UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Modelagem do Equilíbrio Multifásico e de Fenômenos Críticos em Sistemas Ternários contendo Dióxido de Carbono + Polímero + Co-solvente usando Equações de Estado

Autor: Eng. MSc. Pedro Felipe Arce-CastilloOrientador: Prof. Dr. Martín Aznar

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

> Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Campinas - São Paulo Agosto - 2005

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

Ar21m Arce Castillo, Pedro Felipe Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado / Pedro Felipe Arce CastilloCampinas, SP: [s.n.], 2005.
Orientador: Martín Aznar Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
1. Fenômenos críticos (Física). 2. Polímeros. 3. Copolímeros. 4. Equilíbrio Líquido-líquido. 5. Equilíbrio Líquido-vapor. 6. Pressão alta (tecnologia). 7. Equações de estado. I. Aznar, Martín. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.
RMS-BAE
Titulo em Inglês: Multiphase equilibria and critical phenomena modeling of ternary systems containing carbon dioxide + polymer + co-solvent using equations
of state
of state Palavras-chave em Inglês: Critical phenomena, Polymers, Copolymers, Liquid-liquid equilibrium, Vapor-liquid equilibrium, High pressure e Equations of state
of state Palavras-chave em Inglês: Critical phenomena, Polymers, Copolymers, Liquid-liquid equilibrium, Vapor-liquid equilibrium, High pressure e Equations of state Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Ouímicos
of state Palavras-chave em Inglês: Critical phenomena, Polymers, Copolymers, Liquid-liquid equilibrium, Vapor-liquid equilibrium, High pressure e Equations of state Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Doutor em Engenharia Química
of state Palavras-chave em Inglês: Critical phenomena, Polymers, Copolymers, Liquid-liquid equilibrium, Vapor-liquid equilibrium, High pressure e Equations of state Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: Maria Ângela de Almeida Meireles, Silvana Mattedi e Silva, Marcelo Castier e Theo Guenter Kieckbusch

Tese de Doutorado defendida por Pedro Felipe Arce Castillo e aprovada em 02 de agosto de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Martín Aznar

Prof. Dra. Maria Ângela de Almeida Meireles

Prof. Dra. Silvana Mattedi e Silva

Prof. Dr. Marcelo Castier

5m K

200523876

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

de Dantou da defendida por Pedro Lyline Arec Castillo e apovada em 02 de agoste

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

Prof. Dr. Martín Aznar

Prof. Dr. Theo Guenter Kreekbusch:

DEDICATÓRIA

A Deus por permitir que o bom fruto sempre caia perto do tronco!

A minha família

À minha mãe Tarcila, imagem de fé e coragem. A meu pai Víctor, inspirador da dedicação e perseverança. À minha irmã. Violeta, ensinou-me a ter muita paciência. e a meus afilhados travessos, Victor e Brisa

À Elisabeth, simplesmente pelo que representa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Martín Aznar, pela orientação, confiança, apoio e seriedade demonstrada desde o começo de meu mestrado.
- Aos meus pais, a minha irmã pelo amor, carinho e apoio, sempre se preocupando de onde eles estejam.
- Aos professores que integraram a banca examinadora: prof. Dra. Maria Ângela de Almeida Meireles, prof. Dra. Silvana Mattedi e Silva, prof. Dr. Marcelo Castier e prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pelas críticas e sugestões que proporcionaram um melhor trabalho.
- Aos professores: Dr. Saul Gonçalves d'Ávila e Dr. Rahoma S. Mohamed pela coorientação durante o desenvolvimento desta tese.
- Ao professor Dr. Milton Mori, pela sua ajuda em todo instante.
- Aos meus amigos e colegas: Geormenny, Rilvia, Raquel, e Rogério do Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF) pela excelente amizade, colaboração e o convívio amigável demonstrados em todo momento.
- Aos professores da Faculdade de Engenharía Química, sempre oferecendo sua ajuda incondicional.
- A todos os colegas que estiveram envolvidos na realização deste trabalho.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financiero (Processo 01/13822-1).

.....o melhor que cada um consegue é sempre aquele que ele desconhece.... Se não procura, também nunca achará...

Anônimo

TESE DE DOUTORADO

AUTOR : MSc. Pedro Felipe Arce Castillo

TÍTULO : Modelagem do Equilíbrio Multifásico e de Fenômenos Críticos em Sistemas Ternários contendo Dióxido de Carbono + Polímero + Co-Solvente usando Equações de Estado

ORIENTADOR : Prof. Dr. Martín Aznar

Laboratório de Equilíbrio de Fases - DPQ - FEQ - UNICAMP

RESUMO

Durante a presente década, vários resultados experimentais sobre fenômenos críticos no equilíbrio de fases, tais como efeito de co-solvência, janelas de miscibilidade e regiões de duas fases LV em superfícies de três fases LLV em sistemas ternários foram obtidos experimentalmente por vários grupos de pesquisa. Estes fenômenos são de grande influência em aplicações industriais de tecnologia supercrítica ou quase crítica, já que eles são observados dentro do intervalo de pressão, temperatura e concentração onde acontecem estes processos tecnológicos. O presente trabalho de tese visou modelar computacionalmente o equilíbrio multifásico (ELL, ELV, ELLV) e predizer esses fenômenos, que acontecem perto da região crítica, em sistemas simples (CO₂ + n-alcano + n-alcanol, CO₂ + 2-nitrofenol + n-alcanol) e complexos, tais como polímero + CO₂ + cosolvente [polipropileno (iPP) + CO₂ + n-pentano; poliestireno (PS) + CO₂ + ciclohexano e poli(D,L-lactida) + CO₂ + dimetileter)], fazendo uso de equações de estado (EDE) não cúbicas, que possuem algum embasamento teórico, como modelos termodinâmicos. Esses modelos foram a equação da Teoria Estatística do Fluido Associado de Cadeia Perturbada (Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory, PC-SAFT) e de Sanchez-Lacombe (SL). Os resultados obtidos na modelagem do equilíbrio de fases a altas pressões desses sistemas foram comparados com os obtidos pela tradicional EDE de Peng-Robinson (PR). Estes modelos termodinâmicos também foram usados na modelagem do ELV e ELL de sistemas binários compostos de copolímeros comuns e biodegradáveis com solventes a baixas e altas pressões.

