 42, p. 477- 492, (1986b);

- Wertheim, M.S., “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I Statistical Thermodynamics”, *J. Stat. Phys.*, v. 35, p. 19-34, (1984a);
- Wertheim, M.S., “Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II Thermodynamic Perturbation Theory And Integral Equations”, *J. Stat. Phys.*, v. 35, p. 35-74, (1984b);
- Wiesmet, V., Weidner, E., Behme, S., Sadowski, G., Arlt, W. “Measurement and modelling of high-pressure phase equilibria in the systems polyethyleneglycol (PEG)–propane, PEG–nitrogen and PEG–carbon dioxide”, v. 17, p. 1-12, (2000);
- Wilson, G.M., “Vapor-Liquid Equilibria: Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State”, *Adv. Cryog. Eng.*, v. 9, p. 168, (1964);
- Wong, D.S.H., Sandler, S.I., *Ind. & Eng. Chem. Res.*, v. 31, p. 2033, (1992) citado em Lambert, S.M.; Song, Y.; Prausnitz, J.M., Equation of State for Polymer Systems, *Notas – Capítulo 14* (1994).
- Wu, C-S, Chen, Y-P., “Calculation of vapor-liquid equilibria of polymer solutions using the SAFT equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 100, p. 103-119, (1994);
- Xie, T. Y; Mcauley, K. B.; Hsu, J.C. C.; Bacon, D. W. “Gas-Phase Ethylene Polymerization: Production Process, Polymer Properties, and Reactor Modeling”. *Industrial Engineering Chemical Research*, 33, p. 449-479, 1994;
- Xiong, Y., Kiran, E., “Comparison of Sanchez-Lacombe and SAFT Model in Predicting Solubility of Polyethylene in High-Pressure Fluids”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 55, p. 1805-1818, (1995);
- Xiong, Y.; Kiran, E., *Macromolecules*, v. 30, p. 4882-4886, (1994) citado em Dariva, C., Tese de Doutorado. “Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT”, *Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro*, julho, (2000);
- Yu, J. M., and B. C.-Y. Lu, “A Three-Parameter Cubic Equation of State for Asymmetric Mixture Density Calculation,” *Fluid Phase Equilibria*, v. 34, p. 1, (1987);

**Apêndice A – Equilíbrio a Alta Pressão – Reator de  
PEBD**

## A.1. Introdução

Neste apêndice serão apresentados os diagramas de equilíbrio de fases do reator de PEBD (Polietileno de Baixa Densidade). Aqui, a equação PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada) é utilizada para descrever o equilíbrio de fases representado pelas curvas de pontos de turvação (*cloud-points*).

Os dados experimentais disponíveis são pontos de curvas P *versus* T para diferentes concentrações do sistema. O sistema em questão é constituído por PEBD/etileno e possui dados de composição mássica de PEBD a 5, 10, 15 e 20%, para condições de temperatura e pressão que abrangem toda a região operacional no reator. Por motivo de confidencialidade, os valores de temperatura e pressão estão normalizados.

A Tabela A.1 apresenta as características e os parâmetros de componente puro para as resinas estudadas. Nela podem-se verificar as características de cada resina:  $M_w$  – peso molecular ponderal,  $M_n$  – peso molecular numérico; e os parâmetros de componente puro do modelo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos):  $m$  – número de segmentos,  $v^{00}$  – volume do segmento,  $u/k$  – energia de dispersão; e os parâmetros de componente puro do modelo PC-SAFT:  $m$  – número de segmentos,  $\sigma$  - diâmetro do segmento,  $\varepsilon/k$  – energia de dispersão.

Tabela A.1. Listagem de resinas PEBD e parâmetros de componente puro para as equações SAFT e PC-SAFT

Resina	Polidispersão	SAFT			PC-SAFT		
		$m$	$d^{00}$	$u^0/k$	$m$	$\sigma$	$\varepsilon/k$
[-]	[-]	[-]	[Å <sup>3</sup> ]	[K]	[-]	[Å]	[K]
PEBD-1	14,5	17071,60	12	216,15	8810,5	4,0217	249,5
PEBD-2	11,4	15043,39	12	216,15	7763,76	4,0217	249,5
PEBD-3	7,8	9223,76	12	216,15	4760,3	4,0217	249,5
PEBD-4	7,6	8459,36	12	216,15	4365,8	4,0217	249,5
PEBD-5	17,0	17326,40	12	216,15	8942	4,0217	249,5
PEBD-6	11,4	16409,12	12	216,15	8468,6	4,0217	249,5
PEBD-7	19,9	12057,14	12	216,15	6222,58	4,0217	249,5
PEBD-8	25,8	21724,25	12	216,15	11211,7	4,0217	249,5

Para comparar o desempenho das modelagens, será utilizado o valor absoluto do desvio relativo médio (AAD). Ele é definido de acordo com a Eq. A.6, onde  $n$  é o número de pontos,  $P^{\text{exp}}$  e  $P^{\text{calc}}$  são os valores de pressão experimental e calculada pelo modelo, respectivamente.

$$AAD = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P^{\text{exp}} - P^{\text{calc}}}{P^{\text{exp}}} \right| \quad \text{A.1}$$

## A.2. Simulação sem Estimação do $k_{ij}$

As simulações apresentadas nesta seção foram feitas utilizando o parâmetro de interação binária ( $k_{ij}$ ), entre o PEBD e o etileno, encontrado na literatura (Gross e Sadowski 2002a).

As Figuras A.1-A.8 mostram os diagramas de equilíbrio de fases do sistema PEBD/etileno a alta pressão, e as modelagens SAFT e PC-SAFT.

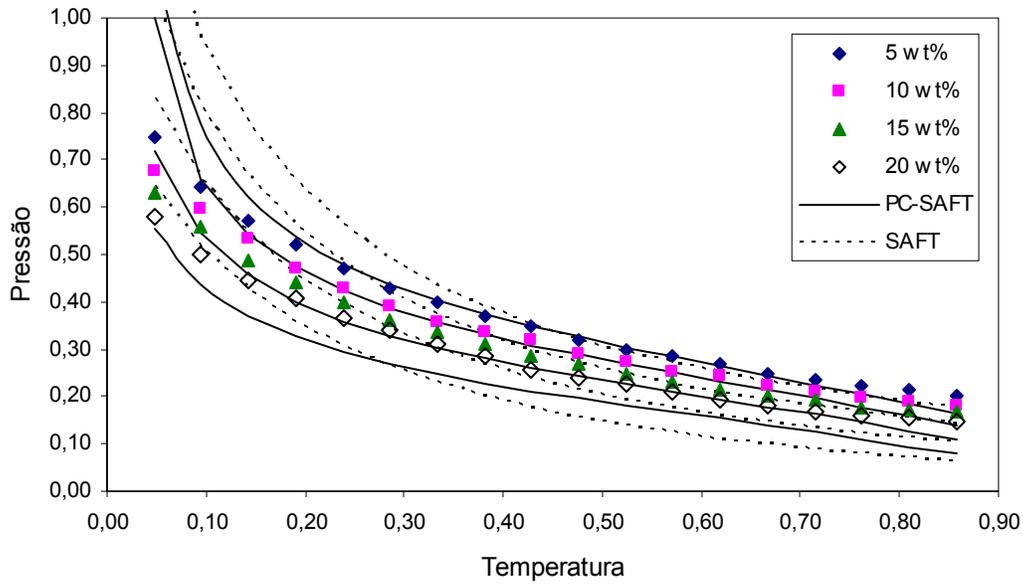


Figura A.1. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

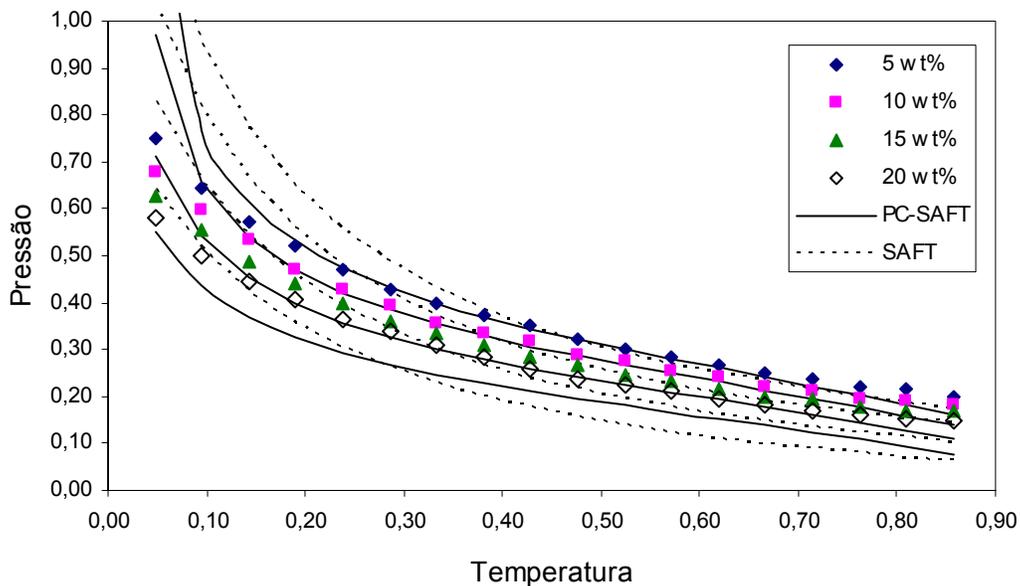


Figura A.2. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-2. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

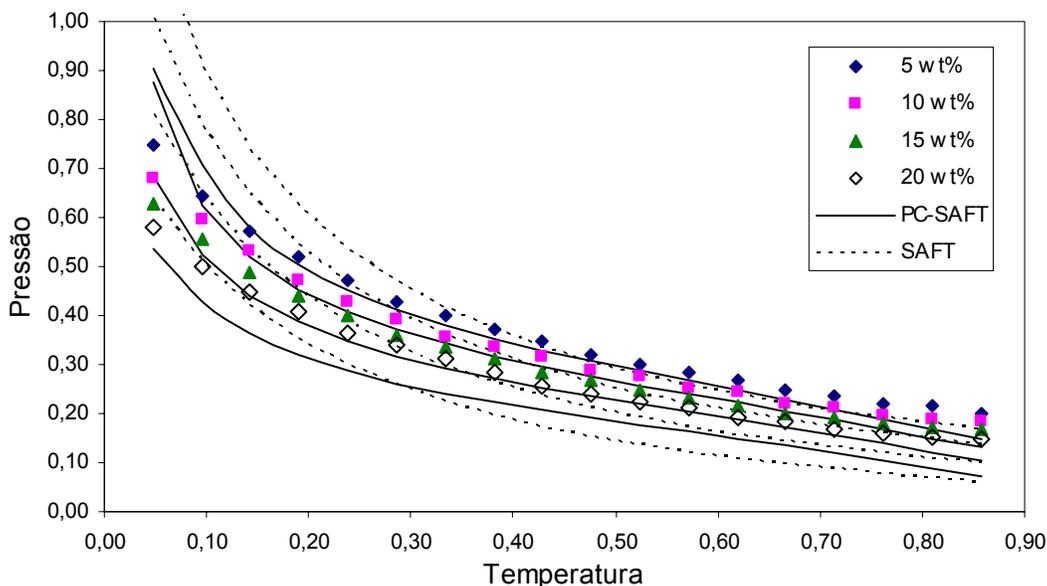


Figura A.3. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-3. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

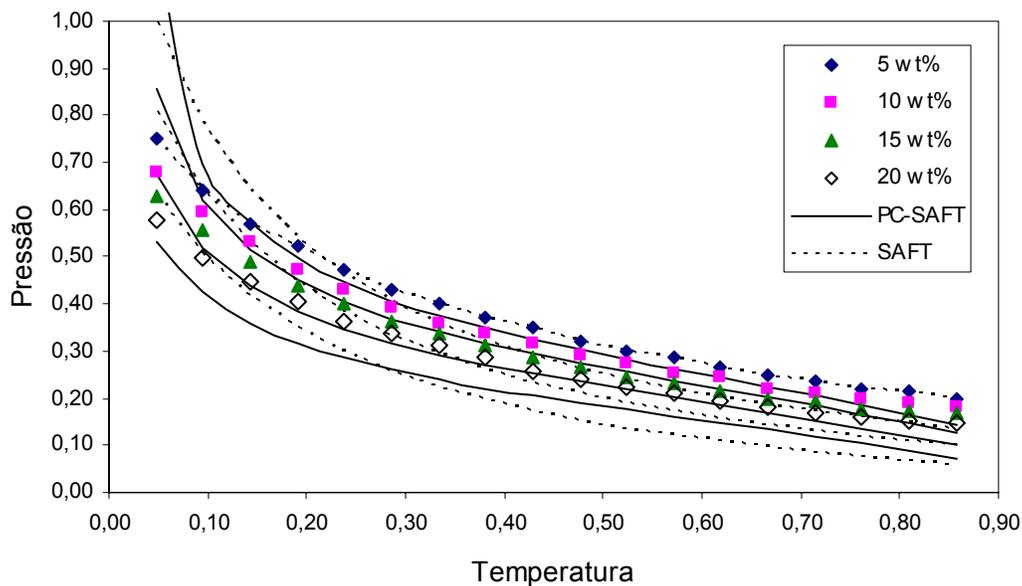


Figura A.4. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-4. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

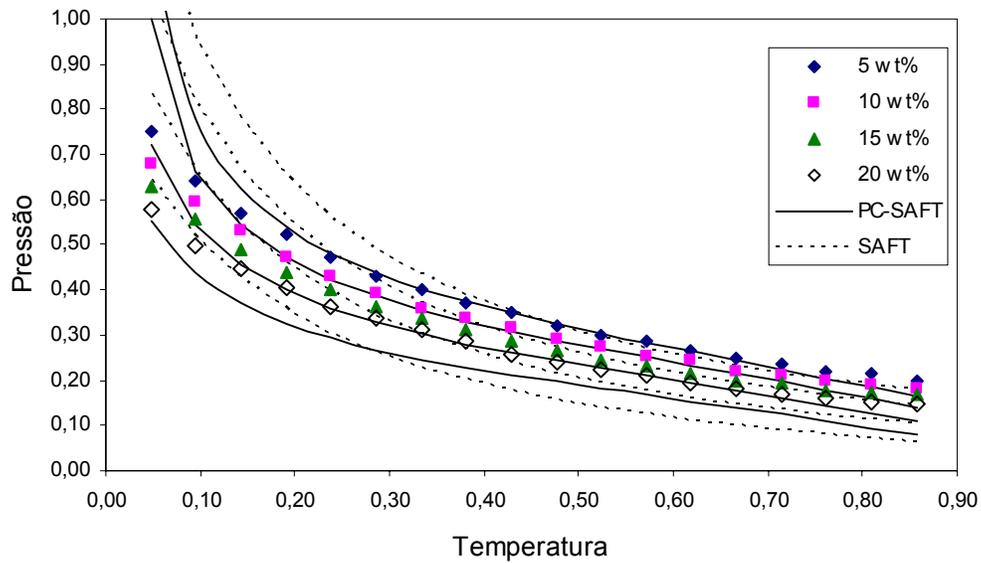


Figura A.5. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-5. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

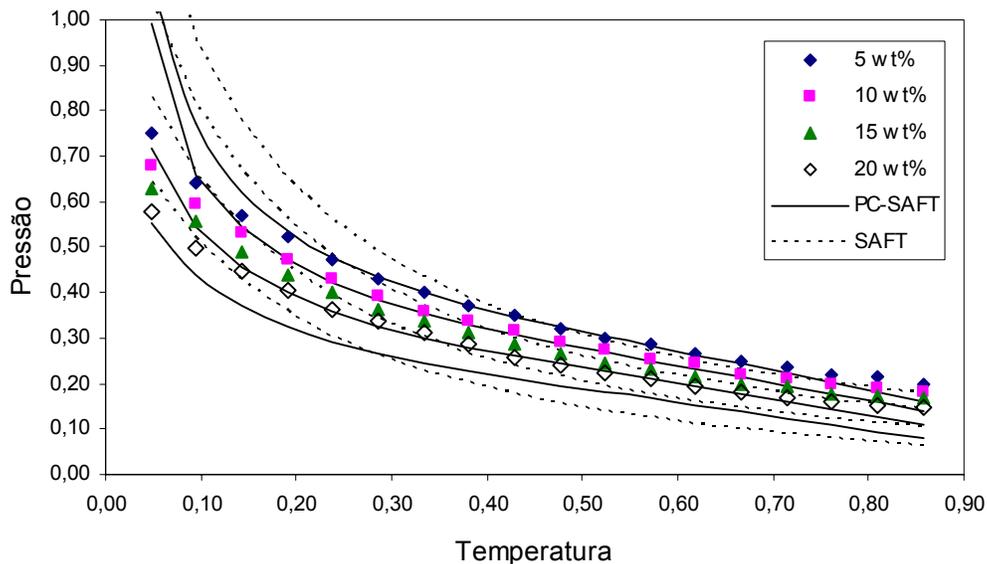


Figura A.6. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-6. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

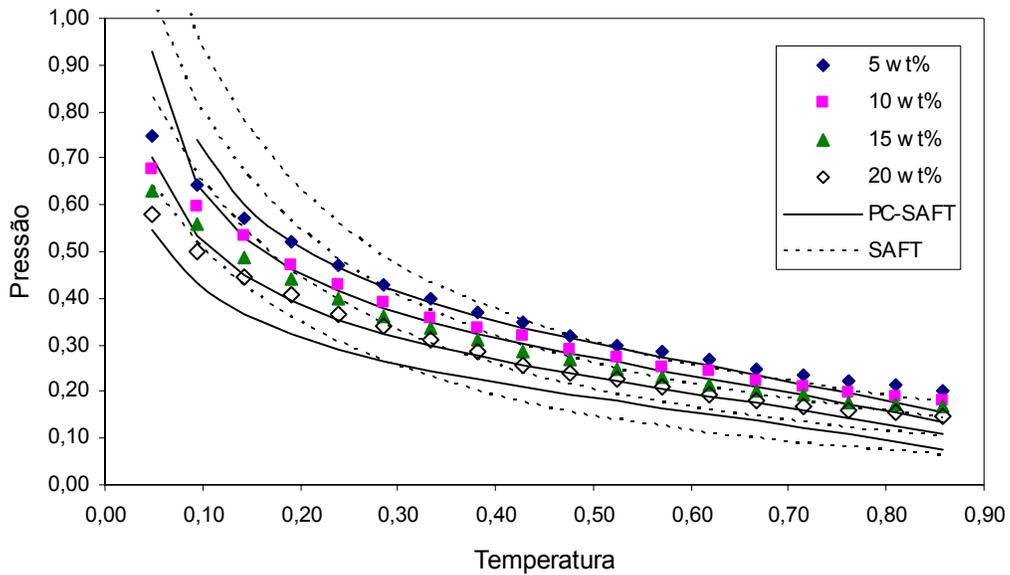


Figura A.7. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-7. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

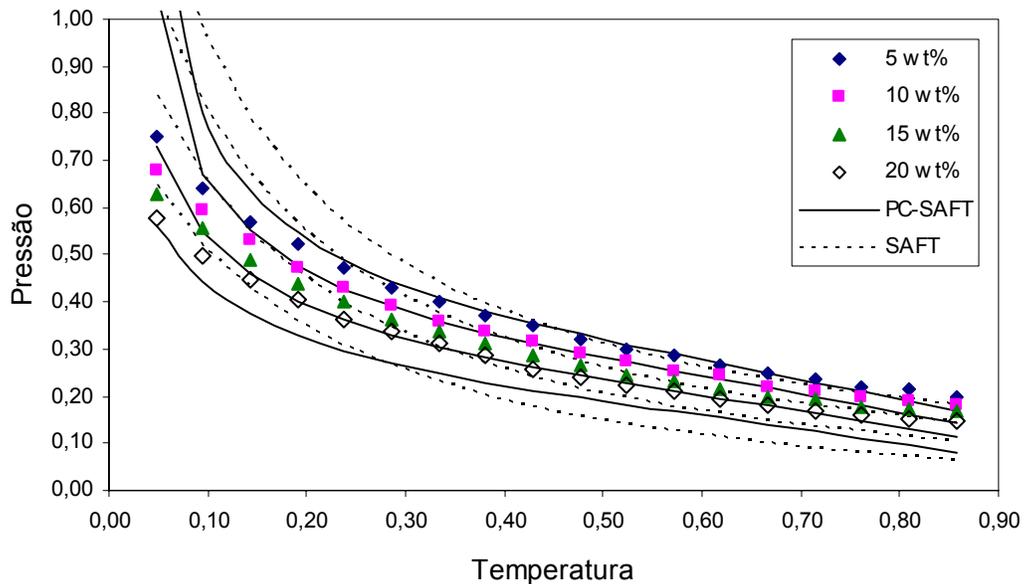


Figura A.8. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-8. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem SAFT e PC-SAFT. Parâmetro de interação binária encontrado na literatura (SAFT:  $k_{ij} = 0,0544$ ; PC-SAFT:  $k_{ij} = 0,039$ )

Observando-se as Figuras A.1-A.8 é possível se verificar que ambos os modelos (SAFT e PC-SAFT) representam o equilíbrio a alta pressão, qualitativa e quantitativamente, de forma bastante satisfatória. É possível se notar também nessas figuras o desempenho superior do modelo PC-SAFT na descrição destas curvas de equilíbrio.