Cada modelo termodinâmico possui parâmetros de componente puro e um parâmetro de interação (na sua regra de cruzamento) para cada sistema binário. Em todos os modelos termodinâmicos foi usada uma regra de cruzamento convencional e uma regra de mistura de primeira ordem de van der Waals. Os parâmetros de componente puro foram obtidos ajustando por regressão os dados de pressão de vapor e do volume molar do líquido saturado para o componente simples e dados de densidade, pressão e temperatura para o polímero na fase líquida. A modelagem de cada sistema binário foi feita a partir de dados de ELL, ELV e ELLV obtendo um parâmetro de interação binária (que leva em conta as interações entre duas moléculas). A predição do comportamento de fases do sistema ternário foi feita usando os parâmetros de interação binária dos três sistemas binários envolvidos e os resultados foram comparados com os dados experimentais. A otimização foi feita usando o método modificado de Máxima Verossimilhança para determinar o ótimo global dos dois tipos de parâmetros.

Em todas as modelagens do comportamento do equilíbrio multifásico dos sistemas apresentados acima, a EDE PC-SAFT teve a melhor performance em termos dos desvios relativos na pressão quando comparada à performance das EDEs SL e PR.

Palavras-Chaves: Fenômenos Críticos, Polímeros, Copolímeros, Polidispersão, Equilíbrio Multifásico a altas pressões, EDE não cúbica.

DOCTOR THESIS

 AUTHOR : MSc. Pedro Felipe Arce Castillo
 TITLE : Multiphase Equilibria and Critical Phenomena Modeling of Ternary Systems containing Carbon Dioxide + Polymer + Co-solvent using Equations of State

ADVISER : Prof. Dr. Martín Aznar

Laboratory of Phase Equilibria - DPQ - FEQ - UNICAMP

ABSTRACT

During the present decade, several experimental results on critical phenomena in phase equilibria, such as co-solvency effect, miscibility windows and two-phases LV regions in three phases LLV surfaces in ternary systems were obtained experimentally by several research groups. These phenomena are of great influence in industrial applications of near-critical and supercritical technology, since they are observed within the pressure, temperature and concentration intervals where these technological processes happen. The present thesis aimed for modeling computationally the phase equilibria (LLE, VLE, VLLE) and predict those phenomena that happen near to critical region in simple systems (CO_2 + n-alkane + n-alkanol, CO_2 + 2-nitrophenol + n-alkanol) and complex systems, such as polymer + CO_2 + co-solvent [polypropylene (iPP) + CO_2 + n-pentane; polystyrene (PS) + CO_2 + cyclohexane and poly(_{DL}-lactide) + CO_2 + dimethyl ether)] using non-cubic equations of state (EoS), with some theoretical base, as thermodynamic models. Those models were the Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) and the Sanchez - Lacombe (SL) EoS. The results obtained in modeling of high-pressure phase equilibria of those systems were compared with those obtained by the traditional Peng-Robinson (PR) EoS. These thermodynamic models were also used in modeling the VLE and LLE of binary systems composed of common and biodegradable copolymers with solvents at low and high pressures.

Each thermodynamic model has pure component parameters and one interaction parameter (in its combining rule) for each binary system. Conventional combining and van der Waals one-fluid mixing rules were used in all thermodynamic models. Pure component parameters were obtained by regression of liquid saturated vapor pressure and volume molar data for each simple component, and liquid density, pressure and temperature data for each polymer. The modeling of each binary system was made from LLE, VLE and VLLE data, obtaining one binary interaction parameter (which takes into account the interactions between two molecules). The prediction of phase behavior of ternary system was made using the binary interaction parameters of its three binary systems and the results were compared with experimental data. Optimization was made using the modified likelihood maximum method to determine the global optimum of the two types of parameters.

In all the modeling of the multiphase equilibria behavior of the systems presented above, the PC-SAFT EoS had the best performance in terms of relative deviations in pressure when compared to performance of SL and PR EoS.

Key-Words: Critical Phenomena, Polymers, Copolymers, Polidispersivity, High-Pressure Multiphase Equilíbria, Non-Cubic Equation of State.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	v
AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxvi
NOMENCLATURA	xxxi

CAPÍTULO I

INT	FRODUÇÃO	1
1.1.	SOLUÇÃO POLIMÉRICA	1
1.2.	FENÔMENOS CRÍTICOS	2
1.3.	JUSTIFICATIVA	5
1.4.	OBJETIVOS	6

CAPÍTULO II

FU	NDAMENTOS	Termodinâmicos	PARA	0	FLASH
TR	IFÁSICO (LLV) A ALTAS PRESSÕES			
2.1.	FLASH TRIFÁSICO)			11
2.2.	TRATAMENTO TE	ERMODINÂMICO DO EQUILÍ	BRIO LÍQU	IDO +	LÍQUIDO +
	VAPOR A ALTAS	PRESSÕES			14
	2.2.1. Critérios de Ec	uilíbrio de Fases			14

2	2.2.2. Modelos Termodinâmicos das Fases Vapor e Líquida	17
2.3. E	EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO + LÍQUIDO) +
V	APOR A ALTAS PRESSÕES	18
2.4. AL	LGORITMO PROPOSTO PARA O CÁLCULO DO FLASH LÍQUIDO + LÍQUII	00
+	- VAPOR A ALTAS PRESSÕES	20
2	2.4.1. Determinação do Número e Tipo de Fases em equilíbrio	22
2	2.4.2. Procedimento de Convergência	28