Na Figura A.7 o ponto de composição 5 wt%, a baixa temperatura e alta pressão, calculado pelo modelo PC-SAFT foi excluído do gráfico pois apresentou erro, gerado na não convergência do programa.

A Tabela A.2 mostra uma comparação do desempenho entre as equações de estado SAFT e PC-SAFT na modelagem do equilíbrio de fases do reator de PEBD, onde é possível se verificar a superioridade da equação PC-SAFT.

Tabela A.2. Comparação do AAD para o Reator PEBD. Modelagem SAFT e PC-SAFT utilizando kij encontrado na literatura.

	SAFT (kij = 0,0544 )					PC-SAFT (kij = 0,039 )				
	Composição mássica					Composição mássica				
Resina	5%	10%	15%	20%	Erro Médio	5%	10%	15%	20%	Erro Médio
PEBD-1	6,54	5,59	5,45	7,38	6,24	2,97	2,54	3,30	5,51	3,58
PEBD-2	6,43	5,56	5,47	7,42	6,22	3,94	2,54	3,41	5,61	3,88
PEBD-3	6,00	5,44	5,62	7,64	6,17	2,93	2,91	3,97	6,14	3,99
PEBD-4	5,95	5,41	5,65	7,69	6,17	4,03	3,02	4,10	6,27	4,36
PEBD-5	6,55	5,59	5,45	7,38	6,24	3,16	2,54	3,29	5,50	3,62
PEBD-6	6,51	5,58	5,46	7,40	6,23	3,63	2,53	3,34	5,54	3,76
PEBD-7	6,51	5,58	5,46	7,40	6,23	2,43	2,62	3,63	5,82	3,63
PEBD-8	6,78	5,63	5,41	7,32	6,28	4,01	2,68	3,14	5,34	3,79

### A.3. Simulação com Estimção do kij

As Figuras A.9-A.16 mostram os diagramas de equilíbrio de fases do sistema PEBD/etileno a alta pressão, e a modelagem PC-SAFT.

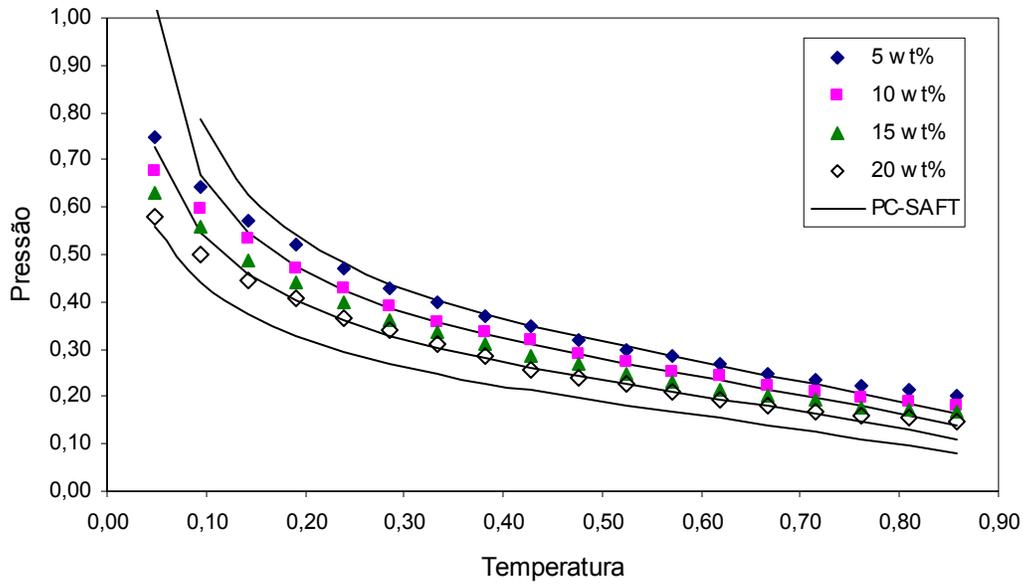


Figura A.9. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-1. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT.

Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

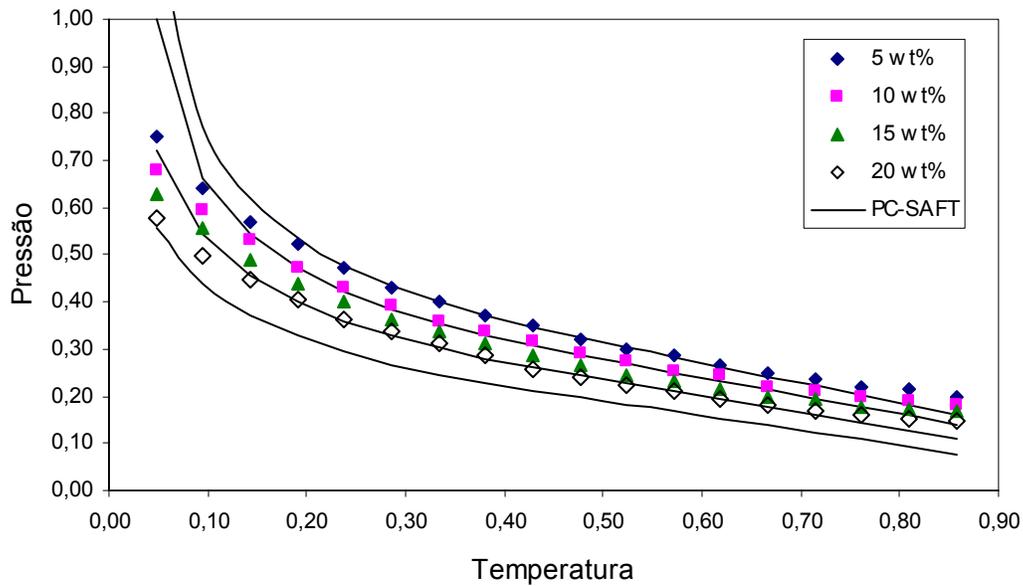


Figura A.10. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-2. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT.

Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

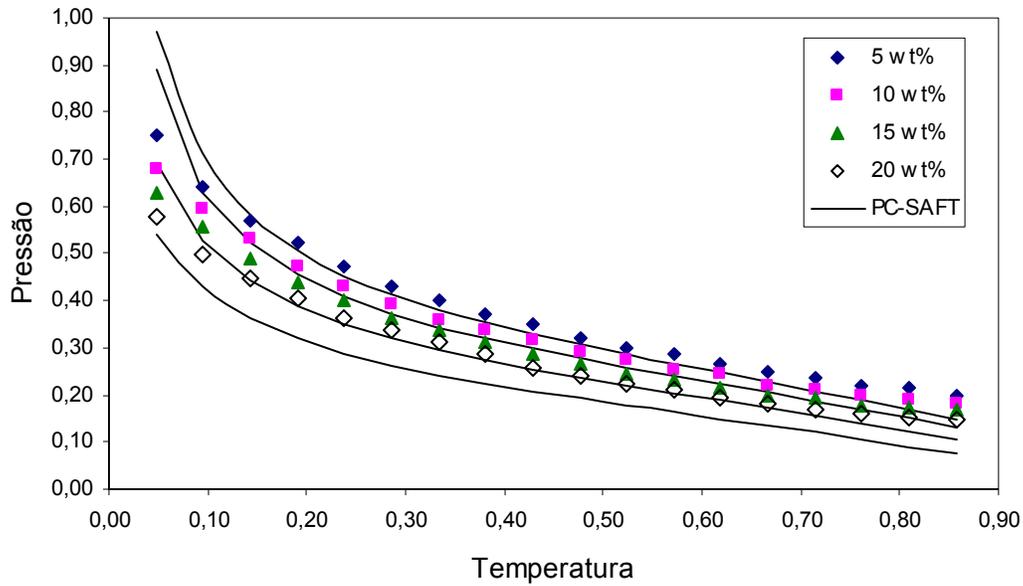


Figura A.11. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-3. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

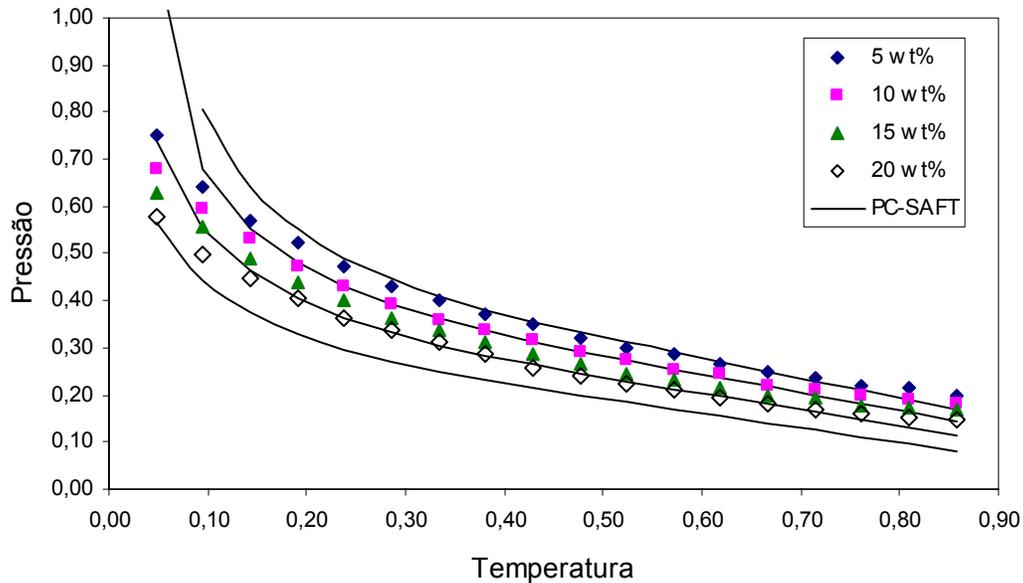


Figura A.12. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-4. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

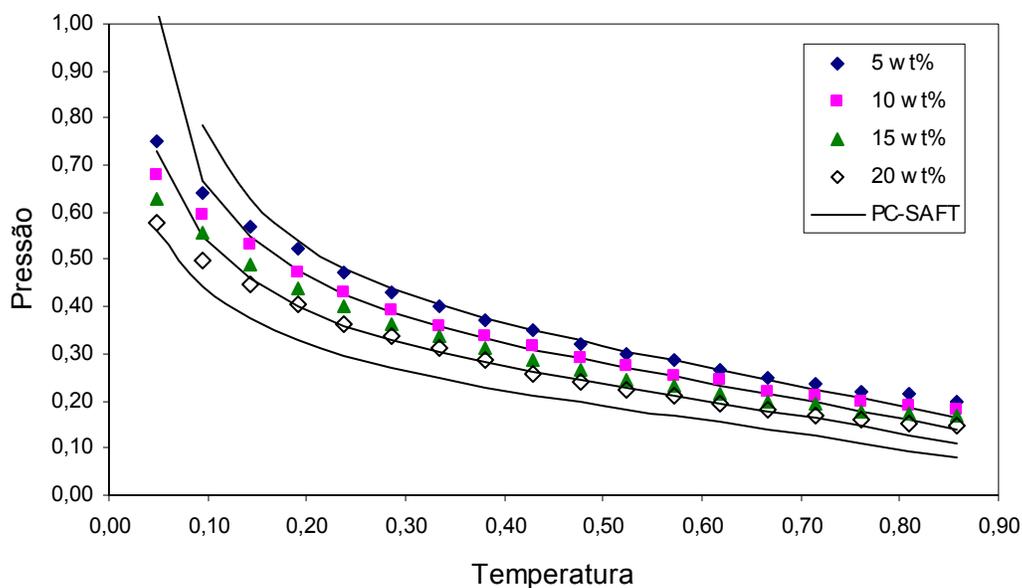


Figura A.13. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-5. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT.

Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

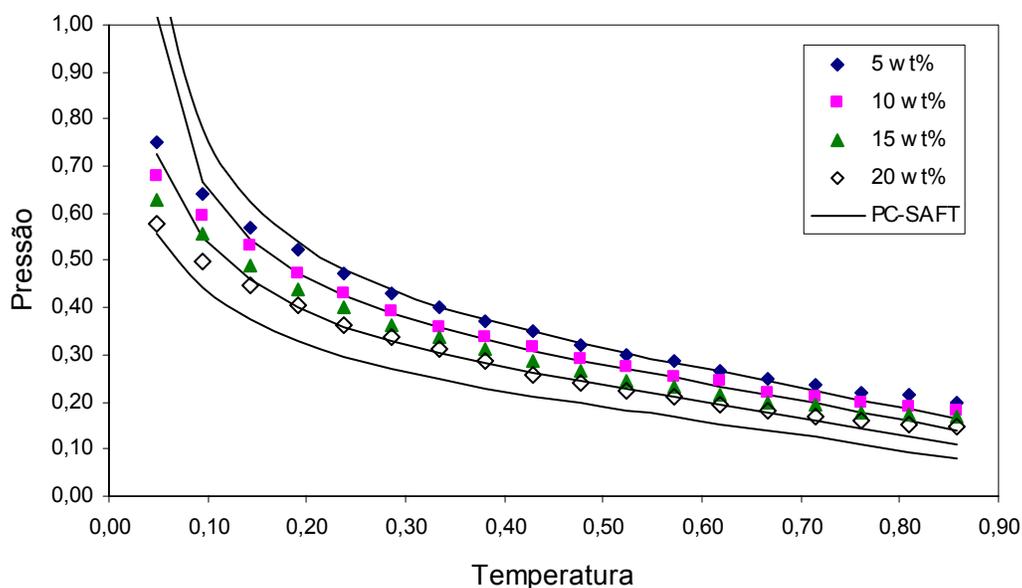


Figura A.14. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-6. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT.

Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

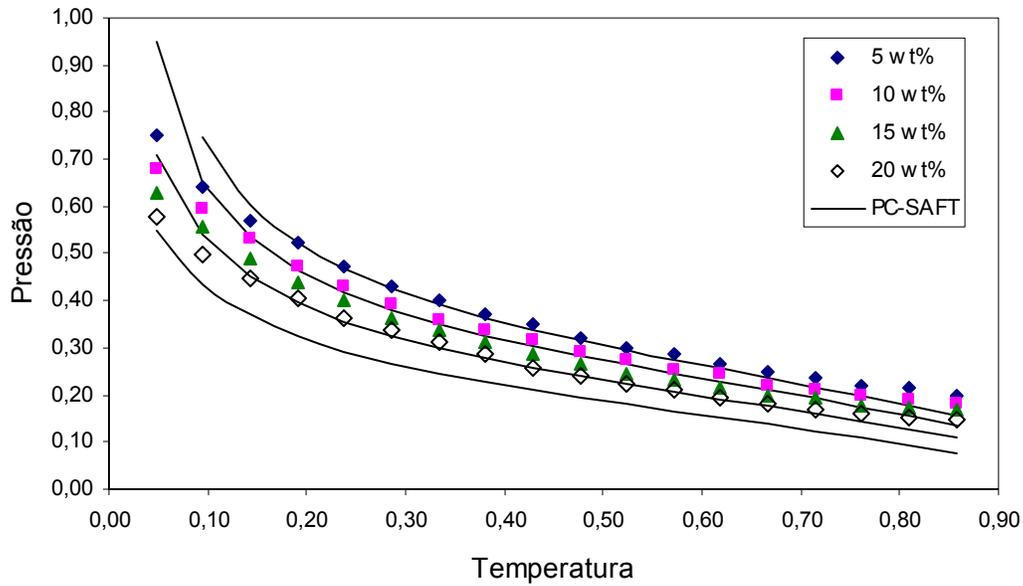


Figura A.15. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-7. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

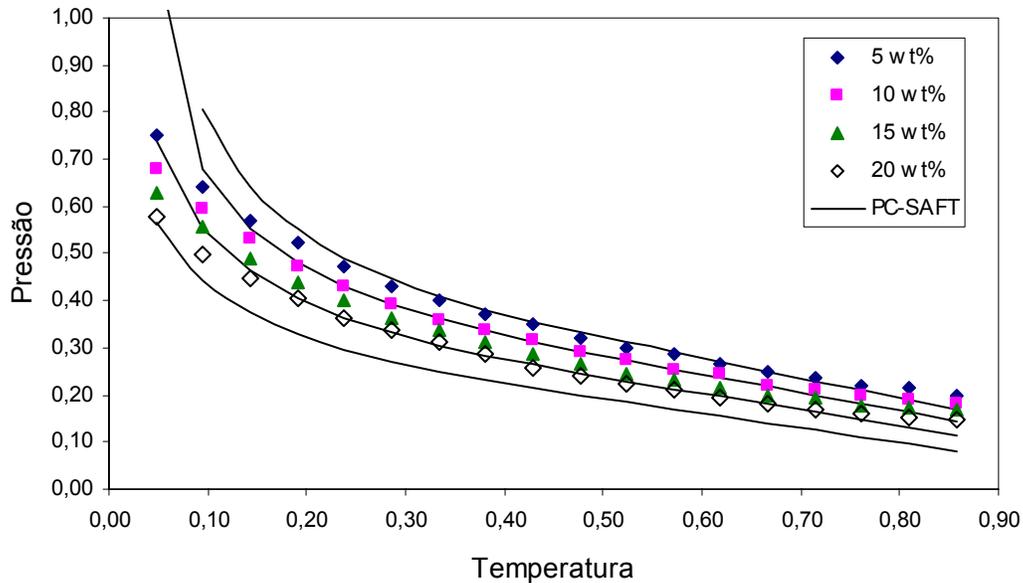


Figura A.16. Equilíbrio de fases a alta pressão de PEBD/etileno. Resina PEBD-8. Curvas para diferentes composições mássica de polímero: 5, 10, 15 e 20%. Modelagem PC-SAFT. Parâmetro de interação binária estimado ( $k_{ij} = 0,03903$ )

Nas Figuras A.9, A.12, A.13, A.15 e A.16 os pontos de composição 5 wt%, a baixa temperatura e alta pressão, calculados pelo modelo foram excluídos dos gráficos pois apresentaram erros, gerados na não convergência do programa.