CAPÍTULO III

Equilíbrio Multifásico - Fenômenos Críticos	31
3.1. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS	31
3.1.1. Sistemas Soluto + Solvente	31
3.1.1.1. Tipo I	33
3.1.1.2. Tipo II	35
3.1.1.3. Tipo III	36
3.1.1.4. Tipo IV	37
3.1.1.5. Tipo V	38
3.1.1.6. Tipo VI	39
3.1.1.7. Tipo VII	40
3.1.1.8. Tipo VIII	40
3.1.2. Sistemas Polímero + Solvente	42
3.2. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS TERNÁRIOS	49
3.2.1. Sistemas de baixa massa molar	49
3.2.1.1. Tipo I	49
3.2.1.2. Tipo II	51
3.2.1.3. Tipo III	52
3.2.2. Sistemas ternários polímero + solvente + co-solvente. Efeito de co-solvent	te na
adição a misturas binárias polímero + solvente	54

3.3.	FENÔMENOS CRÍTICOS	55
	3.3.1. Ponto Tricrítico	55
	3.3.2. Ponto Dicrítico Final	. 57
	3.3.3. Estabilidade	58
	3.3.1.1. Estabilidade Térmica	59
	3.3.1.2. Estabilidade Mecânica	. 59
	3.3.1.3. Estabilidade de Difusão Local	. 59
	3.3.1.4. Estabilidade de Difusão Global	59

CAPÍTULO IV

Mo	DDELO TERMODINÂMICO - EQUAÇÃO DE ESTADO	. 60
4.1.	EQUAÇÕES DE ESTADO	60
4.2.	MODELO DA TEORIA ESTATÍSTICA DE UM FLUIDO ASSOCIADO	DE
	CADEIA PERTURBADA (PC-SAFT)	. 62
	4.2.1. Fluido Puro de Cadeia com <i>m</i> segmentos	. 64
	4.2.1.1. Contribuição da cadeia rígida	. 64
	4.2.1.2. Contribuição da perturbação	65
	4.2.2. Misturas	69
	4.2.2.1. Contribuição da cadeia rígida	. 69
	4.2.2.2. Contribuição da perturbação	70
	4.2.3. Copolímeros	. 72
	4.2.3.1. Contribuição da cadeia dura	. 73
	4.2.3.2. Contribuição da dispersão	74
4.3.	MODELO DE SANCHEZ-LACOMBE (SL)	. 75
	4.3.1. Fluido Puro	76
	4.3.2. Misturas	77
	4.3.3. Copolímeros	. 78
4.4.	MODELO DA SIMPLIFICAÇÃO DA TEORIA DA CADEIA DU	RA
	PERTURBADA (SPHCT)	. 80

4.5.	MODELO DE PENG-ROBINSON (PR)	

CAPÍTULO V

5.1.	PARÂMETRO DE COMPONENTE PURO	. 88
	5.1.1. Componentes com baixa massa molar: Solvente, Co-solvente	. 88
	5.1.2. Componentes com alta massa molar: Polímeros	. 89
	5.1.2.1. Representação empírica: Equação de Tait	89
5.2.	PARÂMETRO DE INTERAÇÃO BINÁRIA	. 91
5.3.	DETERMINAÇÃO DO ÓTIMO GLOBAL	. 92

CAPÍTULO VI

RE	SULTADOS E DISCUSSÕES	94
6.1.	CÁLCULO DO PARÂMETRO DE COMPONENTE PURO	94
	6.1.1. Componentes com baixa massa molar: Solvente, Co-solvente	94
	6.1.2. Componentes com alta massa molar: Polímeros	101
	6.1.3. Componentes com alta massa molar: Copolímeros	108
6.2	DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO ÓTIMO GLOBAL	109
6.3.	MODELAGEM SIMULTÂNEA DO ELV, ELL E DO ELLV DE SISTE	EMAS
	BINÁRIOS E SISTEMAS TERNÁRIOS A ALTAS PRESSÕES	110
	6.3.1. Sistemas envolvendo componentes com baixa massa molar	111
	a. Sistemas binários CO_2 + tridecano e CO_2 + tetradecano	111
	b. Sistemas binários CO ₂ + 1-alcanol	114
	b.1. Sistema binário CO ₂ + 1-hexanol	114

		b.2. Sistema binário CO ₂ + 1-octanol	. 116
		b.3. Sistema binário CO ₂ + 1-decanol	. 118
	c.	Sistemas ternários CO ₂ + n-tridecano + 1-alcanol	. 120
	d.	Sistemas ternários CO ₂ + n-tetradecano + 1-alcanol	123
	e.	Sistemas ternários CO ₂ + 2-nitrofenol + 1-alcanol	. 127
	6.3.2. Sis	stemas envolvendo componentes com alta massa molar (polímero + solve	nte +
	co-	-solvente)	. 137
	a.	Predição do equilíbrio multifásico do sistema ternário $iPP + nC_5 + CO_2$. 137
		a.1. Sistema binário $nC_5 + CO_2$.	. 137
		a.2. Sistema binário iPP + nC ₅	. 138
		a.3. Sistema binário iPP + CO ₂	143
		a.4. Sistema ternário $iPP + nC_5 + CO_2$. 144
	b.	Predição do equilíbrio multifásico do sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$. 148
		b.1. Sistema binário $cC_6 + CO_2$.	. 148
		b.2. Sistema binário $PS + cC_6$	150
		b3. Sistema binário PS + CO ₂	. 151
		b4. Sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$.	. 154
	c.	Predição do equilíbrio multifásico do sistema ternário D,L-PLA + DN CO ₂	ИЕ + . 158
		c.1. Sistema binário DME + CO ₂	. 159
		c.2. Sistema binário D,L-PLA + DME	. 161
		c.3. Sistema binário D,L-PLA + CO ₂	. 164
		c.4. Sistema ternário D,L-PLA + DME + CO ₂	. 166
6.4.	MODEI	LAGEM DO ELV E ELL DE COPOLÍMEROS COMUN	S E
	BIODEC	GRADÁVEIS + SOLVENTES A BAIXAS E ALTAS PRESSÕES	. 169
	6.4.1. Ec	uilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + acetona	172