Para verificar o desempenho do modelo utilizando o parâmetro de interação  $k_{ij}$  encontrado na literatura e o estimado neste trabalho, a Tabela A.3 mostra um resumo dos valores absolutos dos erros relativos para cada composição. É possível se verificar uma discreta melhora na modelagem após a re-estimação do  $k_{ij}$ .

Tabela A.3. Comparação do AAD para o Reator PEBD:  $k_{ij}$  da literatura e  $k_{ij}$  estimado

Resina	kij da literatura (kij = 0,039 )					kij estimado (kij = 0,03903 )				
	Composição mássica					Composição mássica				
	5%	10%	15%	20%	Devio Médio	5%	10%	15%	20%	Devio Médio
PEBD-1	2,97	2,54	3,30	5,51	3,58	2,45	2,65	3,23	5,39	3,43
PEBD-2	3,94	2,54	3,41	5,61	3,88	3,23	2,61	3,34	5,49	3,67
PEBD-3	2,93	2,91	3,97	6,14	3,99	3,13	2,89	3,90	6,03	3,99
PEBD-4	4,03	3,02	4,10	6,27	4,36	3,42	2,98	3,06	5,22	3,67
PEBD-5	3,16	2,54	3,29	5,50	3,62	1,81	2,66	3,22	5,38	3,27
PEBD-6	3,63	2,53	3,34	5,54	3,76	3,12	2,63	3,26	5,42	3,61
PEBD-7	2,43	2,62	3,63	5,82	3,63	2,27	2,65	3,56	5,70	3,54
PEBD-8	4,01	2,68	3,14	5,34	3,79	3,42	2,98	3,06	5,22	3,67

#### A.4. Comentários

Ambos os modelos (SAFT e PC-SAFT) foram capazes de descrever o equilíbrio de fases a alta pressão para o sistema PEBD/etileno.

É possível se verificar um melhor desempenho do modelo PC-SAFT, quando comparado ao modelo SAFT, na modelagem dos sistemas estudados.

A re-estimação do parâmetro de interação binária não mostrou uma melhoria significativa no desempenho da equação de estado PC-SAFT na modelagem dos dados industriais.

**Apêndice B – Equilíbrio Líquido-Vapor –  
Separador de Baixa Pressão – Planta PEBD**

## B.1. Introdução

Serão apresentados neste apêndice os resultados da modelagem feita no Separador de Baixa Pressão (LPS, *Low Pressure Separator*) da planta PEBD (Polietileno de Baixa Densidade).

A Tabela B.1 apresenta as características e os parâmetros de componente puro para as resinas estudadas.

Tabela B.1. Listagem de resinas PEBD e parâmetros de componente puro para o modelo PC-SAFT

Resina	Polidispersã o	m	$\sigma$	$\epsilon/k$
[-]	[-]	[-]	[Å]	[K]
PEBD-1	14,5	8810,5	4,0217	249,5
PEBD-2	11,4	7763,76	4,0217	249,5
PEBD-3	7,8	4760,3	4,0217	249,5
PEBD-4	7,6	4365,8	4,0217	249,5
PEBD-5	17,0	8942	4,0217	249,5
PEBD-6	11,4	8468,6	4,0217	249,5
PEBD-7	19,9	6222,58	4,0217	249,5
PEBD-8	25,8	11211,7	4,0217	249,5

Para a modelagem dessas resinas foram utilizados apenas os parâmetros de interação binária encontrados na literatura, uma vez que não foram encontrados parâmetros melhores no procedimento de validação. A Tabela B.2 apresenta os parâmetros utilizados na modelagem.

Tabela B.2. Parâmetros de interação encontrados na literatura

	Etileno	Etano	Propeno	Propano	PEBD
Etileno	0	-	-0,001	-	0,039
Etano	-	0	-	-	0,0325
Propeno <sup>1</sup>	-0,001	-	0	-	0,0257
Propano	-	-	-	0	0,02
PEBD <sup>2</sup>	0,039	0,0325	0,0257	0,02	0

<sup>1</sup>Gross e Sadowski (2001);

<sup>2</sup>Gross et al. (2003).

Alguns parâmetros de interação binária não foram encontrados na literatura. Neste caso, para que fosse possível se realizar as simulações, este valor foi assumido como 0 (zero).

Os resultados serão apresentados na forma gráfica e em tabelas, nas quais são mostrados os desvios calculados pelas Eqs. B.1-B.2, onde  $V$  representa a variável a ser analisada, e os sobre-escritos *exp* e *calc* indicam valores experimentais e calculados, respectivamente.

$$Desvio \text{ Relativo} = \frac{V^{Exp} - V^{Calc}}{V^{Exp}} \times 100 \quad B.1$$

$$Desvio = V^{Exp} - V^{Calc} \quad B.2$$

## **B.2. Simulação**

### *B.2.1. Fundo do LPS*

As Figuras B.1-B.2 mostram uma comparação entre os dados experimentais e calculados pelo modelo PC-SAFT para a corrente de fundo do LPS.

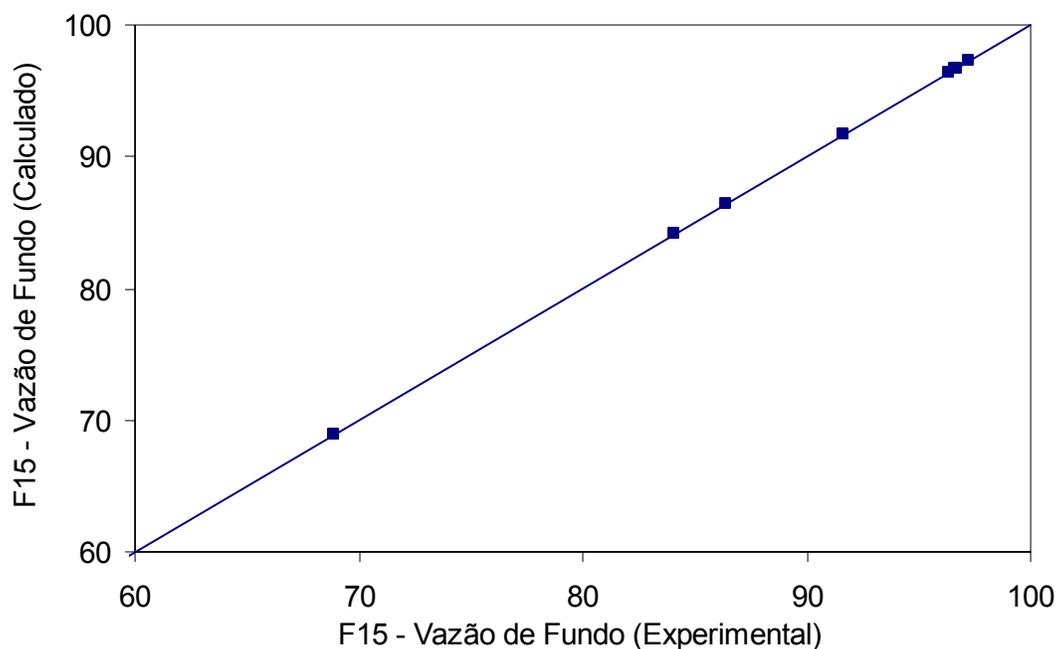


Figura B.1. Vazão de fundo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de intereção utilizados foram encontrados na literatura.

Na Figura B.1, possível se observar uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo. Isto mostra que o modelo foi bastante preciso no cálculo da vazão de fundo do LPS.

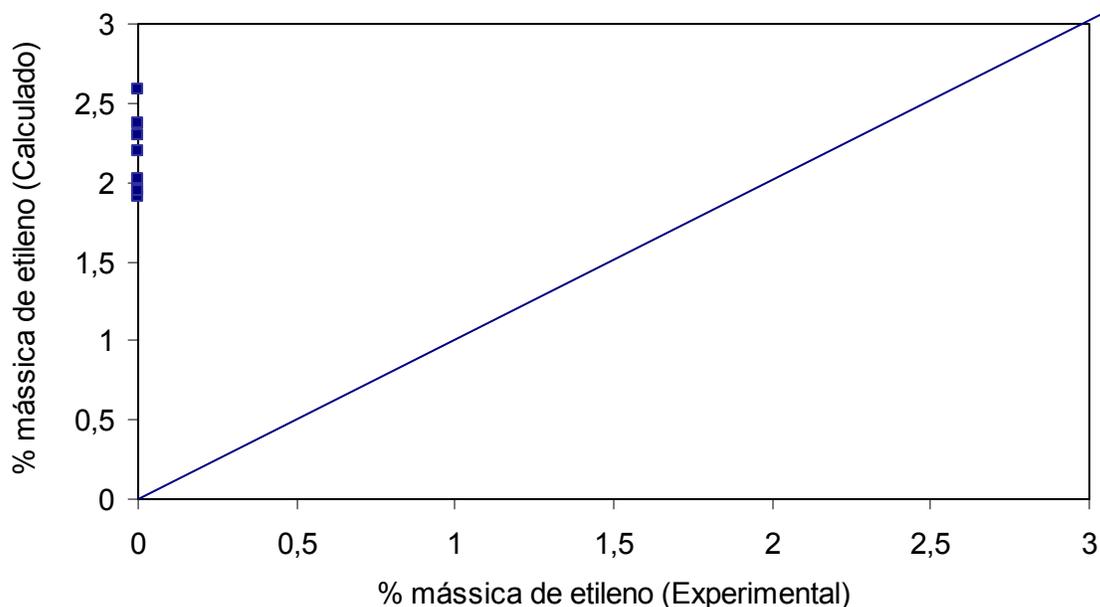


Figura B.2. Composição de etileno no fundo do LPS. Composição medida e calculada.

Na Figura B.2 pode-se verificar um desvio permanente entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo PC-SAFT para a composição de etileno no fundo do LPS. Esse tipo de comportamento também foi observado nas simulações feitas no Separador de Pressão Intermediária (IPS, *Intermediare Pressure Separator*) da planta PEL (Polietileno Linear). Isto é decorrente de uma das hipóteses estabelecidas na geração de dados experimentais (Apêndice D), na qual se assume que não há etileno no fundo do LPS. Através da modelagem, é possível se verificar que o modelo PC-SAFT prevê a presença de etileno no fundo do separador.

Não foram apresentados os gráficos para a composição de etano, propeno, propano e polímero no fundo do LPS, pois todos os pontos experimentais estavam acumulados em torno de um valor central (zero, no caso dos solventes e 100 no caso do polímero).

A Tabela B.3 apresenta os desvios encontrados entre os valores experimentais e calculados pelo modelo PC-SAFT, para a vazão e a composição no fundo do LPS. É possível se verificar que os desvios para a composição mássica de etano, propeno e propano no fundo do LPS são nulos. Isto indica que o modelo foi preciso na descrição desses componentes no sistema.

Tabela B.3. Fundo do LPS-PEBD. Vazão e composição mássica

Resina	F15 (vazão)	% etileno	% etano	% propeno	% propano	% PEBD
[-]	Desvio Relativo (%)	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
PEBD-1	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-2	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-3	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-4	-0,03	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,03
PEBD-5	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,03
PEBD-6	-0,03	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-7	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
PEBD-8	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02

### B.2.2. Topo do LPS

As Figuras B.3-B.7 mostram uma comparação entre os dados experimentais e calculados pelo modelo PC-SAFT para a corrente de topo do LPS.

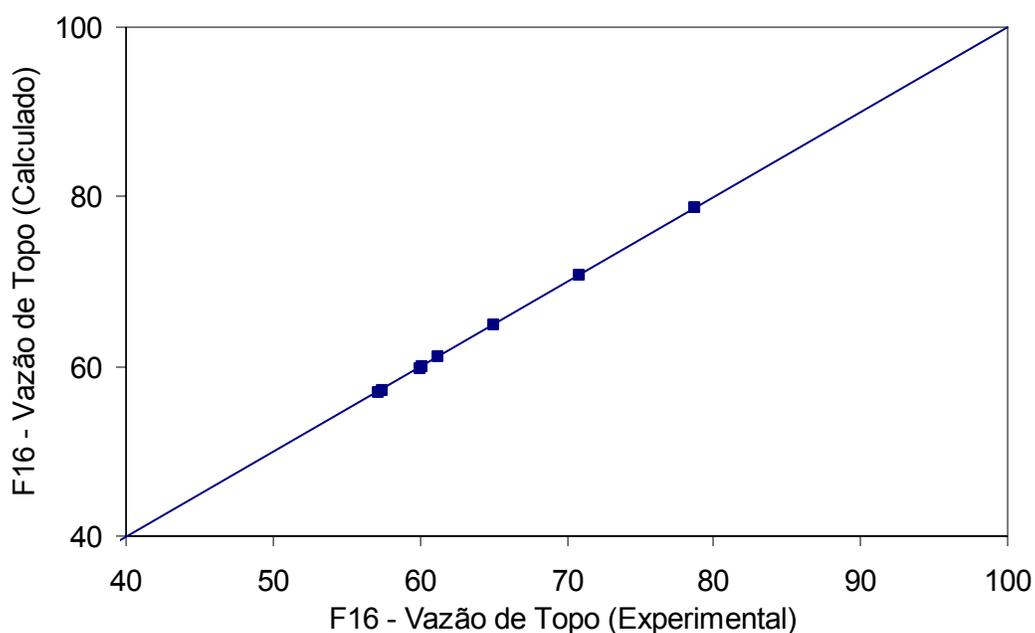


Figura B.3. Vazão de topo do LPS. Vazão medida e calculada (dados normalizados). Os parâmetros de intereção utilizados foram encontrados na literatura.

Na Figura B.3, possível se observar uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo. Isto mostra que o modelo também foi bastante preciso no cálculo da vazão de topo do LPS.

Uma boa correspondência entre o modelo e os dados experimentais também pode ser verificada nas Figuras B.4-B.7, que representam as composições de etileno, etano, propeno e propano no topo do LPS.

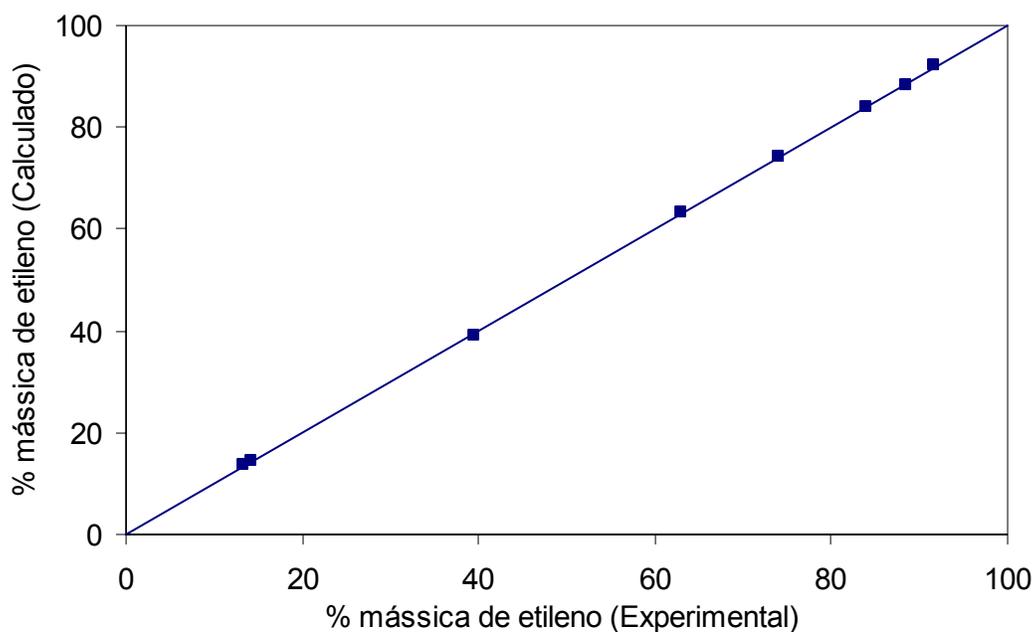


Figura B.4. Composição de etileno no topo do LPS. Composição medida e calculada.

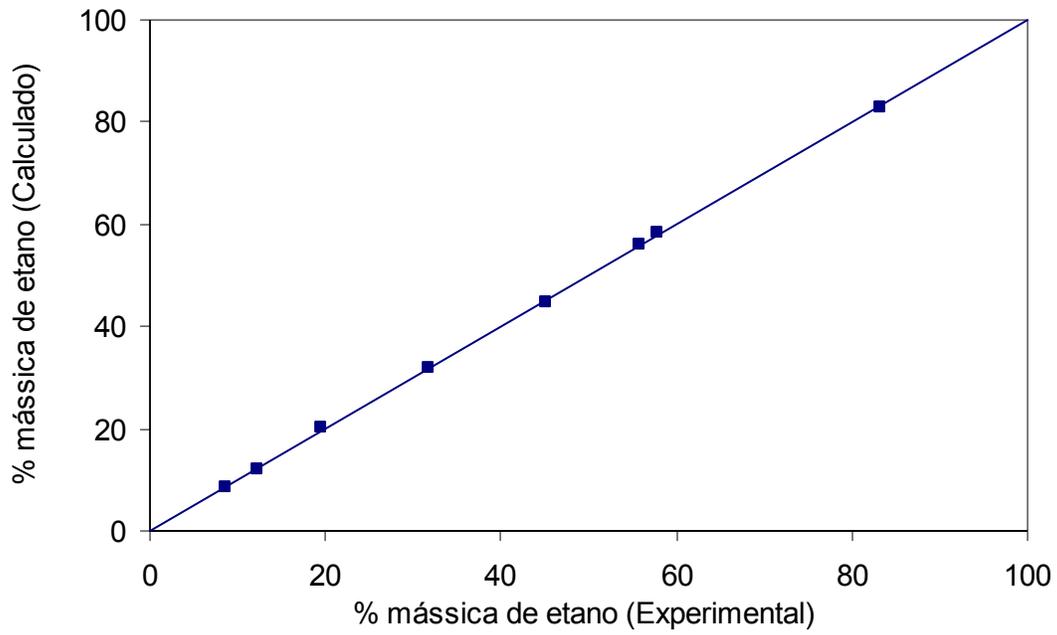


Figura B.5. Composição de etano no topo do LPS. Composição medida e calculada.