6.4.2. E	quilíbrio líquido + vapor do sistema PVAE + 1-butanol e PVAVC + 1-butanol
6.4.3.	Equilíbrio líquido + vapor do sistema PVAE + clorofórmio 175
6.4.4.	Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + ciclohexano 177
6.4.5.	Equilíbrio líquido + vapor do sistema PVAE + ciclohexano 180
6.4.6.	Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + benzeno
6.4.7.	Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + tolueno
6.4.8.	Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + n-hexano 184
6.4.9.	Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + n-pentano 186
6.4.10.	Equilíbrio líquido + vapor dos sistemas binários PBS + CO ₂ e PBSA + CO ₂
6.4.11.	Equilíbrio de fases a altas pressões do sistema binário PLAG + DME 191

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES		193
-------------------	--	-----

CAPÍTULO VIII

SUGESTÕES	
------------------	--

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁH	FICAS 19	7
-------------------------------	----------	---

APÊNDICES	212
APÊNDICE A: Modelagem das Linhas Críticas de Sistemas Binários e Ternários	213
A.1. Estabilidade Termodinâmica	. 213
A.2. Determinação dos Pontos Críticos	. 214
A.3. Conectando o Método de Heidemann e Khalil com o programa para calcu	ılar o
Equilíbrio de Fases	. 215
A.4. Testes de Estabilidade dos Pontos Críticos	216
A.5. Fluxograma do Cálculo	217
A.6. Cálculo Numérico do Coeficiente D	218
APÊNDICE B: Determinação Numérica do Coeficiente de Fugacidade	. 220
APÊNDICE C: Equações para os Fatores de Separação: α e β	221
APÊNDICE D: Cálculo do Ponto Tricrítico e do Ponto Dicrítico Final	225
D.1. Ponto Tricrítico	. 225
D.2. Ponto Dicrítico Final	226
APÊNDICE E: Métodos Numéricos usados no Cálculo do Ponto Tricrítico	. 230
APÊNDICE F: Produção Científica obtida durante o Desenvolvimento desta Tese	239

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Janela de miscibilidade para o sistema CO ₂ + 1-undecanol + n-octadecano (Gauter e Peters, 1998)
Figura 1.2. Janela de miscibilidade para o sistema CO ₂ + 1-nonanol + n-hexadecano (Gauter e Peters, 1998)
Figura 1.3. Fenômeno crítico para o sistema CO_2 + 1-decanol + tetradecano. Região fechada de duas fases LV em uma superfície de três fases LLV (Gauter e Peters, 1998)
Figura 1.4. Fenômeno crítico para o sistema CO_2 + 1-hexanol + tetradecano. Região aberta de duas fases LV em uma superfície de três fases LLV (Gauter e Peters, 1998)
Figura 2.1. Diagrama esquemático de Flash Trifásico 11
Figura 2.2. Fluxograma para o cálculo do Flash Líquido + Líquido + Vapor a altas pressões
Figura 2.3. Diagrama triangular de fases
Figura 3.1a. Projeção PTx para um fluido com comportamento de fases Tipo I
Figura 3.1b. Projeção Px a determinadas temperaturas para um fluido Tipo I ($T_1 < Tc_1$) 32
Figura 3.1c. Projeção Px a determinadas temperaturas para um fluido Tipo I ($T_2 > Tc_1$) 32
Figura 3.2a. Projeção PTx para um fluido com comportamento de fases Tipo IV
Figura 3.2b. Projeção Px a determinadas temperaturas para um fluido Tipo IV $(T_2 < Tc_1)$
Figura 3.2c. Projeção Px a determinadas temperaturas para um fluido Tipo $IV(T_3 > Tc_1)$
Figura 3.2d. Projeção Px a determinadas temperaturas para um fluido Tipo IV $(T_4 > Tc_1)$ 33
Figura 3.3. Projeção PT do sistema Tipo I
Figura 3.4. Projeção PT dos subtipos dos sistemas Tipo I
Figura 3.5. Projeção PT do sistema Tipo II
Figura 3.6. Projeção PT das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo II

Figura 3.7. Projeção PT do sistema Tipo III
Figura 3.8. Projeção PT do sistema Tipo III apresentando as quatro possibilidades para a linha crítica
Figura 3.9. Projeção PT dos sistemas Tipo IV
Figura 3.10. Projeção PT dos sistemas Tipo V
Figura 3.11. Projeção PT do sistema Tipo VI
Figura 3.12. Projeção PT dos sistemas Tipo VI-b 39
Figura 3.13. Projeção PT do sistema Tipo VI-c 40
Figura 3.14. Projeção PT do sistema Tipo VI-d 40
Figura 3.15. Projeção PT dos sistemas Tipo VII 41
Figura 3.16. Projeção PT dos sistemas Tipo VIII 41
Figura 3.17. Projeção PT no comportamento de fases de um fluido Tipo IV para misturas binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC
Figura 3.18. Representação da pressão sobre as curvas UCST (máxima) e LCST (mínima) para uma mistura polímero + solvente
Figura 3.19. Influência da massa molar do polímero no comportamento de fases de uma mistura polímero + solvente FSC a uma pressão determinada
Figura 3.20. Projeção PT no comportamento de fases de um fluido Tipo III para misturas
binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC
binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC
binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC
binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC
binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC
binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC
binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC