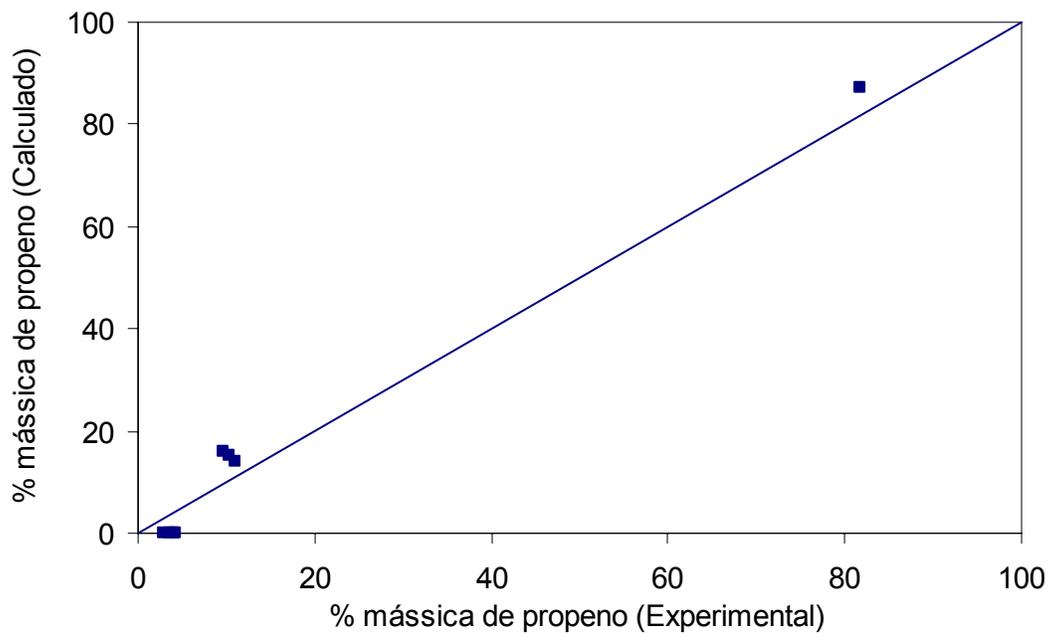


Figura B.6. Composição de propeno no topo do LPS. Composição medida e calculada.

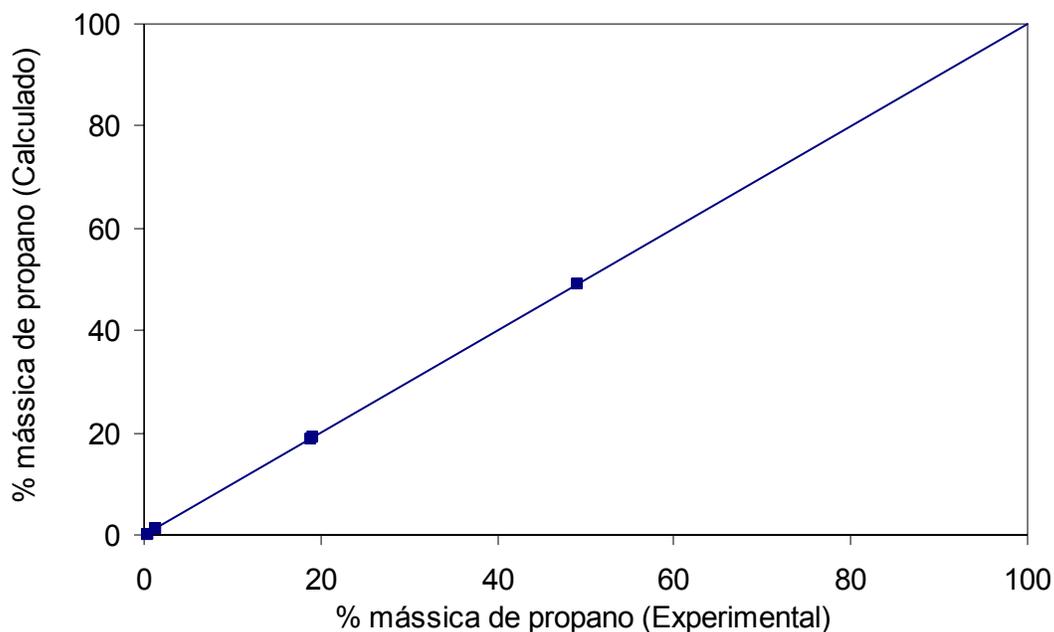


Figura B.7. Composição de propano no topo do LPS. Composição medida e calculada.

A Tabela B.4 apresenta os desvios encontrados entre os valores experimentais e calculados pelo modelo PC-SAFT, para a vazão e a composição no topo do LPS. O modelo também foi preciso na modelagem da composição de polímero (PEBD) no topo do separador. É possível se verificar o desvio zero para a composição mássica de polímero.

Tabela B.4. Desvios nas Propriedades de Topo do LPS-PEBD.

Resina	F16 (vazão)	% etileno	% etano	% propeno	% propano	% PEBD
[-]	Desvio Relativo (%)	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
PEBD-1	0,10	-0,03	0,01	0,01	0,00	0,00
PEBD-2	0,08	0,00	0,01	-0,02	0,00	0,00
PEBD-3	0,10	-0,02	-0,01	0,01	0,02	0,00
PEBD-4	0,12	0,00	-0,02	0,01	0,01	0,00
PEBD-5	0,08	0,00	-0,02	0,01	0,01	0,00
PEBD-6	0,09	-0,02	0,02	-0,01	0,02	0,00
PEBD-7	0,07	-0,01	0,01	-0,02	0,02	0,00
PEBD-8	0,05	0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,00

### B.3. Comentários

Há uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo PC-SAFT, utilizando-se parâmetros de interação binária encontrados na literatura.

## Apêndice B – Equilíbrio Líquido-Vapor – Separador de Baixa Pressão – Planta PEBD

A hipótese estabelecida para o cálculo da composição de etileno nas correntes de topo e fundo do LPS teve grande impacto na comparação entre os dados experimentais e o modelo.

Não se mostrou necessária a estimação de novos parâmetros de interação para a modelagem dos dados industriais.

**Apêndice C – Equilíbrio Líquido-Vapor –  
Separador de Pressão Intermediária – Planta PEL**

## C.1. Introdução

Neste apêndice serão apresentadas as superfícies do efeito das variações de temperatura (T) e de pressão (P) nas correntes de fundo e de topo do Separador de Pressão Intermediária (IPS, *Intermediare Pressure Separator*) da Planta PEL.

As superfícies foram construídas a partir de dados gerados pelo simulador com base num planejamento fatorial com ponto central, de acordo com a Tabela C.1.

Tabela C.1. Planejamento fatorial de 2 níveis com ponto central.

<b>T</b>	<b>P</b>
+1	+1
-1	+1
0	0
+1	-1
-1	-1

O valor 0 (zero) indica o uso do valor das variáveis de processo nas condições normais de operação. Os valores +1 e -1 indicam a operação num valor +5% e -5% em relação ao ponto normal de operação, respectivamente.

## C.2. Simulação com Estimação do kij

### C.2.1. Vazão e Composições de Fundo do IPS

As Figuras C.1-C.6 representam o efeito das variações de temperatura e de pressão na vazão e nas composições de fundo do IPS. Em todas as figuras é possível se observar que o modelo teve um comportamento qualitativo consistente.

Observando a Figura C.1, por exemplo, é possível verificar o aumento da vazão de fundo (F4) do IPS, quando a pressão é aumentada e a temperatura é diminuída. Esse comportamento era esperado, uma vez que o aumento da pressão dificulta a vaporização dos compostos, o que aumenta as suas quantidades no fundo do separador. De forma semelhante, a diminuição da temperatura no sistema diminui a pressão de vapor dos compostos, tornado também mais difícil a sua vaporização. Essas análises também podem ser feitas nas superfícies que descrevem o comportamento das composições no fundo do IPS.

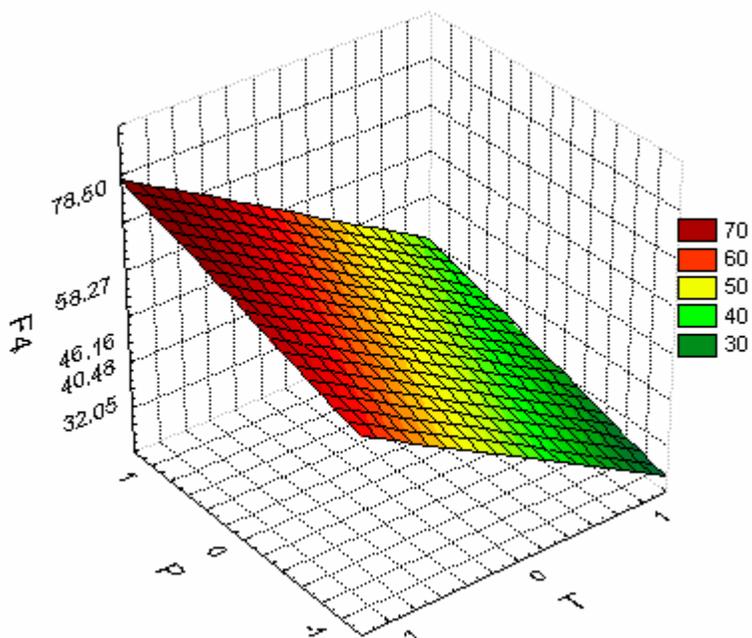


Figura C.1. Efeito da variação da temperatura e pressão na vazão no fundo do IPS (dados normalizados).

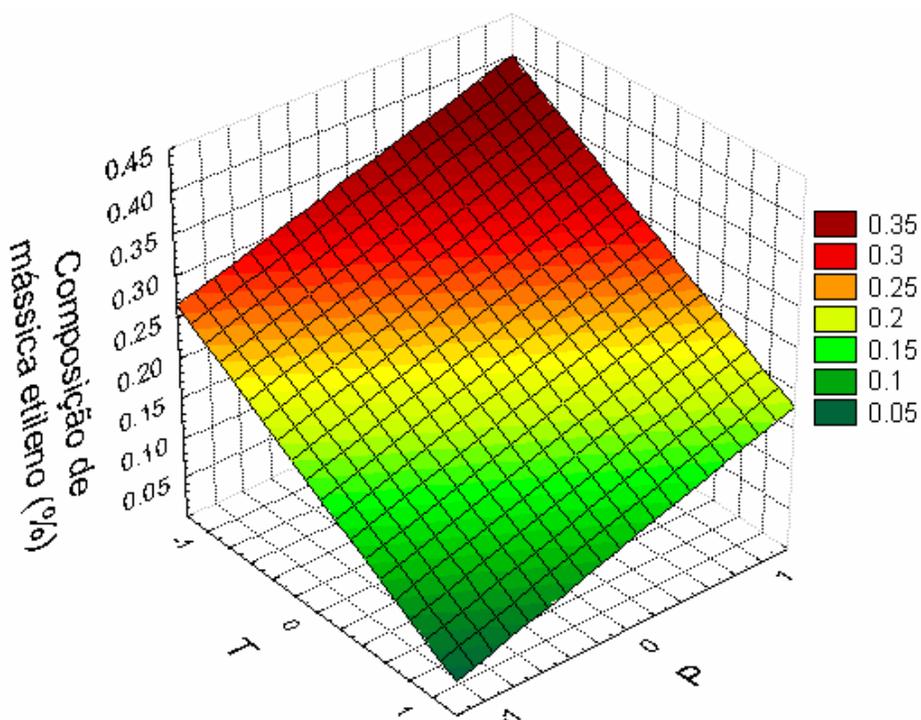


Figura C.2. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de etileno no fundo do IPS.

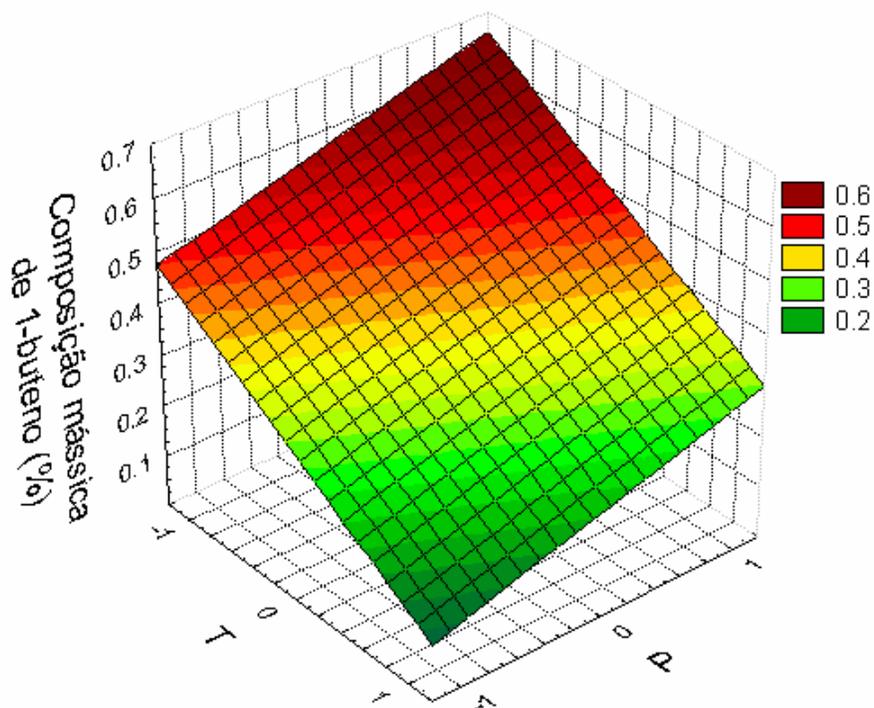


Figura C.3. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-buteno no fundo do IPS.

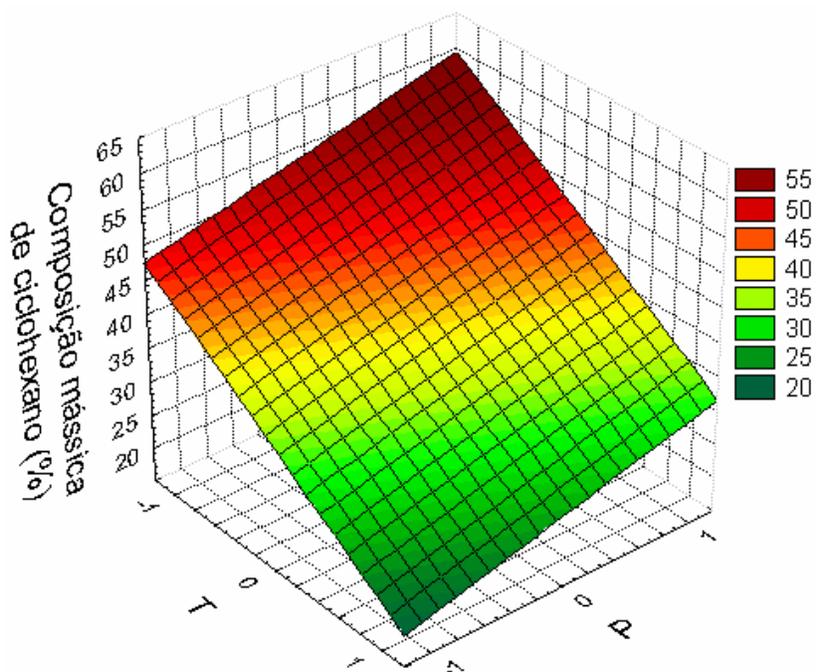


Figura C.4. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de ciclohexano no fundo do IPS.

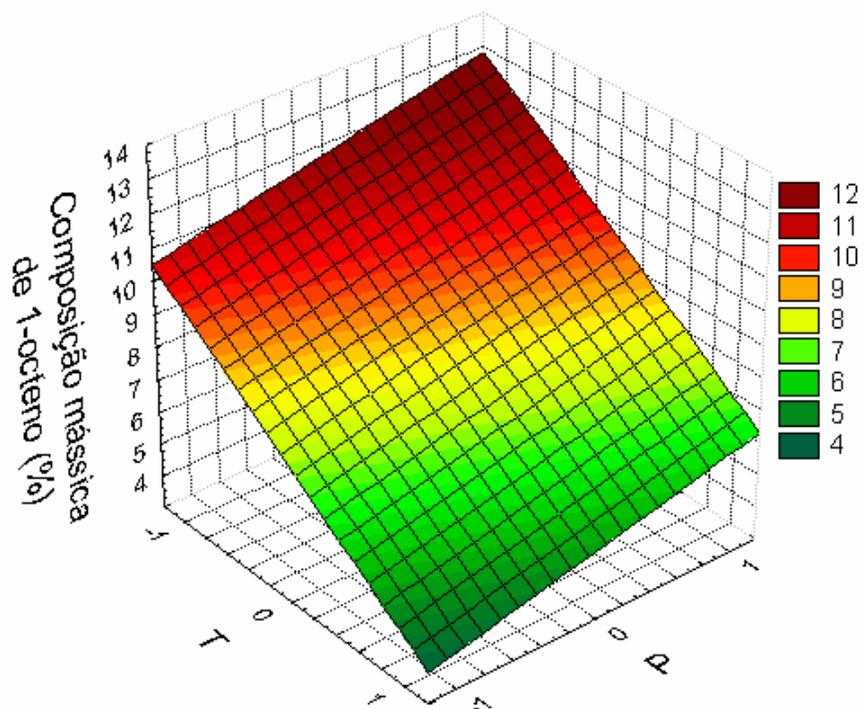


Figura C.5. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-octeno no fundo do IPS.

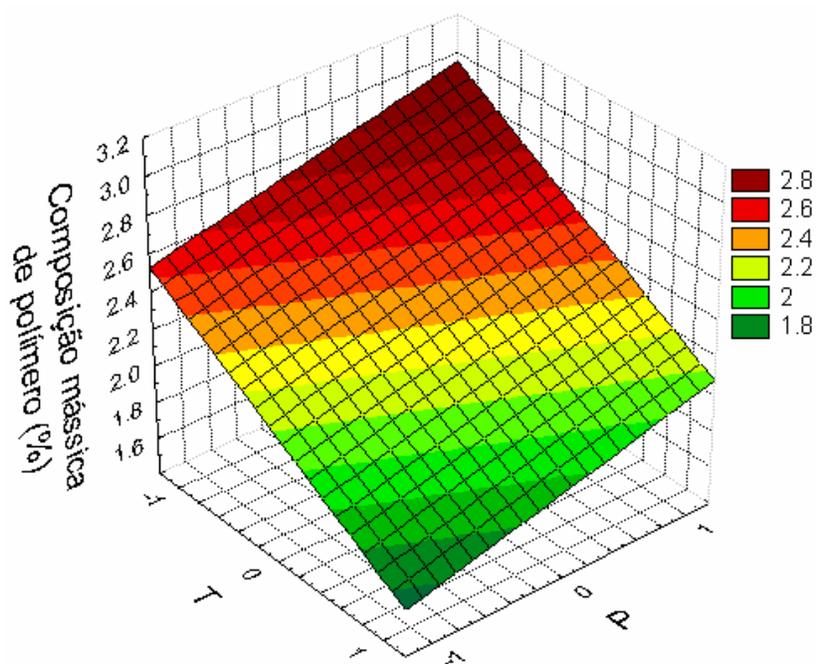


Figura C.6. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de polímero no fundo do IPS.

### C.2.2. Vazão e Composição de Topo do IPS

As Figuras C.7-C.11 representam o efeito das variações de temperatura e de pressão na vazão e composições de topo do IPS.