Figura 4.2. Modelo molecular para o copolímero de tipo poly(α - <i>co</i> - β), contendo segmentos $\alpha \in \beta$
Figura 4.3. Modelo da Teoria Reticulada de um fluido
Figura 5.1. Algoritmo para a busca do Ótimo Global
Figura 6.1. Relação entre (a) o parâmetro <i>m</i> da EDE PC-SAFT, e (b) dos parâmetros <i>a</i> e <i>b</i> da EDE PR, com a massa molar da D,L-PLA
Figura 6.2. Relação entre (a) o parâmetro <i>m</i> da EDE PC-SAFT, e (b) dos parâmetros <i>a</i> e <i>b</i> da EDE PR, com a massa molar do PS
Figura 6.3. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar de CO_2 dos sistemas binários CO_2 + n-tridecano (Fall e Luks, 1985) e CO_2 + n-tetradecano (Hovotty et al., 1981) 114
Figura 6.4. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar do CO_2 na modelagem do equilíbrio trifásico do sistema binário CO_2 + 1-hexanol
Figura 6.5. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar do CO_2 na modelagem do equilíbrio trifásico do sistema binário CO_2 + 1-octanol 117
Figura 6.6. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar do CO_2 na modelagem do equilíbrio trifásico do sistema binário CO_2 + 1-decanol
Figura 6.7. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -pentanol 122
Figura 6.8. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -hexanol
Figura 6.9. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -octanol
Figura 6.10. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -pentanol
Figura 6.11. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -hexanol 126
Figura 6.12. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -heptanol 126
Figura 6.13. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -octanol 127

Figura 6.14. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -decanol 128
Figura 6.15. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO ₂ + 2-nitrofenol + 1- pentanol
Figura 6.16. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO ₂ + 2-nitrofenol + 1- hexanol
Figura 6.17. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO ₂ + 2-nitrofenol + 1- heptanol
Figura 6.18. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO ₂ + 2-nitrofenol + 1- octanol
Figura 6.19. Ilustração esquemática da co-solvência por meio de uma aproximação quase- binária, levando à ocorrência de uma região de duas fases (LV) em uma superfície de três fases (L_1L_2V)
Figura 6.20. Esquema de transformação dos tipos de comportamento de fases de um fluido
Figura 6.21. Isotermas do ELV para o sistema binário $CO_2 + nC_5$ a diferentes temperaturas 139
Figura 6.22a. Projeção PT para o iPP ($PM_{PP} = 50,40 \text{ kg/mol}$) em nC ₅ a diferentes percentagens em peso do iPP na mistura binária
Figura 6.22b. Projeção da pressão contra a fração em peso do iPP ($PM_{PP} = 50,40 \text{ kg/mol}$) em misturas binárias de iPP + nC ₅ a diferentes temperaturas
Figura 6.23a. Projeção PT para o iPP ($PM_{PP} = 95,40 \text{ kg/mol}$) em nC ₅ a diferentes percentagens em peso do iPP na mistura binária
Figura 6.23b. Projeção da pressão contra a fração em peso do iPP ($PM_{PP} = 95,40 \text{ kg/mol}$) em misturas binárias de iPP + nC ₅ a diferentes temperaturas
Figura 6.24. Influência da pressão nas solubilidades do sistema iPP + CO_2 a três temperaturas (433,15, 453,15 e 473,15 K)
Figura 6.25a. Projeção da pressão contra a temperatura para o iPP (3,00 % em peso e PM = 50,40 kg/mol) em misturas de $nC_5 + CO_2$ a diferentes concentrações de CO_2
Figura 6.25b. Projeção da pressão contra a temperatura para o iPP (9,70 % em peso e PM = 50,40 kg/mol) em misturas de $nC_5 + CO_2$ a diferentes concentrações de CO_2
Figura 6.26. Diagrama pressão vs concentração do CO_2 para o sistema iPP + $nC_5 + CO_2$ 147

Figura 6.27. Isotermas do ELV para o sistema binário CO ₂ + cC ₆ a diferentes temperaturas 149
Figura 6.28. Curva dos pontos de névoa do sistema binário PS + cC_6 (T = 530,95 K) 151
Figura 6.29. Curvas dos pontos de névoa em função da temperatura a duas concentrações do PS no sistema binário $PS + cC_6$
Figura 6.30. Resultados das solubilidades de CO ₂ em PS comparados com os dados experimentais (Sato et al., 1996, 2001)
Figura 6.31. Resultados das solubilidades de CO ₂ em PS comparados com os dados experimentais (Hilic et al., 2001)
Figura 6.32. Resultados das relações das solubilidades do CO ₂ em PS a diferentes temperaturas (Sato et al., 2001)
Figura 6.33. Resultados das relações das solubilidades do CO ₂ em PS a diferentes temperaturas (Hilic et al., 2001)
Figure 6.34a. Diagrama da pressão no ponto de névoa contra a temperatura na modelagem do sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$ a diferentes concentrações de CO_2
Figura 6.34b. Diagrama ternário para o sistema PS + cC_6 + CO_2 a 10,10 MPa e 443,15 K . 158
Figura 6.35. Isotermas do ELV para o sistema binário CO ₂ + DME a diferentes temperaturas
Figura 6.36. Isopletas dos pontos de névoa de D,L-PLA em DME. Projeção da temperatura com a pressão a diferentes percentagens em peso do polímero ($PM_{PLA} = 30,00 \text{ kg/mol}$)
Figura 6.37. Isotermas dos pontos de névoa do sistema binário DME (2) + $_{D,L}$ -PLA (1). Projeção da percentagem em peso do polímero com a pressão ($PM_{PLA} = 30,00 \text{ kg/mol}$) a diferentes temperaturas
Figura 6.38. Dependência das percentagens em peso de D _L -PLA com as pressões no ponto de névoa na modelagem do sistema binário D _L -PLA + CO ₂
Figura 6.39. Dependência das temperaturas com as pressões no ponto de névoa na modelagem do sistema binário D,L-PLA + CO ₂
Figura 6.40. Isopletas PT dos pontos de névoa da D,L-PLA (PM = $30,00 \text{ kg/mol}$) em uma mistura de solventes CO ₂ + DME a diferentes composições de CO ₂ (na base livre de polímero)
Figura 6.41. Efeito da composição de CO_2 em uma mistura de solventes (DME + CO_2) sobre as pressões no ponto de névoa da D,L-PLA (PM = 30,00 kg/mol) a várias temperaturas
100