Uma análise semelhante a feita na Figura C.1 pode ser feita na Figura C.7.

Na Figura C.7 é possível verificar o aumento da vazão de topo do IPS, quando a pressão é diminuída e a temperatura é aumentada. Uma vez que a diminuição da pressão facilita a vaporização dos compostos, aumentam suas quantidades no topo do separador. De forma semelhante, o aumento da temperatura no sistema aumenta a pressão de vapor dos compostos, tornando também mais fácil a sua vaporização. Essas análises também podem ser feitas nas superfícies que descrevem o comportamento das composições no topo do IPS.

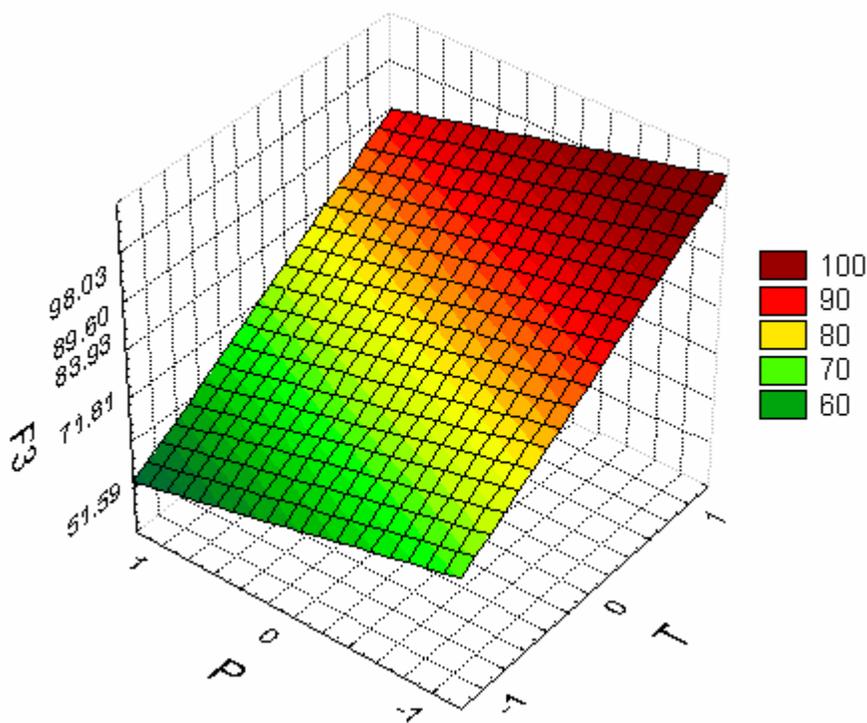


Figura C.7. Efeito da variação da temperatura e pressão na vazão no topo do IPS (dados normalizados).

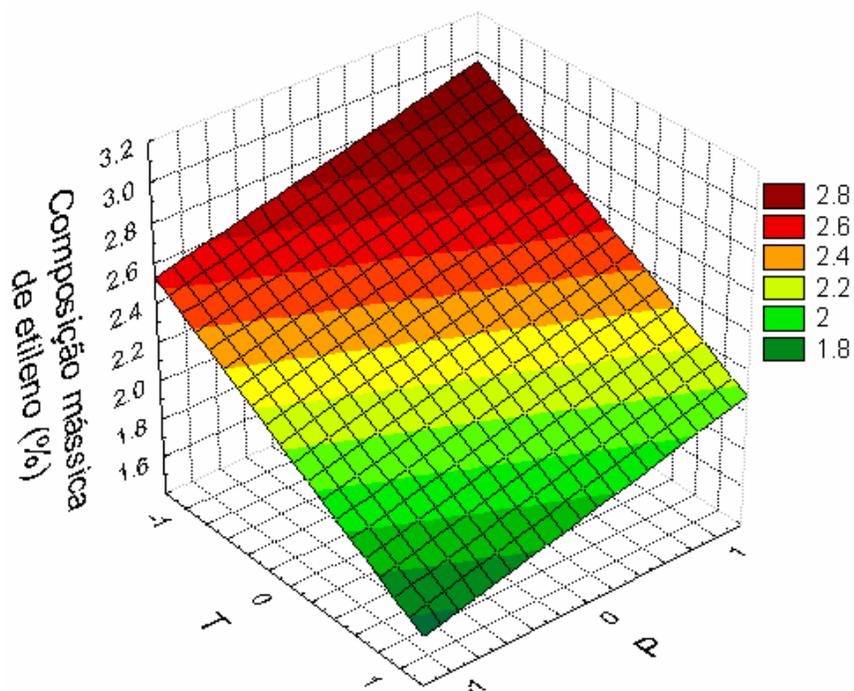


Figura C.8. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de etileno no topo do IPS.

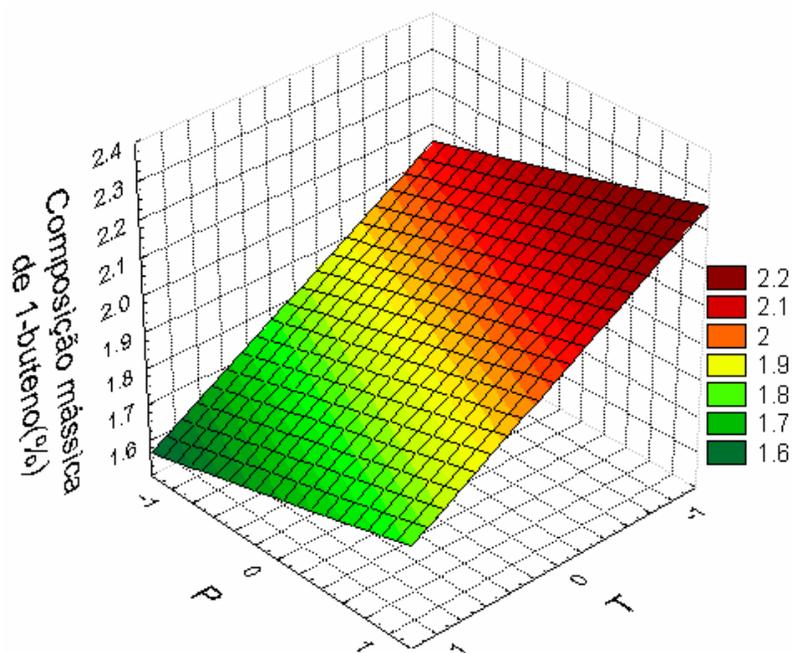


Figura C.9. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-buteno no topo do IPS.

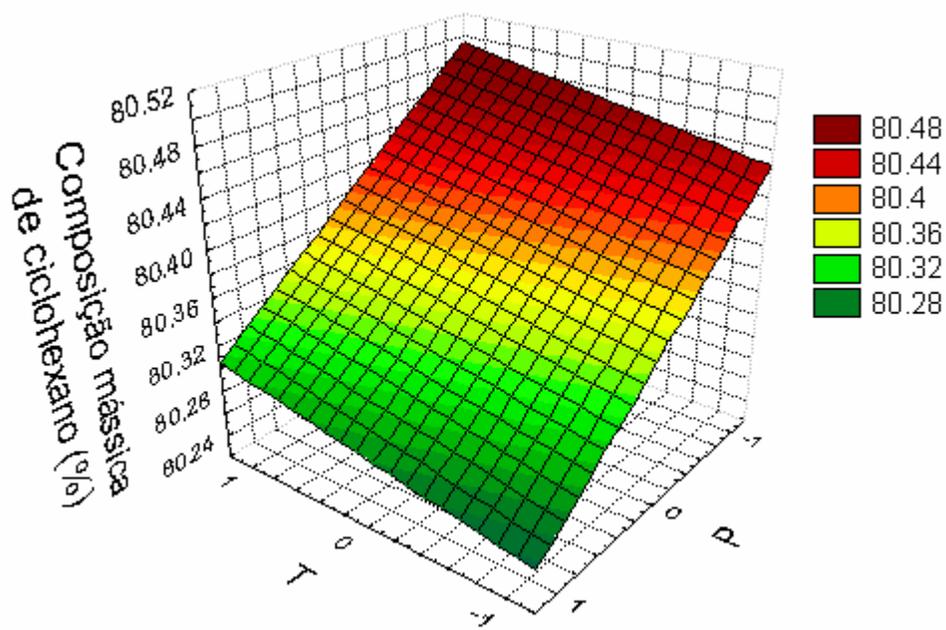


Figura C.10. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de ciclohexano no topo do IPS.

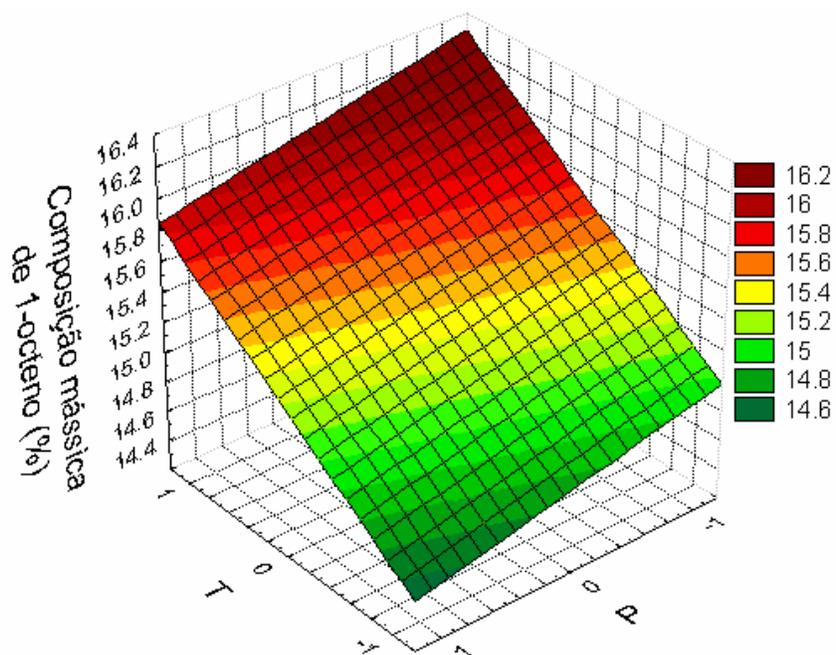


Figura C.11. Efeito da variação da temperatura e pressão na composição de 1-octeno no topo do IPS.

### **C.3. Comentários**

Foram feitas simulações no Separador de Pressão Intermediária (IPS) da Planta PEL, analisando diferentes condições operacionais, sendo tais condições estabelecidas com base num planejamento fatorial de experimentos. Nestes experimentos a temperatura e pressão foram variadas de forma pré-estabelecida, enquanto todas as demais variáveis foram mantidas constantes.

Foi utilizado o modelo PC-SAFT para descrever o equilíbrio líquido-vapor existente neste equipamento.

O modelo foi capaz de representar qualitativamente o comportamento do IPS nas condições especificadas, sendo possível se prever as vazões e composições de topo e fundo para diferentes condições de operação, utilizando o modelo.

Para verificar o desempenho quantitativo do modelo é necessária a obtenção de dados experimentais da Planta.

## **Apêndice D – Coleta, Tratamento e Análise de Dados Industriais**

## **D.1. Introdução**

Neste apêndice, todo o procedimento de experimentos (projeto e/ou coleta), análise e tratamento dos dados industriais utilizados na estimativa dos parâmetros e validação do modelo é descrito e discutido.

Dado o fato de que os modelos utilizados são estacionários (simulação estática), os dados devem ser coletados com a planta operando no estado estacionário, ou próximo disso.

A seguir será descrito o procedimento seguido para a coleta e o tratamento dos dados industriais, aplicado nas plantas de PEL (Polietileno Linear) e de PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), e, na seqüência, serão mostradas as equações utilizadas nos balanços de massa e energia em ambas as plantas.

## **D.2. Coleta dos Dados Experimentais**

Para a coleta e o tratamento dos dados industriais foram seguidos os seguintes passos:

1. A frequência de aquisição de dados do SDCD (Sistema Digital de Controle Distribuído) foi ajustada para 1 medição/minuto;
2. Foram construídos gráficos para verificação do comportamento do processo, utilizando-se dados históricos de produção. O eixo das abscissas é o tempo e o eixo das ordenadas representa as variáveis de processo (temperatura, pressão, vazão e composição) e a indicação do tipo de resina que foi produzido;
3. Foi selecionada uma região onde visualmente não se observam grandes oscilações ou tendências de crescimento ou diminuição das variáveis de processo. Essa região foi considerada como um estado estacionário. Evitou-se escolher regiões próximas a momentos de transição de resina;
4. Escolhida a região, foram coletados 10 pontos de cada variável de processo necessária para a simulação, o que equivale a 10 minutos de operação;

5. Os dados selecionados são alimentados a um programa de computador, onde os cálculos dos balanços de massa e energia são feitos automaticamente, utilizando-se as equações apresentadas neste Apêndice;
6. Os dados coletados nesses 10 minutos de operação, para cada resina, são utilizados para determinar o valor médio e a variância das variáveis para cada resina. Assim sendo, cada resina é representada por um valor acompanhado da incerteza da medição, para cada variável de processo, ao invés dos 10 pontos para cada variável coletados inicialmente.

Dessa forma, os valores médios das variáveis de processo já podem ser utilizados para a simulação e validação do modelo. Os valores médios são calculados Eqs. D.1.

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N X_i \quad \text{D.1}$$

### D.3. Planta de PEL em Solução

A planta de PEL produz polietilenos lineares que vão de baixa a alta densidade, classificando assim as resinas produzidas em diferentes grupos (famílias).

Como matéria-prima para a produção dessas resinas são utilizados o etileno (ET), como principal reagente, o 1-butenos (BT) e o 1-octeno (OC), como comonômeros. Além disso, a polimerização é conduzida em solução, onde o solvente utilizado é o cicloexano (CH).

Assim, a depender da família de resinas que se deseja produzir, são introduzidos no reator: ET+CH ou ET +CH +BT ou ET+CH+OC ou ET+CH+BT+OC.

Após a reação, a descarga do reator é encaminhada para a seção de separação, constituída basicamente por dois vasos separadores: IPS (*Intermediare Pressure Separator*, Separador de Pressão Intermediária) e LPS (*Low Pressure Separator*, Separador de Baixa Pressão). A Figura D.1 ilustra de forma simplificada esse processo, onde: REATOR é o conjunto de reatores (CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*, tubular e tubular

finalizador); IPS é o separador primário; LPS é o separador secundário; e V1 e V2 são vasos de recuperação de comonômeros presentes em diferentes áreas da planta.

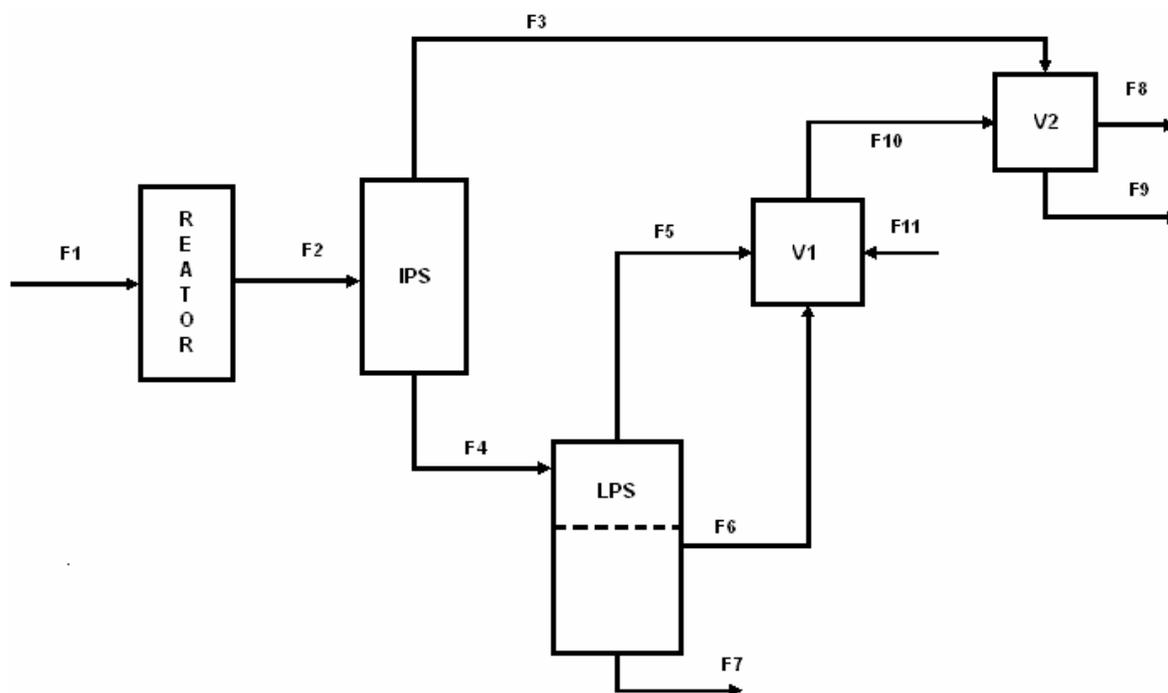


Figura D.1. Fluxograma Simplificado do Processo da Planta PEL.

Para o estudo em questão foi escolhido o separador primário (IPS). O IPS foi modelado como sendo um vaso de separação (*flash*) isotérmico, sendo especificados no cálculo os valores de  $F$ ,  $T$ ,  $P$  e  $z$  (vazão de alimentação, temperatura, pressão e composição de alimentação, respectivamente). Assim, o programa deve calcular  $V$  e  $y$  (vazão e composição do topo) e  $L$  e  $x$  (vazão e composição do fundo). Ou seja, para a simulação do IPS precisa-se conhecer todas as vazões ( $F2$ ,  $F3$  e  $F4$ ), todas as composições ( $x$  – fundo,  $y$  – topo e  $z$  – alimentação), temperatura e pressão. Os valores especificados servirão como entradas para o programa, e os valores calculados serão utilizados para a validação do modelo.

Uma vez que se deseja validar o modelo desenvolvido, precisa-se de dados experimentais. Tais dados experimentais são constituídos de entradas ( $F2$ ,  $T$ ,  $P$  e  $z$ ) e saídas ( $F3$ ,  $y$ ,  $F4$  e  $x$ ).

Embora tecnicamente existam instrumentos para a medição de todas essas variáveis, a instalação e a manutenção de tantos instrumentos seriam muito dispendiosas. Assim, a coleta de dados experimentais foi feita de forma indireta, através de balanços de massa e energia (utilizando alguns instrumentos de medição em diferentes pontos da planta) e de algumas considerações feitas, com base na documentação do processo.

### *D.3.1. Pontos de Medição*

Os pontos de medição disponíveis na planta são os seguintes (Figura IV.1):

- Apenas as vazões F7-F11 possuem instrumentos de medição. As vazões são medidas em unidade mássica (ton/h);
- Na corrente F1 existe instalado um analisador que indica a percentagem mássica de 1-octeno nesta corrente;
- São medidas também temperaturas e pressões no reator e nos vasos separadores.

### *D.3.2. Considerações na Área de Reação.*

Para esta área, as seguintes considerações foram assumidas:

- Na área de reação considerou-se que as conversões de 1-buteno (BT) e 1-octeno (OC) são 10% e 8% (em massa), respectivamente, com base em informações do manual do processo (Dupont 1989). Foi também considerado que os comonômeros 1-buteno e 1-octeno não isomerizam em 2-buteno e 2-octeno, respectivamente, após a passagem pelos adsorvedores;
- O ciclohexano não reage;
- A corrente F7 (Figura D.1) é composta apenas por polímero puro.