Figura 6.42. Efeito da adição de CO ₂ em uma mistura binária de _{D,L} -PLA + DME a diferentes temperaturas
Figura 6.43. Isotermas no ELV para o sistema PSBR5 (2) + acetona (1) 173
Figura 6.44. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + acetona (1) 173
Figura 6.45. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + acetona (1) 174
Figura 6.46. Isotermas no ELV para os sistemas PVAE9 (2) + 1-butanol (1) e PVAVC12 (2) + 1-butanol (1)
Figura 6.47. Isotermas no ELV para o sistema PVAE9 (2) + clorofórmio (1) 176
Figura 6.48. Isotermas no ELV para o sistema PVAE25 (2) + clorofórmio (1) 176
Figura 6.49. Isotermas no ELV para o sistema PVAE50 (2) + clorofórmio (1) 177
Figura 6.50. Isotermas no ELV para o sistema PVAE70 (2) + clorofórmio (1) 177
Figura 6.51. Isotermas no ELV para o sistema PSBR5 (2) + ciclohexano (1) 178
Figura 6.52. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + ciclohexano (1) 179
Figura 6.53. Isotermas no ELV para o sistema PSBR41 (2) + ciclohexano (1) 179
Figura 6.54. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + ciclohexano (1) 180
Figura 6.55. Isotermas no ELV para o sistema PVAE (2) + ciclohexano (1) 181
Figura 6.56. Isotermas no ELV para o sistema PSBR (2) + benzeno (1) 182
Figura 6.57. Isotermas no ELV para o sistema PSBR5 (2) + tolueno (1) 183
Figura 6.58. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + tolueno (1) 184
Figura 6.59. Isotermas no ELV para o sistema PSBR41 (2) + tolueno (1) ás temperaturas de 343,75 e 373,15 K
Figura 6.60. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + n-hexano (1) 185

Figura 6.61. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + n-hexano (1) 186
Figura 6.62. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + n-pentano (1) 187
Figura 6.63. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + n-pentano (1) 187
Figura 6.64. Modelagem das isotermas dos pontos de névoa do sistema binário $CO_2(1) + PBS$ (2) ($PM_{PBS} = 140,00 \text{ kg/mol}$)
Figura 6.65. Modelagem das isotermas dos pontos de névoa do sistema binário CO ₂ (1) + PBSA (2) (PM _{PBSA} = 180,00 kg/mol)
Figura 6.66. Modelagem das isopletas de pontos de névoa do CO_2 em PBS a diferentes percentagens em peso do fluido ($PM_{PBS} = 140,00 \text{ kg/mol}$)
Figura 6.67. Modelagem das isopletas de pontos de névoa do CO_2 em PBSA a diferentes percentagens em peso do fluido ($PM_{PBSA} = 180,00 \text{ kg/mol}$)
Figura 6.68. Modelagem das isopletas de pontos de névoa do sistema binário DME + PLGA a diferentes razões em peso lactida / glicolida

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Constantes universais: a_{0k} , a_{1k} , e a_{2k}
Tabela 4.2. Constantes universais: b_{0k} , b_{1k} , e b_{2k}
Tabela 4.3. Frações de enlace $B_{i\alpha,i\beta}$ para um copolímero <i>i</i> contendo segmentos α e β 73
Tabela 6.1. Simbologia dos componentes estudados neste trabalho 95
Tabela 6.2. Parâmetros ótimos de componente puro para o modelo PC-SAFT
Tabela 6.3. Parâmetros ótimos de componente puro para o modelo SL 100
Tabela 6.4. Parâmetros Aznar – Silva – Telles (m, n e Γ) do termo $\alpha_{(T)}$ da EDE PR 101
Tabela 6.5. Simbologia dos polímeros estudados neste trabalho 102
Tabela 6.6. Parâmetros ótimos de componente puro dos polímeros para o modelotermodinâmico PC-SAFT103
Tabela 6.7. Parâmetros ótimos de componente puro dos polímeros para o modelotermodinâmico SL103
Tabela 6.8. Parâmetros ótimos de componente puro dos polímeros para o modelotermodinâmico PR104
Tabela 6.9. Dependência do parâmetro m da EDE PC-SAFT e dos parâmetros a e b da EDEPR com a massa molar da DL-PLA105
Tabela 6.10. Dependência do parâmetro m da EDE PC-SAFT e dos parâmetros a e b daEDE PR com a massa molar do PS105
Tabela 6.11. Simbologia dos copolímeros estudados neste trabalho 108
Tabela 6.12. Parâmetros de componente puro dos copolímeros PBSA e PLAG para osmodelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR109
Tabela 6.13. Parâmetros de interação binária e desvios nas frações molares nas fases líquidas L_1 e L_2 obtidos na modelagem do equilíbrio multifásico dos sistemas binários CO_2 + nC_{13} e CO_2 + nC_{14}
Tabela 6.14a. Resultados obtidos com a EDE-PC-SAFT no comportamento trifásico dosistema binário CO2 + n-tridecano113