### *D.3.3. Considerações na Área de Separação*

Para esta área, as seguintes considerações foram assumidas:

- Através de informações do manual de operação (Dupont 1989), considerou-se que 90% do 1-buteno e 50% do 1-octeno (OC) contidos na solução polimérica que alimenta o IPS vaporizam juntamente com 100% do etileno, saindo pelo topo. O polímero formado é monodisperso e nenhum polímero sai pelo topo do IPS;
- A vazão mássica total do topo é calculada através de um balanço de massa no vaso V2 (Figura D.1);
- A vazão mássica de polímero que sai do reator é medida através do medidor F7 (Figura D.1).

#### D.3.4. Balanços de Massa no Reator

A montante do reator, vale a seguinte equação, que traduz a composição da carga do reator:

$$F_1 = F_{ET\_1} + F_{CH\_1} + F_{BT\_1} + F_{OC\_1} \quad D.2$$

A jusante do reator, a composição da corrente de sua descarga vai variar de acordo com a conversão do reator. Para o cálculo desta conversão, é necessário de fazer o balanço de massa e energia no reator, além de utilizar algumas hipóteses simplificadoras.

A representação macroscópica do balanço de massa global e de energia:

$$\underbrace{\frac{dm}{dt}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{F_E \cdot \rho_E - F_S \cdot \rho_S}_{\substack{\text{Transporte} \\ \text{por} \\ \text{Fluxo(Entrada-Saída)}}} \quad D.3$$

$$\underbrace{\frac{dE}{dt}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2} v^2 + gh \right) \right]}_{\substack{\text{Transporte} \\ \text{por} \\ \text{Fluxo(Entrada-Saída)}}} + \underbrace{Vr\Delta H_R}_{\text{Geração}} + \underbrace{Q}_{\substack{\text{Troca} \\ \text{Térmica}}} - \underbrace{W}_{\substack{\text{Trabalho} \\ \text{Mecânico}}} \quad D.4$$

com  $E = U + E_{cinética} + E_{potencial}$

onde  $F$  é vazão volumétrica de alimentação,  $\rho$  é a massa específica,  $V$  é o volume reacional,  $r$  é a taxa de reação,  $\Delta H_R$  é a entalpia de polimerização,  $Q$  e  $W$  são as taxas de troca térmica e de trabalho mecânico, respectivamente, sendo os subscritos “E” e “S” relativos a entra e saída, respectivamente

Assumindo que o reator é um sistema adiabático que opera a volume constante, que as propriedades físicas (densidade e calor específico) da alimentação e descarga são constantes e iguais, e desprezando contribuições relativas às energia cinética e potencial, além do trabalho mecânico, tem-se:

$$0 = F_E \rho_E - F_S \rho_S \quad D.5$$

$$0 = \underbrace{\Delta H}_{\substack{\text{Transporte} \\ \text{por} \\ \text{Fluxo(Entrada-Saída)}}} + \underbrace{Vr\Delta H_R}_{\text{Geração}} \quad D.6$$

Onde  $\Delta H$  é a variação de energia relacionada ao fluxo material, podendo ser escrito de acordo com a D.7.

$$\Delta H = F_E \rho_E C_{pE} T_E - F_S \rho_S C_{pS} T_S \quad D.7$$

Agrupando as D.5 a D.7, chega-se facilmente a expressão:

$$produtividade = Vr = \frac{F\rho C_p \Delta T}{\Delta H_R} \quad D.8$$

Onde  $\Delta T$  é a variação de temperatura no reator

Assim, a conversão do reator so processo PEL pode ser facilmente escrita na forma:

$$\eta = \frac{\textit{produtividade}}{F1} \quad \text{D.9}$$

A vazão de etileno que sai do reator pode ser calculada com base nestas equações, onde  $\eta$  é a conversão.

$$F_{ET\_2} = F_{ET\_1} - (\eta \cdot F_{ET\_1})/100 \quad \text{D.10}$$

Com base nas hipóteses de que apenas 10% do 1-buteno e 8% do 1-octeno que entram no reator reagem, as vazões de 1-buteno e 1-octeno na saída do reator são dadas por:

$$F_{BT\_2} = 0,9 \cdot F_{BT\_1} \quad \text{D.11}$$

$$F_{OC\_2} = 0,92 \cdot F_{OC\_1} \quad \text{D.12}$$

Usando também as hipóteses de que o ciclohexano que alimenta o sistema não reage, e que a corrente F7 é constituída apenas por polímero, tem-se que:

$$F_{CH\_2} = F_{CH\_1} \quad \text{D.13}$$

$$F_{PEL\_2} = F_7 \quad \text{D.14}$$

Dessa forma, as composições de etileno, 1-buteno, 1-octeno, ciclohexano e polímero na corrente F2 (alimentação do IPS) podem ser calculadas de acordo com a D.15.

$$z_{i\_2} = \frac{F_{i\_2}}{F_2} \quad i = ET, BT, OC, CH, PEL \quad D.7$$

### D.3.5. Balanços de Massa no Topo do Separador

O cálculo da vazão e composição do topo do IPS foi realizado com base em balanços de massa e nas hipóteses feitas. Para calcular a vazão mássica de F3 foram utilizadas as vazões F8-F10, que são medidas, como mostrado na sub-seção D.3.1.

$$F_3 = F_8 + F_9 - F_{10} \quad D.16$$

Com base na hipótese de que todo eteno, 90 e 50% (em massa) do 1-buteno e do 1-octeno, respectivamente, que alimentam o IPS vaporizam, suas composições mássicas no topo do IPS podem ser calculadas de acordo com as Eqs. D.18 - D.20.

$$y_{ET\_3} = \frac{F_{ET\_2}}{F_3} \quad D.17$$

$$y_{BT\_3} = 0,1 \cdot \frac{F_{BT\_2}}{F_3} \quad D.18$$

$$y_{OC\_3} = 0,5 \cdot \frac{F_{OC\_2}}{F_3} \quad D.19$$

Para finalizar o cálculo das composições mássicas do topo do IPS, foi utilizada a hipótese de que não há polímero na fase vapor. Desta forma, é possível se calcular as composições mássicas de polímero e ciclohexano, como mostado nas Eqs. D.20 e D.21.

$$y_{PEL\_3} = 0 \quad D.20$$

$$y_{CH\_3} = 100 - (y_{ET\_3} + y_{BT\_3} + y_{OC\_3} + y_{PEL\_3}) \quad D.21$$

### D.3.6. Balanços de Massa no Fundo do Separador

De forma semelhante à anterior, o cálculo da vazão e composição do fundo do IPS foi realizado com base em balanços de massa e nas hipóteses feitas. Para calcular a vazão mássica de F4 foram utilizadas as vazões F2 e F3. Como os balanços foram feitos no estado estacionário, a vazão F2 é igual à vazão F1, que por sua vez é especificada no projeto do processo, e, portanto, é conhecida. Já a vazão F3 foi calculada anteriormente (sub-seção D.3.5).

$$F_4 = F_2 - F_3 \quad \text{D.22}$$

Baseado na mesma hipótese relacionada à vaporização do etileno, 1-buteno e 1-octeno, suas composições mássicas no fundo do IPS podem ser calculadas de acordo com as Eqs. D.23 - D.25.

$$x_{ET\_4} = 0 \quad \text{D.23}$$

$$x_{BT\_3} = 0,9 \cdot \frac{F_{BT\_2}}{F_4} \quad \text{D.24}$$

$$x_{OC\_3} = 0,5 \cdot \frac{F_{OC\_2}}{F_4} \quad \text{D.25}$$

De forma semelhante àquela feita anteriormente, foi utilizada a hipótese de que não há polímero na fase vapor. Desta forma, é possível se calcular as composições mássicas de ciclohexano e polímero, como mostrado nas Eqs. D.26 e D.27.

$$x_{PEL} = \frac{F_{PEL\_2}}{F_4} \quad \text{D.26}$$

$$x_{CH} = 100 - (x_{ET} + x_{BT} + x_{OC} + x_{PEL})$$

#### **D.4. Planta de PEBD a Alta Pressão**

Como matéria-prima para a produção dessas resinas são utilizados: etileno (ET), como principal reagente, etano (ETA), propeno (PRE) e propano (PRA), que funcionam com agentes terminadores de cadeia.

As diferentes propriedades obtidas entre as resinas produzidas nesta planta se deve às diferentes condições operacionais e diferentes iniciadores utilizados na síntese de cada uma delas.

Após a reação, a descarga do reator é encaminhada para a seção de separação, constituída basicamente por dois vasos separadores: HPS (*High Pressure Separator*, Separador de Alta Pressão) e LPS (*Low Pressure Separator*, Separador de Baixa Pressão). A Figura D.2 ilustra de forma simplificada esse processo, onde: REATOR representa dois reatores autoclave ligados em série; IPS é o separador primário; LPS é o separador secundário; e V-01 e V-02 são vasos de recuperação de comônômeros presentes em diferentes áreas da planta.



De forma semelhante à feita anteriormente, a coleta de dados experimentais foi feita de forma indireta, através de balanços de massa e energia (utilizando alguns instrumentos de medição em diferentes pontos da planta) e de algumas considerações feitas, com base na documentação do processo.

#### *D.4.1. Pontos de Medição*

Os pontos de medição disponíveis na planta são os seguintes (Figura D.2):

- Apenas a vazão F10 possui instrumento de medição. Ela é medida em unidade mássica (ton/h);
- À vazão F8 é atribuído o valor de projeto;
- Não há polímero na fase vapor de ambos os separadores (HPS e LPS);
- Na corrente F8 existe instalado um analisador que indica a percentagem molar de etano, propeno e propano.
- São medidas também temperaturas e pressões no reator e nos vasos separadores.

#### *D.4.2. Considerações na Área de Reação*

Para esta área, as seguintes considerações foram assumidas:

- O etano não reage;
- Na área de reação considerou-se que as conversões de propeno (PRE) e propano (PRA) são 20 e 0,3% (em massa), respectivamente, com base em informações do manual do processo (Dupont 1989).
- A corrente F15 (Figura D.2) é composta apenas por polímero puro.

#### *D.4.3. Considerações na Área de Separação*

Para esta área, as seguintes considerações foram assumidas:

- Com base em informações no manual de processo (Dupont 1989), admitiu-se que 91% (em massa) dos leves (eteno, etano, propeno e propano) vaporizam, saindo no topo do HPS.

#### D.4.4. Balanços de Massa no Reator

Para o reator, os seguintes balanços podem ser feitos:

$$F_9 = F_8 - F_{10} \quad \text{D.28}$$

$$z_{ET\_9} = 100 - (z_{ETA\_9} + z_{PRE\_9} + z_{PRA\_9}) \quad \text{D.29}$$

onde F8 é a vazão especificada pelo projeto e F10 é medida.

Particularmente, o reator do processo PEBD possui uma geometria na qual 4 zonas “homogêneas” podem ser definidas. Utilizando os mesmos princípios e hipótese apresentados nas Eqs. D.3 - D.7, a conversão do reator pode ser calculada em cada uma das 4 zonas através das Eqs. D.30 e D.31.

$$produtividade\_zona\_i = \frac{q_i \cdot Cp \cdot \overline{\Delta T}_i}{\Delta H_R} \quad i = 1,2,3,4 \quad \text{D.30}$$

$$\eta\_zona\_i = \frac{produtividade\_zona\_i}{F_9} \quad \text{D.31}$$

onde  $q_i$  é vazão mássica de alimentação na zona  $i$ ,  $\rho$  e  $C_p$  são a massa específica e a capacidade calorífica da solução, respectivamente,  $\overline{\Delta T}_i$  é a variação de temperatura média na zona  $i$  do reator, e  $\Delta H_R$  é a entalpia de polimerização.

Como o reator opera com volume constante, tem-se que:

$$F_{11} = F_9 \quad \text{D.32}$$

Assim, pode-se calcular a vazão de cada componente a jusante do reator com as Eqs. D.33 - D.36.

A vazão de etileno (ET) é calculada com base na conversão global do reator.

$$F_{ET\_11} = (1 - \eta) \cdot F_9 \cdot z_{ET\_9} \quad \text{D.33}$$

Como foi admitido que o etano (ETA) não reage, e que 20 e 0,3% do propeno (PRE) e propano (PRA) reagem, respectivamente, tem-se:

$$F_{ETA\_11} = F_{ETA\_9} \quad \text{D.34}$$

$$F_{PRE\_11} = 0,8 \cdot F_{PRE\_9} \quad \text{D.35}$$

$$F_{PEBD\_11} = F_{11} - (F_{ET\_11} + F_{ETA\_11} + F_{PRE\_11} + F_{PRA\_11}) \quad \text{D.36}$$

$$F_{PRA\_11} = 0,003 \cdot F_{PRA\_9} \quad \text{D.37}$$

A composição da vazão de alimentação do HPS, por sua vez, pode ser calculada a partir da Eq. D.38.

$$z_{i\_11} = \frac{F_{i\_11}}{F_{11}} \quad i = ET, ETA, PRE, PRA, PEBD \quad \text{D.38}$$

A vazão de fundo do HPS, que por sua vez é a alimentação do LPS, pode ser calculada com a Eq. D.39.

$$F_{12} = F_{11} - F_{13} \quad \text{D.39}$$

onde:

$$F_{i_{-12}} = F_{i_{-11}} - F_{i_{-13}} \quad i = ET, ETA, PRE, PRA, PEBD \quad D.40$$

$$F_{i_{-13}} = 0,91F_{i_{-11}} \quad i = ET, ETA, PRE, PRA \quad D.41$$

Baseado na hipótese que admite que não há arraste de moléculas para o topo do HPS, tem-se:

$$F_{PEBD_{-13}} = 0 \quad D.42$$

Assim, a partir das equações D.41 - D.42, tem-se:

$$F_{12} = \sum_i F_{i_{-12}} \quad i = ET, ETA, PRE, PRA, PEBD \quad D.43$$

$$F_{13} = \sum_i F_{i_{-13}} \quad i = ET, ETA, PRE, PRA, PEBD \quad D.44$$

Desta forma, a composição de fundo do HPS (alimentação do LPS) pode ser facilmente calculada pela D.45:

$$x_{i_{-12}} = \frac{F_{i_{-12}}}{F_{12}} \quad i = ET, ETA, PRE, PRA, PEBD \quad D.45$$

Para o cálculo das composições e vazões de topo e fundo do LPS será usada primeiramente a hipótese de que todo polímero que sai do reator sai no fundo do LPS. Logo, pode-se facilmente chegar às Eqs. D.46 - D.49.

$$F_{15} = F_{PEBD_{-12}} \quad D.46$$

$$F_{ET\_15} = F_{ETA\_15} = F_{PRE\_15} = F_{PRA\_15} = 0 \quad \text{D.47}$$

$$x_{PEBD\_15} = 100 \quad \text{D.48}$$

$$x_{ET\_15} = x_{ETA\_15} = x_{PRE\_15} = x_{PRA\_15} = 0 \quad \text{D.49}$$

Como consequência, a vazão e composição de F16 pode ser calculada de acordo com as Eqs. D.50 e D.51.

$$F_{16} = F_{12} - F_{15} \quad \text{D.50}$$

$$y_{i\_16} = \frac{F_{i\_16}}{F_{16}} \quad i = ET, ETA, PRE, PRA, PEBD \quad \text{D.51}$$

## D.5. Comentários

Foi apresentado todo o procedimento de experimentos (projeto e/ou coleta), análise e tratamento dos dados industriais utilizados na estimativa dos parâmetros e validação do modelo.

O procedimento descrito aborda apenas a coleta de dados no estado estacionário, para as plantas PEL e PEBD.

Para ambos os processos os dados foram gerados a partir das medições existentes, de balanços de massa e energia, além de hipótese estabelecidas com base nos manuais de operação de ambas as plantas industriais.

## **Apêndice E – Método de Topliss**

## E.1. Introdução

Neste apêndice, será feita uma breve abordagem a respeito do método de Topliss, utilizado para a determinação das raízes da equação de estado PC-SAFT.

## E.2. Síntese do Método de Topliss

Topliss *et al.* (1988) apresentaram um procedimento para calcular a densidade para uma equação de estado não-cúbica explícita em pressão.

Durante os cálculos de equilíbrio de fases podem surgir combinações de temperatura, pressão e composição para as quais não há raiz (densidade) válida, de acordo com a equação de estado usada. Para distinguir qual o procedimento de encontrar a densidade pode ou não pode ser utilizado para identificar condições termodinamicamente instáveis ou inconsistentes, os autores examinaram como a pressão varia de acordo com a densidade à temperatura e composição constantes.

Especificando a temperatura e a composição, os parâmetros da equação de estado para a mistura são calculados e a equação de estado explícita em pressão é reduzida a uma expressão da pressão em função da densidade, ou seja,  $P = P(\rho)$ . O procedimento para determinar a densidade necessita achar o valor da densidade que “zere” esta expressão, para a pressão especificada, além de garantir que esta solução corresponda à fase de interesse. Para visualizar o procedimento de Topliss, são apresentados na Figura E.1 os tipos básicos de (Figura E.1a) e as curvas correspondentes de (Figura E.1b).

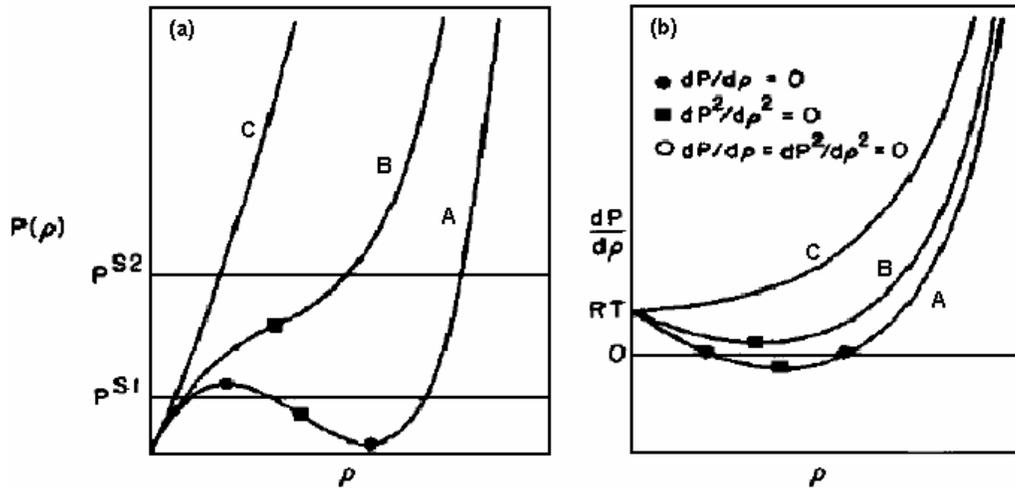


Figura E.1. Três Tipos Básicos de Curvas  $P(\rho)$  e as Curvas  $dP/d\rho$  Correspondentes

O único dado necessário para o procedimento, além das condições especificadas, é a densidade  $\rho_{lim}$  onde  $P(\rho)$  tente a infinito. O primeiro passo do procedimento do método consiste em estabelecer os limites inferior e superior de uma faixa de densidade que inclui todas as raízes com significado físico. O limite inferior  $\rho_{lb}$  é zero. O limite superior,  $\rho_{ub}$ , é estabelecido passo a passo, a partir de 40% do  $\rho_{lim}$ . A partir deste valor inicial, faz-se incrementos em direção a  $\rho_{lim}$  até que um valor adequado para  $\rho_{ub}$  seja encontrado, tal que as duas condições abaixo sejam satisfeitas simultaneamente:

$$\left. \frac{dP}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{ub}} > 0 \tag{E.1}$$

$$P(\rho_{ub}) > P^S \tag{E.2}$$

O segundo passo consiste em dois cálculos que classificam  $P(\rho)$  e determinam se a raiz desejada existe. Se existir, o terceiro passo consiste em resolver  $P(\rho) = P^S$ .

O método de Topliss assume que  $P(\rho=0)=0$  e que  $(dP/d\rho)_{\rho=0} = RT$ . Uma equação de estado que não satisfaz estes limites para gás ideal não é apropriada para

modelar a fase vapor. Além disso, ele assume que  $dP/d\rho$  pode ter um mínimo e nenhum máximo na faixa limitada. Isto é,  $dP/d\rho$  cresce monotonicamente de RT até  $(dP/d\rho)_{\rho=\rho_{ub}}$ , ou diminui até um mínimo antes de crescer para  $(dP/d\rho)_{\rho=\rho_{ub}}$ .

O algoritmo consiste em inicialmente calcular  $dP/d\rho$  em  $\rho = 0.0001 \cdot \rho_{lim}$  como aproximação de  $(d^2P/d\rho^2)_{\rho=0}$ . Se  $(d^2P/d\rho^2)_{\rho=0} > 0$ , não há mínimo em  $dP/d\rho$  (curva tipo C na Figura E.1), portanto a raiz desejada foi isolada em uma faixa onde  $P(\rho)$  é monótona, e o terceiro passo é a determinação da raiz.

Se  $(d^2P/d\rho^2)_{\rho=0} < 0$  há um mínimo em  $dP/d\rho$  (curva A ou curva B na Figura IV.1), e o procedimento consiste em determinar  $\rho_{inf}$ , a densidade para a inflexão em  $P(\rho)$  (mínimo em  $dP/d\rho$ ). Se  $(dP/d\rho)_{\rho=\rho_{inf}} > 0$ ,  $P(\rho)$  contém uma inflexão mas nenhum extremo (curva B na Figura E.1), portanto a raiz desejada foi isolada na faixa onde  $P(\rho)$  é monótona, e o terceiro passo é determinar a raiz. Se  $(dP/d\rho)_{\rho=\rho_{inf}} < 0$ ,  $P(\rho)$  contém um máximo e um mínimo (curva A na Figura E.1). A raiz correspondente a baixa densidade (máximo em  $P(\rho)$ ) está localizada entre  $\rho_{lb}$  e  $\rho_{inf}$ , e a raiz correspondente a alta densidade (mínimo em  $P(\rho)$ ) está localizada entre  $\rho_{inf}$  e  $\rho_{ub}$ . O próximo passo consiste em determinar  $\rho_{ext}$ , a densidade para os extremos em  $P(\rho)$  (zeros de  $dP/d\rho$ ). Após a determinação de  $\rho_{ext}$ ,  $P(\rho_{ext})$  é comparado com  $P^S$  para determinar se há uma raiz para a fase de interesse. Se  $P(\rho_{ext}) < P^S$  para uma fase vapor (como quando  $P^S = P^{S2}$  na Figura E.1) ou  $P(\rho_{ext}) > P^S$  para uma fase líquida, não há raiz para a fase de interesse nas condições especificadas (a única raiz é a raiz errada), e o procedimento termina. Se a raiz desejada existe, o limite apropriado é recolocado em  $\rho_{ext}$ , antes do terceiro passo que consiste na determinação da raiz.

Para determinar  $\rho_{des}$ , a raiz desejada de  $P(\rho) = P^S$ , o método de Topliss utiliza uma técnica iterativa baseada em uma aproximação quadrática de  $P(\rho)$ .

### **E.3. Comentários**

Foram mostrados os princípios de funcionamento do método de Topliss, que foi utilizado neste trabalho para a localização das raízes das fases formadas nos equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor.

## **Apêndice F – Equações para o Cálculo do Equilíbrio com o Modelo PC-SAFT**

## F.1. Introdução

O modelo PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada) é expresso em termos da energia livre de Helmholtz. A seguir, o til ( $\sim$ ) será usado para indicar propriedades reduzidas, e o circunflexo ( $\wedge$ ) para indicar propriedades molares. Este apêndice tem por objetivo apresentar as equações necessárias para o cálculo do equilíbrio de fases utilizando a equação PC-SAFT. Especificamente, apresentam-se o fator de compressibilidade,  $Z$ , e o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura,  $\phi_i$ . Para facilitar a referência, algumas equações apresentadas anteriormente serão repetidas aqui.

## F.2. Energia Livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz residual pode ser dada como:

$$a^{\sim res} = \frac{A^{res}}{N \cdot k \cdot T} \quad \text{F.1}$$

Ao mesmo tempo, uma forma de escrevê-la em termos molares,  $a^{\wedge res}$ , é:

$$a^{\sim res} = \frac{a^{\wedge res}}{R \cdot T} \quad \text{F.2}$$

A energia livre de Helmholtz residual consiste de uma contribuição de referência de cadeia rígida e de uma contribuição de dispersão. Assim, a equação PC-SAFT pode ser expressa como:

$$a^{\sim res} = a^{\sim hc} + a^{\sim disp} \quad \text{F.3}$$

F.2.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida.

A contribuição de referência de cadeia rígida é dada por:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \cdot \tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \ln[g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii})] \quad \text{F.4}$$

onde  $\bar{m}$  é o número de segmentos médio na mistura:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot m_i \quad \text{F.5}$$

A energia livre de Helmholtz de um fluido de esfera rígida é dado por:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \cdot \left[ \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 \cdot (1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \cdot \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad \text{F.6}$$

Para misturas, o termo de esferas duras,  $\tilde{a}^{hs}$ , é dado pela função de distribuição radial para fluidos de esferas rígidas, desenvolvida por Mansoori *et al.* (1971):

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad \text{F.7}$$

A Eq. F.7 para segmentos iguais torna-se:

$$g_{ii}(d_{ii})^{seg} \approx g_{ii}(d_{ii})^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3 \cdot d_{ii}}{2} \cdot \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + 2 \cdot \left[ \frac{d_{ii}}{2} \right]^2 \cdot \frac{2 \cdot \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad \text{F.8}$$

onde o termo  $\zeta$  é definido como:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad \text{F.9}$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $m_i$  é o número de segmentos por molécula  $i$ ,  $\rho$  é a densidade molar da cadeia de moléculas e  $d_{ii}$  é o diâmetro efetivo, dependente da temperatura, do componente  $i$ . Tal dependência de  $d$  com a temperatura é calculada baseado no procedimento desenvolvido por Barker e Henderson (1967):

$$d = \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{k \cdot T}\right) \right] dr \quad \text{F.10}$$

onde  $u(r)$  é o potencial intermolecular. Chen e Kreglewski (1977) resolveram a equação integral de Barker-Henderson, obtendo:

$$d_i(T) = \sigma_i \cdot \left[ 1 - C \cdot \exp\left(\frac{-3 \cdot \varepsilon}{k \cdot T}\right) \right] \quad \text{F.11}$$

onde  $\varepsilon$  é um parâmetro de interação entre os segmentos de esferas duras, específico para cada componente, e independente da temperatura. A constante de integração  $C$ , segundo Chen e Kreglewski (1977), é igual a 0,12.

### F.2.2. Contribuição de Dispersão

O termo de dispersão,  $a^{\sim disp}$ , que caracteriza a parte de perturbação da energia livre de Helmholtz residual, é dado por:

$$\tilde{a}^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot I_1(\eta, \bar{m}) \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} - \pi \cdot \rho \cdot C_1 \cdot I_2(\eta, \bar{m}) \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} \quad \text{F.12}$$

onde o termo  $C_1$  é definido como:

$$\begin{aligned} C_1 &= \left( 1 + Z^{hc} + \rho \cdot \frac{\partial [Z^{hc}]}{\partial \rho} \right)^{-1} \\ &= \left( 1 + \bar{m} \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \cdot \frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \cdot \eta^4}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^2} \right)^{-1} \end{aligned} \quad \text{F.13}$$

Foram introduzidos outros termos, para fins de organização da equação, como se segue nas Eqs. F.14 e F.15.

$$\overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot x_j \cdot m_j \cdot \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right) \cdot \sigma_{ij}^3 \quad \text{F.14}$$

$$\overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot x_j \cdot m_j \cdot \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} \right)^2 \cdot \sigma_{ij}^3 \quad \text{F.15}$$

Uma regra de mistura convencional foi aplicada para a determinação dos parâmetros para um par de segmentos desconhecidos:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \text{F.16}$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad \text{F.17}$$

As integrais da teoria da perturbação foram substituídas por uma série de potências na densidade:

$$I_1(\eta, \bar{m}, T) = I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \cdot \eta^i \quad \text{F.18}$$

$$I_2(\eta, \bar{m}, T) = I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \cdot \eta^i \quad \text{F.19}$$

onde os coeficientes  $a_i$  e  $b_i$  dependem do comprimento da cadeia de acordo com as expressões:

$$a_i(\bar{m}) = a_{oi} + \frac{\bar{m}-1}{m} \cdot a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{m} \cdot \frac{\bar{m}-2}{m} \cdot a_{2i} \quad \text{F.20}$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{oi} + \frac{\bar{m}-1}{m} \cdot b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{m} \cdot \frac{\bar{m}-2}{m} \cdot b_{2i} \quad \text{F.21}$$

As constantes universais do modelo,  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  e  $b_{2i}$ , são apresentadas na Tabela F.1.

Tabela F.1. Constantes para as integrais – Equação de Estado PC-SAFT

i	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
0	0,91056314452	-0,30840169183	-0,09061483510	0,72409469413	-0,57554980753	0,09768831158
1	0,63612814495	0,18605311592	0,45278428064	2,23827918609	0,69950955214	-0,25575749816
2	2,68613478914	-2,50300472587	0,59627007280	-4,00258494846	3,89256733895	-9,15585615297
3	-26,5473624915	21,4197936297	-1,72418291312	-21,0035768149	-17,2154716478	20,6420759744
4	97,7592087835	-65,2558853304	-4,13021125312	26,8556413627	192,672264465	-38,8044300521
5	-159,591540866	83,3186804809	13,7766318697	206,551338407	-161,826461649	93,6267740770
6	91,2977740839	-33,7469229297	-8,67284703680	-355,602356122	-165,207693456	-29,6669055852

### F.3. Pressão

A pressão pode ser calculada, em unidade de Pa = N/m<sup>2</sup>, através da aplicação da seguinte relação:

$$P = Z \cdot k \cdot T \cdot \rho \cdot \left( 10^{10} \cdot \frac{A}{m} \right)^3 \quad \text{F.22}$$

onde equações para o fator de compressibilidade podem ser desenvolvidas usando a seguinte relação termodinâmica:

$$Z = 1 + \eta \cdot \left( \frac{\partial \left[ \overset{\sim}{a}^{res} \right]}{\partial \eta} \right)_{T,xi} \quad \text{F.23}$$

Das Eqs. F.23 e F.3, tem-se:

$$Z^{res} = Z^{hc} + Z^{disp} \quad \text{F.24}$$

### F.3.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida.

A contribuição de cadeia rígida residual para o fator de compressibilidade é dada por:

$$Z^{hc} = \bar{m} \cdot Z^{hs} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \cdot \rho \cdot \frac{\partial (g_{ii}^{hs})}{\partial \rho} \quad \text{F.25}$$

onde  $Z^{hs}$  é a contribuição residual de esfera rígida, dada por:

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2}{\zeta_0 \cdot (1 - \zeta_3)^2} + \frac{3 \cdot \zeta_2^3 - \zeta_3 \cdot \zeta_2^3}{\zeta_0 \cdot (1 - \zeta_3)^3} \quad \text{F.26}$$

$$\begin{aligned} \rho \cdot \frac{\partial(g_{ij}^{hs})}{\partial \rho} = & \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \left( \frac{3 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) \\ & + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \left( \frac{4 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad \text{F.27}$$

### F.3.2. Contribuição de Dispersão.

A contribuição de dispersão para o fator de compressibilidade pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} Z^{disp} = & -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_1)}{\partial \eta} \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} \\ & - \pi \cdot \rho \cdot \overline{m} \cdot \left[ C_1 \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} + C_2 \cdot \eta \cdot I_2 \right] \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} \end{aligned} \quad \text{F.28}$$

onde:

$$\frac{\partial(\eta \cdot I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\overline{m}) \cdot (j+1) \cdot \eta^j \quad \text{F.29}$$

$$\frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\overline{m}) \cdot (j+1) \cdot \eta^j \quad \text{F.30}$$

e  $C_2$  é definido como:

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \cdot \left( \overline{m} \cdot \frac{-4 \cdot \eta^2 + 20 \cdot \eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-\overline{m}) \cdot \frac{2 \cdot \eta^3 + 12 \cdot \eta^2 - 48 \cdot \eta + 40}{[(1-\eta) \cdot (2-\eta)]^3} \right) \quad \text{F.31}$$

#### F.4. Coeficiente de Fugacidade

O coeficiente de fugacidade pode ser correlacionado com o potencial químico residual de acordo com:

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^{res}(T, \nu)}{k \cdot T} - \ln Z \quad \text{F.32}$$

O potencial químico pode ser obtido como:

$$\frac{\mu_k^{res}(T, \nu)}{k \cdot T} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) + \left( \frac{\partial \left[ \tilde{a}^{res} \right]}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, xi \neq k} - \sum_{j=1}^{nc} x_j \cdot \left( \frac{\partial \left[ \tilde{a}^{res} \right]}{\partial x_j} \right)_{T, \rho, xi \neq j} \quad \text{F.33}$$

A partir da Eq. F.3 tem-se:

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_i} \right)_{T, \rho, xj \neq k} = \left( \frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_i} \right)_{T, \rho, xj \neq k} + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_i} \right)_{T, \rho, xj \neq k} \quad \text{F.34}$$

Por conveniência, pode-se representar as derivadas da Eq. F.9 com a fração molar como:

$$\zeta_{n, xk} = \left( \frac{\partial \zeta_{n, xk}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, xj \neq k} = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot m_k \cdot d_k^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad \text{F.35}$$

## F.4.1. Contribuição de Referência de Cadeia Rígida.

A contribuição de referência de cadeia rígida é dada por:

$$\left( \frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,xj \neq k} = m_k \cdot \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \cdot \left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,xj \neq k} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot (m_i - 1) \cdot \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \cdot \left( \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,xj \neq k} \quad \text{F.36}$$

onde:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,xj \neq k} &= - \frac{\zeta_{0,xk}}{\zeta_0} \cdot \tilde{a}^{hs} \\ &+ \frac{1}{\zeta_0} \cdot \left[ \frac{3 \cdot (\zeta_{1,xk} \cdot \zeta_2 + \zeta_1 \cdot \zeta_{2,xk})}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \right. \\ &\frac{3 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_{2,xk}}{\zeta_3 \cdot (1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3 \cdot \zeta_{3,xk} \cdot (3 \cdot \zeta_3 - 1)}{\zeta_3^2 \cdot (1 - \zeta_3)^3} \\ &\left. + \left( \frac{3 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_{2,xk} \cdot \zeta_3 - 2 \cdot \zeta_2^3 \cdot \zeta_{3,xk}}{\zeta_3^3} - \zeta_{0,xk} \right) \cdot \ln(1 - \zeta_3) + \left( \zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \cdot \frac{\zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)} \right] \end{aligned} \quad \text{F.37}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,xj \neq k} &= \frac{\zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \left( \frac{3 \cdot \zeta_{2,xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{6 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^3} \right) \\ &+ \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \left( \frac{4 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_{2,xk}}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{6 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_{3,xk}}{(1 - \zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad \text{F.38}$$

## F.4.2. Contribuição de Dispersão.

A contribuição de dispersão é dada por:

$$\left( \frac{\partial a}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_j \neq k}^{\sim disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \left[ I_{1,xk} \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} + I_1 \cdot \overline{(m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3)}_{xk} \right] - \pi \cdot \rho \cdot \left\{ m_k \cdot C_1 \cdot I_2 + \bar{m} \cdot C_{1,xk} \cdot I_2 + \bar{m} \cdot C_1 \cdot I_{2,xk} \right\} \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} + \bar{m} \cdot C_1 \cdot I_2 \cdot \overline{(m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3)}_{xk} \quad \text{F.39}$$

onde:

$$\overline{(m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3)}_{xk} = \frac{\partial \overline{(m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3)}}{\partial x_k} = 2 \cdot m_k \cdot \sum_{j=1}^{nc} x_j \cdot m_j \cdot \left( \frac{\varepsilon_{kj}}{k \cdot T} \right) \cdot \sigma_{kj}^3 \quad \text{F.40}$$

$$\overline{(m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3)}_{xk} = \frac{\partial \overline{(m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3)}}{\partial x_k} = 2 \cdot m_k \cdot \sum_{j=1}^{nc} x_j \cdot m_j \cdot \left( \frac{\varepsilon_{kj}}{k \cdot T} \right)^2 \cdot \sigma_{kj}^3 \quad \text{F.41}$$

$$C_{1,xk} = \frac{\partial C_1}{\partial x_K} = C_2 \cdot \zeta_{3,xk} - C_1^2 \cdot \left\{ m_k \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta)^4} - m_k \cdot \frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \cdot \eta^4}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^2} \right\} \quad \text{F.42}$$

$$I_{1,xk} = \frac{\partial (I_1)}{\partial x_K} = \sum_{i=0}^6 \left[ a_i(\bar{m}) \cdot i \cdot \zeta_{3,xk} \cdot \eta^{i-1} + a_{i,xk} \cdot \eta^i \right] \quad \text{F.43}$$

$$I_{2,xk} = \frac{\partial (I_2)}{\partial x_K} = \sum_{i=0}^6 \left[ b_i(\bar{m}) \cdot i \cdot \zeta_{3,xk} \cdot \eta^{i-1} + b_{i,xk} \cdot \eta^i \right] \quad \text{F.44}$$

$$a_{i,xk} = \frac{\partial (a_i)}{\partial x_K} = \frac{m_k}{m} \cdot a_{1i} + \frac{m_k}{m} \cdot \left( 3 - \frac{4}{m} \right) \cdot a_{2i} \quad \text{F.45}$$

$$b_{i,xk} = \frac{\partial (b_i)}{\partial x_K} = \frac{m_k}{m} \cdot b_{1i} + \frac{m_k}{m} \cdot \left( 3 - \frac{4}{m} \right) \cdot b_{2i} \quad \text{F.46}$$

## F.5. Derivada Parcial da Pressão em Relação à Massa Específica

O método de Topliss requer a utilização da primeira derivada da pressão em relação à massa específica. Uma vez que tais equações não foram encontradas na literatura, elas foram desenvolvidas, e serão apresentadas a seguir.