Tabela 6.28. Desvios relativos globais na pressão no ponto de névoa em sistemas binários $iPP + nC_5 (PM_{PP} = 50,40 \text{ e } 95,40 \text{ kg/mol}) \dots 140$
Tabela 6.27. Parâmetros de interação binária na modelagem do sistema binário iPP + nC_5
Tabela 6.26. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário iPP + nC ₅
Tabela 6.25. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão e fração molar na fase vapor na modelagem do ELV do sistema binário $nC_5 + CO_2$
Tabela 6.24. Dados do ELV para a modelagem do sistema binário $nC_5 + CO_2$ 137
Tabela 6.23. Pontos dicríticos finais experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT parasistemas ternários CO_2 + 2-nitrofenol + 1-alcanol129
Tabela 6.22. Pontos tricríticos experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários CO_2 + 2-nitrofenol + 1-alcanol
Tabela 6.21. Pontos dicríticos finais experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT parasistemas ternários CO_2 + n-tetradecano + 1-alcanol125
Tabela 6.20. Pontos tricríticos experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários CO_2 + n-tetradecano + 1-alcanol
Tabela 6.19. Pontos dicríticos finais experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários CO_2 + n-tridecano + 1-alcanol
Tabela 6.18. Pontos tricríticos experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT parasistemas ternários CO_2 + n-tridecano + 1-alcanol121
Tabela 6.17. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico do sistema binário CO ₂ + 1-decanol
Tabela 6.16. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico dosistema binário $CO_2 + 1$ -octanol117
Tabela 6.15b. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico do sistema binário CO ₂ + 1-hexanol
Tabela 6.15a. Parâmetros de interação binária e desvios nas frações molares nas fases líquidas L_1 e L_2 obtidos na modelagem do equilíbrio multifásico do sistema binário CO_2 + 1-alcanol
Tabela 6.14b. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico dosistema binário CO_2 + n-tetradecano113

Tabela 6.29. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário iPP + CO ₂
Tabela 6.30. Parâmetros de interação binária e resultados em termos dos desvios relativos na pressão para a modelagem do sistema binário $iPP + CO_2$
Tabela 6.31. Dados do equilíbrio de fases na modelagem do sistema ternário $iPP + nC_5 + CO_2$ 145
Tabela 6.32. Desvios relativos globais na pressão no ponto de névoa em sistemas ternários $iPP + nC_5 + CO_2 a$ diferentes concentrações de PP na mistura
Tabela 6.33. Dados do ELV do sistema binário $cC_6 + CO_2$
Tabela 6.34. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão e fração molar na fase vapor na modelagem do ELV do sistema binário $cC_6 + CO_2$
Tabela 6.35. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário $PS + cC_6$ 150
Tabela 6.36. Parâmetros de interação binária e resultados em termos dos desvios na pressão de névoa na modelagem do sistema binário $PS + cC_6$
Tabela 6.37. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário PS + CO ₂
Tabela 6.38. Parâmetros de interação binária e resultados em termos dos desvios na pressão de névoa na modelagem do sistema binário $PS + CO_2$
Tabela 6.39. Dados experimentais do comportamento de fases a altas pressões do sistematernário $PS + cC_6 + CO_2$ 156
Tabela 6.40. Desvios globais na pressão no ponto de névoa em sistemas ternários PS + cC_6 + CO_2
Tabela 6.41. Dados experimentais do ELV do sistema binário DME + CO ₂ 159
Tabela 6.42. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão e fração molar na fase vapor na modelagem do ELV do sistema binário $DME + CO_2$
Tabela 6.43. Características principais do sistema binário D,L-PLA + DME161
Tabela 6.44. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão de névoa na modelagem do equilíbrio de fases do sistema binário D,L-PLA + DME
Tabela 6.45. Características principais do sistema binário D,L-PLA + CO ₂ 164
Tabela 6.46. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão de névoa na modelagem do equilíbrio de fases do sistema binário D,L-PLA + CO ₂

Tabela 6.47. Dados experimentais usados no estudo do comportamento de fases de sistemas ternários contendo _{D,L} -PLA em misturas de DME + CO ₂
Tabela 6.48. Desvios na pressão de névoa na predição do equilíbrio de fases a altas pressões do sistema ternário D,L-PLA + DME + CO ₂
Tabela 6.49. Sistemas binários solvente + copolímero usados na modelagem do ELV 170
Tabela 6.50a. Parâmetros de interação do copolímero: PVAE: (α : ACV, β : =C ₂) a diferentes percentagens em peso de ACV
Tabela 6.50b. Parâmetros de interação do copolímero: PSBR: (α : EST, β : =C ₄ =) a diferentes percentagens em peso de EST
Tabela 6.50c. Parâmetros de interação do copolímero: PVAVC: (α : VA, β : VC) a diferentes percentagens em peso de VA
Tabela 6.51. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário acetona + PSBR172
Tabela 6.52. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário 1-butanol + PVAE e 1-butanol + PVAVC174
Tabela 6.53. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário clorofórmio + PVAE175
Tabela 6.54. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário ciclohexano + PSBR178
Tabela 6.55. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário ciclohexano + PVAE180
Tabela 6.56. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário benzeno + PSBR181
Tabela 6.57. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário tolueno + PSBR183
Tabela 6.58. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário n-hexano + PSBR185
Tabela 6.59. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELVdo sistema binário n-pentano + PSBR186
Tabela 6.60. Principais características dos sistemas binários CO ₂ + polímeros biodegradáveis a altas pressões

Tabela 6.61. Parâmetros ótimos de interação binária e desvios na pressão de névoa obtidos na modelagem dos sistemas binários PBS + CO ₂ e PBSA + CO ₂
Tabela 6.62. Propriedades do equilíbrio de fases para a modelagem do sistema binário PLAG + DME 192
Tabela 6.63. Parâmetros ótimos de interação binária e desvios na pressão de névoa obtidosna modelagem do sistema binário PLAG + DME192