$$P = \rho \cdot Z \cdot k \cdot T \quad \text{F.47}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,x} = k \cdot T \cdot \left[ Z + \rho \cdot \frac{\partial Z}{\partial \rho} \right] \quad \text{F.48}$$

onde:

$$Z = Z^{id} + (\bar{m} \cdot Z^{hs} + Z^{chain}) + Z^{disp} \quad \text{F.49}$$

Assim:

$$\rho \frac{\partial Z}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial Z^{id}}{\partial \rho} + \left( \rho \cdot \bar{m} \cdot \frac{\partial Z^{hs}}{\partial \rho} + \rho \cdot \frac{\partial Z^{chain}}{\partial \rho} \right) + \rho \cdot \frac{\partial Z^{disp}}{\partial \rho} \quad \text{F.50}$$

### F.5.1. Contribuição de Gás Ideal.

A contribuição de gás ideal é nula:

$$\rho \cdot \frac{\partial Z^{id}}{\partial \rho} = 0 \quad \text{F.51}$$

### F.5.2. Contribuição de Esfera Rígida.

A contribuição de esfera rígida é dada por:

$$Aux_n = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot m_i \cdot d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad \text{F.52}$$

$$\begin{aligned}
 \rho m \frac{\partial Z^{hs}}{\partial \rho} &= -\bar{m} \cdot Z^{hs} + \frac{Aux_0 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3 \cdot Aux_1 \cdot \zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} \\
 &+ Aux_2 \cdot \left[ \frac{3 \cdot \zeta_1}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{9 \cdot \zeta_2^2 - 3 \cdot \zeta_3 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \right] \\
 &+ Aux_3 \cdot \left[ \frac{\zeta_0}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6 \cdot \zeta_1 \cdot \zeta_2 - \zeta_3^3}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{9 \cdot \zeta_2^3 - 3 \cdot \zeta_3 \cdot \zeta_2^3}{(1-\zeta_3)^4} \right]
 \end{aligned} \tag{F.53}$$

### F.5.3. Contribuição de Cadeia.

A contribuição de cadeia é dada por:

$$\rho \frac{\partial Z^{chain}}{\partial \rho} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot (1-m_i) \cdot \left\{ \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \cdot \left[ \rho \cdot \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} + \rho^2 \cdot \frac{\partial^2 g_{ii}^{hs}}{\partial \rho^2} \right] - \left( \rho \cdot \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{g_{ii}^{hs}} \right)^2 \right\} \tag{F.54}$$

$$\begin{aligned}
 \rho^2 \cdot \frac{\partial^2 g_{ij}^{hs}}{\partial \rho^2} &= \frac{\zeta_3^2}{(1-\zeta_3)^3} + 3 \cdot \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right) \cdot \left( \frac{4 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6 \cdot \zeta_2 \cdot \zeta_3^2}{(1-\zeta_3)^4} \right) + \\
 &4 \cdot \left( \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \left( \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6 \cdot \zeta_3 \cdot \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^4} + \frac{6 \cdot \zeta_2^2 \cdot \zeta_3^2}{(1-\zeta_3)^5} \right)
 \end{aligned} \tag{F.55}$$

### F.5.4. Contribuição de Dispersão.

Sendo o termo de dispersão do fator de compressibilidade,  $Z^{disp}$ , dado pela Eq. F.28, ele pode ser rescrito de acordo com as expressões das Eqs. F.56-F.58.

$$Z^{disp} = Z_1^{disp} + Z_2^{disp} \tag{F.56}$$

$$Z_1^{disp} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_1)}{\partial \eta} \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} \tag{F.57}$$

$$Z_2^{disp} = -\pi \cdot \rho \cdot \bar{m} \cdot \left[ C_1 \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} + C_2 \cdot \eta \cdot I_2 \right] \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} \tag{F.58}$$

$$\rho \cdot \frac{\partial Z^{disp}}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial Z_1^{disp}}{\partial \rho} + \rho \cdot \frac{\partial Z_2^{disp}}{\partial \rho} \tag{F.59}$$

Derivando a expressão da F.57 em relação a  $\rho$ , tem-se:

$$\rho \cdot \frac{\partial Z_1^{disp}}{\partial \rho} = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \overline{m^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3} \cdot \left[ \frac{\partial(\eta \cdot I_1)}{\partial \eta} + \sum_{j=0}^6 a_j(\overline{m}) \cdot (j+1) \cdot j \cdot \eta^j \right] \quad \text{F.60}$$

Derivando a expressão da F.58 em relação a  $\rho$ , tem-se:

$$\rho \cdot \frac{\partial Z_2^{disp}}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial E}{\partial \rho} \cdot (F + G) \cdot H + E \cdot H \cdot \left( \rho \cdot \frac{\partial F}{\partial \rho} + \rho \cdot \frac{\partial G}{\partial \rho} \right) \quad \text{F.61}$$

onde:

$$E = -\rho \cdot \pi \cdot \overline{m} \quad \text{F.62}$$

$$F = C_1 \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} \quad \text{F.63}$$

$$G = C_2 \cdot \eta \cdot I_2 \quad \text{F.64}$$

$$H = \overline{m^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma^3} \quad \text{F.65}$$

Logo, fazendo as derivadas das Eqs. F.62-F.65 em relação a  $\rho$ , tem-se:

$$\rho \cdot \frac{\partial E}{\partial \rho} = -\rho \cdot \pi \cdot \overline{m} \quad \text{F.66}$$

$$\rho \cdot \frac{\partial F}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} + \rho \cdot C_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} \right] = \quad \text{F.67}$$

$$C_2 \cdot \eta \cdot \frac{\partial(\eta \cdot I_2)}{\partial \eta} + C_1 \cdot \sum_{j=0}^6 b_j(\overline{m}) \cdot (j+1) \cdot j \cdot \eta^j$$

$$\rho \cdot \frac{\partial G}{\partial \rho} = \rho \cdot \frac{\partial C_2}{\partial \rho} \cdot \eta \cdot I_2 + C_2 \cdot \rho \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \rho} \cdot I_2 + C_2 \cdot \eta \cdot \rho \cdot \frac{\partial I_2}{\partial \rho} =$$

$$\eta^2 \cdot I_2 \cdot C_3 + C_2 \cdot \eta \cdot I_2 + C_2 \cdot \eta \cdot \left[ \sum_{j=0}^6 b_j(\bar{m}) \cdot j \cdot \eta^j \right]$$
F.68

onde:

$$C_3 = \frac{\partial C_2}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 C_1}{\partial \eta^2} = -2 \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_4 - C_1^2 \cdot C_5$$
F.69

$$C_4 = \bar{m} \cdot \frac{-4 \cdot \eta^2 + 20 \cdot \eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-\bar{m}) \cdot \frac{2 \cdot \eta^3 + 12 \cdot \eta^2 - 48 \cdot \eta + 40}{[(1-\eta) \cdot (2-\eta)]^3}$$
F.70

$$C_5 = \frac{\partial C_4}{\partial \eta} = \bar{m} \cdot \left[ \frac{-12 \cdot \eta^2 + 72 \cdot \eta + 60}{(1-\eta)^6} \right]$$

$$+ (1-\bar{m}) \cdot \left\{ \frac{-6 \cdot \eta^4 - 48 \cdot \eta^3 + 288 \cdot \eta^2 - 480 \cdot \eta + 264}{[(1-\eta) \cdot (2-\eta)]^4} \right\}$$
F.71

## F.6. Comentários

Foram apresentadas neste apêndice as equações necessárias para o cálculo do equilíbrio de fases feito neste trabalho.

As equações do modelo PC-SAFT apresentadas não são aplicáveis a fluidos associativos, uma vez que os termos de associação presente no modelo não foi utilizada neste trabalho.

**Apêndice G – Método de Estimativa do kij –  
Validação do Modelo**

## G.1. Introdução

Uma etapa tão importante quanto o desenvolvimento dos modelos de processos é a identificação das suas variáveis de ajuste, ou parâmetros de estimação. Essas variáveis são definidas na etapa do desenvolvimento do modelo, podendo ou não ter significado físico, com o objetivo de ajustar os dados simulados aos dados reais. Ou seja, são variáveis que servem para auxiliar a validação do modelo.

A princípio, a equação de estado PC-SAFT possui apenas um grau de liberdade, ou seja, possui apenas uma única variável que pode ser otimizada de forma a ajustar os dados reais aos dados calculados, uma vez que os demais parâmetros do modelo,  $m$ ,  $d^{00}$  e  $u/k$ , são especificados para cada substância. Esse grau de liberdade é o parâmetro de interação binária,  $k_{ij}$ . Ele representa a interação entre o componente  $i$  e o componente  $j$ , constituintes do sistema estudado. Assim sendo, como não há interação entre moléculas da mesma espécie, os termos  $k_{ii}$  e  $k_{jj}$  serão nulos, ou seja,  $k_{ii} = k_{jj} = 0$ ; e os termos  $k_{ij} = k_{ji}$ . Assim, o termo  $k_{ij}$  será utilizado como variável de otimização.

Neste apêndice será descrito de forma generalizada o procedimento utilizado para estimativa dos  $k_{ij}$  obtidos neste trabalho. A estimativa do  $k_{ij}$  faz parte do processo de validação do modelo desenvolvido para cada equipamento de processo, seja do PEL (Polietileno Linear), seja do PEBD (Polietileno Linear de Baixa Densidade). A estimação consiste em calcular os melhores valores dos parâmetros de ajuste que tornem o modelo capaz de descrever o sistema proposto, e a validação consiste em avaliar se esta descrição é suficientemente adequada.

## G.2. Procedimento de Estimativa do Parâmetro de Interação Binária

Visualizando de uma forma mais ampla, o procedimento de estimativa do parâmetro  $k_{ij}$  trata-se de um problema de otimização não-linear com restrições. A Figura G.1 representa o diagrama de blocos do princípio utilizado na estimação.

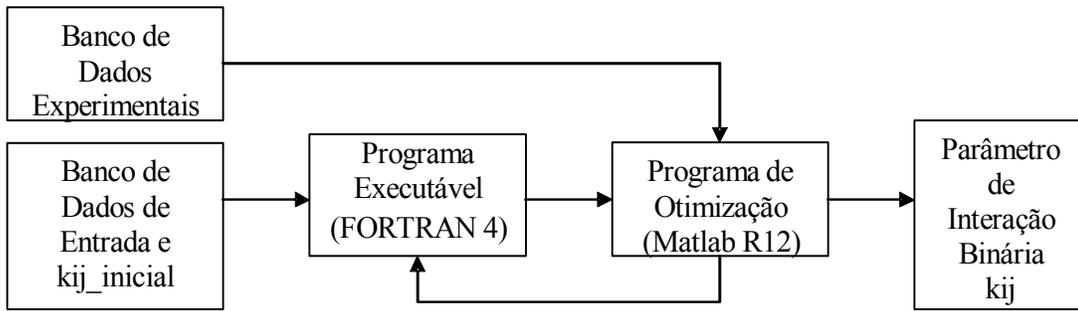


Figura G.1. Diagrama de blocos do programa de estimativa do parâmetro de interação binária kij.

### G.2.1. Banco de Dados Experimentais

Para o procedimento de estimativa do kij faz-se necessária a introdução de dados experimentais dos sistemas que se deseja estudar. Estes dados experimentais, que servirão como valores de referência no processo de otimização, foram organizados num banco de dados e fazem parte da função objetivo a ser minimizada. Para maiores detalhes a respeito da coleta desses dados, consultar o Apêndice D.

### G.2.2. Banco de Dados de Entrada e kij Inicial

O banco de dados de entrada é responsável por inserir no programa FORTRAN os dados referentes aos processos a serem simulados. Esses dados vão desde indicadores de número de componentes presentes no sistema, condições de processo até as constantes necessárias ao modelo termodinâmico.

Como dado de entrada também é fornecida (num banco de dados independente) a estimativa inicial dos parâmetros de interação binária kij. Os valores utilizados como estimativa inicial para o kij são aqueles encontrados na literatura.

### G.2.3. Programa Executável (FORTRAN 4)

Este bloco representa a “chamada” do programa desenvolvido em FORTRAN. Nessa estrutura desenvolvida, a rotina de otimização apenas executa o programa desenvolvido, sendo necessário apenas o arquivo executável.

#### *G.2.4. Programa de Otimização (Matlab R12)*

O programa de otimização desenvolvido em Matlab R12 foi dividido em: 1 programa principal e 1 sub-rotina.

O programa principal é responsável pela leitura dos dados experimentais (banco de dados experimentais), pela leitura da estimativa inicial de kij e pela chamada da rotina de otimização. A sub-rotina ou rotina de otimização é o local onde os valores de kij serão recalculados. Para isso, foi utilizado a rotina CONSTR, que utiliza um método de otimização não-linear com restrições baseado em SQP (*Successive Quadratic Programming*, Programação Quadrática Sucessiva).

O programa de otimização executa o programa FORTRAN sucessivas vezes, recalculando, a cada execução, os valores de kij, de modo a minimizar a função objetivo.

#### *G.2.5. Parâmetro de Interação Binária – kij*

Como saída do programa de otimização é gerado um vetor com os valores de kij adequados para cada processo estudado.

### **G.3. Função Objetivo**

A função objetivo (FO) é a função desenvolvida utilizando-se os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. De uma forma geral, o que se deseja de uma FO é que ela seja minimizada, maximizada ou alcance um valor especificado, sendo essa escolha feita no momento em que a FO está sendo desenvolvida.

De um modo geral, as funções objetivo definidas neste trabalho são baseadas em funções erro, geradas pela diferença entre o valor experimental e o valor calculado pelo modelo. Como o objetivo do modelo desenvolvido é que os valores por ele calculados sejam os mais próximos possível dos dados experimentais, o problema de otimização pode ser escrito como sendo a minimização de uma função objetivo com restrição, como mostra a Eq. G.1.

$$\begin{cases} \text{Min}(FO) \\ FO = f(kij) \\ \text{res } kij_{\min} < kij < kij_{\max} \end{cases} \quad \text{G.1}$$

Algumas funções objetivo que podem ser utilizadas estão apresentadas na Tabela G.1.

Tabela G1. Exemplos de funções objetivo.

FO	Observação
$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}})^2$	<p>Minimização do quadrado do erro.</p> <p>Sugerida para situações onde os dados experimentais não variam muito a sua ordem de grandeza.</p>
$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}}{A_i^{\text{exp}}} \right)^2$	<p>Minimização do quadrado do erro relativo.</p> <p>Sugerida para situações onde os dados experimentais podem variar muito a sua ordem de grandeza, e quando não há repetibilidade de experimentos.</p>
$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}}{\text{var}_i} \right)^2$	<p>Minimização do quadrado do erro ponderado pelo quadrado da incerteza de medição.</p> <p>Sugerida para situações onde os dados experimentais não variam muito a sua ordem de grandeza, e quando há repetibilidade de experimentos.</p>
$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\text{var}_i^2} \cdot \left( \frac{A_i^{\text{exp}} - A_i^{\text{calc}}}{A_i^{\text{exp}}} \right)^2$	<p>Minimização do quadrado do erro relativo ponderado pelo quadrado da incerteza de medição.</p> <p>Sugerida para situações onde os dados experimentais variam muito a sua ordem de grandeza, e quando há repetibilidade de experimentos.</p>

N – N° de pontos experimentais,  $A_i^{\text{exp}}$  – Valor experimental da variável A,  $A_i^{\text{calc}}$  – Valor calculado da variável A,  $\text{var}_i$  – incerteza de medição.

#### G.4. Parâmetro de Interação Binária – Aspectos Gerais

Como o kij representa a interação entre duas moléculas (moléculas i e j), fica fácil observar que o número de kij envolvidos para a resolução desse problema depende do número de componentes no sistema. Ou seja, o número de variáveis a serem estimadas no ajuste do modelo vai variar com o número de componentes.

Vale ressaltar que quanto maior for o número de componentes, maior será o número de variáveis a serem estimadas, e maior será a dificuldade da rotina de otimização convergir.

Para ilustrar essa relação entre o número de componentes NC e o número de variáveis de ajuste NV, serão mostradas a seguir a análise de um sistema binário e a análise de um sistema multicomponente.

##### G.4.1. Sistema Binário

O sistema mais simples possível que o programa desenvolvido é capaz de simular é um sistema binário, constituído por um solvente e um polímero. Uma vez que o polímero é, na realidade, um conjunto de inúmeras moléculas diferentes, ele, por si só, constituiria um sistema multicomponente. Entretanto, uma boa aproximação, especialmente para polímeros pouco dispersos, é considerar que o polímero é constituído por um único tipo de molécula. Ou seja, o sistema é constituído por solvente e um polímero com peso molecular Mw conhecido. Neste caso, o problema possui apenas um grau de liberdade.

Assim, para esse tipo de sistema, a variável de otimização é a interação entre a molécula do solvente (1) e a molécula do polímero (2), ou seja,  $k_{12}$ . Para fins de visualização, os parâmetros de interação binária podem ser escritos conforme a matriz abaixo:

$$\begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & k_{12} \\ k_{12} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{G.2}$$

Ou seja, para um sistema binário é necessária a estimação de um único parâmetro de ajuste.

#### G.4.2. Sistema Multicomponente

Um sistema mais complexo de ser analisado é o sistema constituído por mais de dois componentes (multicomponente). De um modo geral, este tipo de situação deve ser utilizado quando a resina a ser analisada for bastante polidispersa e/ou quando existir mais de um solvente presente no sistema polimérico. Para o caso de um polímero muito polidisperso, por exemplo, as interações existentes no sistema são entre o solvente (1) e a molécula do polímero tipo 1 (2), ou seja  $k_{12}$ , solvente (1) e a molécula do polímero tipo 2 (3), ou seja  $k_{13}$ , molécula do polímero tipo 1 (2) e a molécula do polímero tipo 2 (3), ou seja  $k_{23}$ , e assim por diante. Neste caso, os polímeros tipo 1, 2, ... N, diferem entre si apenas pelo peso molecular, uma vez que cada tipo representa, na realidade, uma faixa da distribuição de peso molecular (DPM). Para fins de visualização, os parâmetros de interação binária podem ser escritos conforme a matriz abaixo.

$$\begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} & \cdot & \cdot & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} & \cdot & \cdot & k_{2n} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} & \cdot & \cdot & k_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ k_{n1} & k_{n2} & k_{n3} & \cdot & \cdot & k_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & k_{12} & k_{13} & \cdot & \cdot & k_{1n} \\ k_{12} & 0 & k_{23} & \cdot & \cdot & k_{2n} \\ k_{13} & k_{23} & 0 & \cdot & \cdot & k_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ k_{1n} & k_{2n} & k_{3n} & \cdot & \cdot & 0 \end{bmatrix} \quad \text{G.3}$$

Assim, o número de variáveis de ajuste no processo de estimativa dos kij varia de acordo com o número de componentes presentes no sistema, de acordo a Eq. G.4.

$$NV = \frac{NC^2 - NC}{2} \quad \text{G.4}$$

### **G.5. Comentários**

Foram apresentadas possíveis funções objetivo que poderiam ser utilizadas na estimação dos parâmetros do modelo.

Foi apresentado, de forma simplificada, o método utilizado para a estimação do parâmetro de interação binária para um sistema constituído por NC componentes, definindo o número de variáveis que precisam ser estimadas.