Nomenclatura

EDE	equação de estado
EDEs	equações de estado
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
PR	Peng-Robinson
SL	Sánchez-Lacombe
SPHCT	Simplified Perturbed Hard Chain Theory
STITET	Simplified Ferturbed Hard Chain Theory
a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}	constantes na EDE PC-SAFT
A	energia livre de Helmholtz; constantes universais
A_1, A_2	variáveis auxiliares
b_{oi} , b_{1i} , b_{2i}	constantes na EDE PC-SAFT
c	parâmetro característico da EDE SPHCT
С	concentração
C_{1}, C_{2}	variáveis auxiliares
d	diâmetro de segmento dependente da temperatura
DCEP	ponto dicrítico final
Е	função
EL	fase líquida
ELL	equilíbrio líquido + líquido
ELV	equilíbrio líquido + vapor
ELLV	equilíbrio líquido + líquido + vapor
EV	fase vapor
f	fugacidade; função
F	função auxiliar: fluxo de alimentação
FSC	fluido supercrítico
FO	funcão objetiva
g	função de distribuição radial para segmentos fase gás
Ğ	energia livre de Gibbs
Li Li	variáveis auxiliares
k	constante de Boltzmann
K	constante de equilíbrio
1	fase líquida
I.	fluxo líquido
LCFP	nonto inferior crítico final (Lower Critical EndPoint)
LCST	temperatura inferior crítica de solução (Lower Critical Solution
LCDI	Temperature)
m	massa molecular: constante: número de segmentos
\overline{m}	número médio de segmentos
Mn	marsea molar média com relação ao número de moléculas
Mw	massa molar média com relação à massa do polímero
n n	nímero de carbonos: número de moles: constanto
n N	número de moléculas do sistema
IN .	número de Avogadro
INA	numero de Avogadio

Nc número de coordenação	
NC número de componentes	
NP número de pontos experimentais	
P pressão do sistema	
PM massa molar	
PTx pressão - temperatura - concentração	
PVT pressão - volume - temperatura	
P* pressão característica da EDE SL	
q área da superfície normalizada da molécula	
r número de sítios no reticulado	
R constante universal dos gases ideais	
s número de segmentos por molécula, todos de mesmo	tamanho (monômero: s
= 1)	
SCF fluido supercrítico	
T temperatura absoluta	
TCP ponto tricrítico	
T* temperatura característica para as interações molecu temperatura característica da EDE SL	lares da EDE SPHCT;
\widetilde{T} temperatura reduzida	
UCEP ponto superior crítico final (Upper Critical EndPoint)	
UCST temperatura superior crítica de solução (Upr	er Critical Solution
Temperature)	
v volume molar	
v* volume molar compactado na EDE SPHCT; volume	característico da EDE
SL	
\tilde{v} volume reduzido	
V volume total; fluxo de vapor	
x fração molar na fase líquida	
y fração molar na fase vapor	
z fração molar	
Z fator de compressibilidade	
-	
Z ₁ ,Z ₂ variáveis auxiliares	

Letras gregas

α, β	fases; fatores de separação; tipos de segmentos
3	energia característica por unidade de área superficial externa da molécula
6 *	energia de interação
ζ	variável auxiliar
η	densidade reduzida; parâmetro de interação binária da EDE SL; fração de empacotamento
κ	parâmetro de interação binária
ρ	densidade da solução
ρ*	densidade característica da EDE SL
μ	potencial químico

π	fase, constante
$\widetilde{ ho}$	densidade
σ	diâmetro de núcleo duro de um segmento
τ	constante geométrica
φ	coeficiente de fugacidade; potencial médio de atração
φ	fração do volume
ψ	fator de separação

Subscrito

flivrehccontribuição residual do sistema de cadeia durahscontribuição residual do sistema de esfera durai,jcomponentes i, jijinterações entre o componente i e jGIgás idealmixmisturapertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	disp	contribuição devido às atrações dispersivas
hccontribuição residual do sistema de cadeia durahscontribuição residual do sistema de esfera durai,jcomponentes i, jijinterações entre o componente i e jGIgás idealmixmisturapertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	f	livre
hscontribuição residual do sistema de esfera durai,jcomponentes i, jijinterações entre o componente i e jGIgás idealmixmisturapertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	hc	contribuição residual do sistema de cadeia dura
i,jcomponentes i, jijinterações entre o componente i e jGIgás idealmixmisturapertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	hs	contribuição residual do sistema de esfera dura
ijinterações entre o componente i e jGIgás idealmixmisturapertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	i,j	componentes i, j
GIgás idealmixmisturapertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	ij	interações entre o componente i e j
mixmisturapertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	GI	gás ideal
pertrelacionado à teoria da perturbaçãorreduzidasatpropriedade de saturaçãosegsegmento	mix	mistura
r reduzida sat propriedade de saturação seg segmento	pert	relacionado à teoria da perturbação
sat propriedade de saturação seg segmento	r	reduzida
seg segmento	sat	propriedade de saturação
	seg	segmento

Sobrescrito

aq	aquoso
calc	propriedade calculada
С	propriedade crítica
exp	propriedade experimental
L	líquido
0	estado de referência
or	orgânico
r	iteração
R	propriedade reduzida
Т	total
V	vapor
Ι	fase líquida I
II	fase líquida II

Outros

<...> mistura

Capítulo I

Introdução

1.1. SOLUÇÃO POLIMÉRICA.

Em anos recentes, o equilíbrio de fase em soluções poliméricas atraiu o interesse da comunidade científica devido à sua importância fundamental em várias aplicações de processos, como devolatilização de polímeros (High e Danner, 1990), processos de separação por membranas poliméricas (Matsumoto et al., 1991; Inomata et al., 1999), formulação ótima de pinturas e recobrimentos (Napper, 1983), indústria de petróleo (Tork et al., 1999a, 1999b) e biotecnologia (Tanaka et al., 1987; Abbott et al., 1992). Para o projeto de tais processos, requer-se uma descrição satisfatória do comportamento do equilíbrio de fases dos sistemas que envolvem solventes e polímeros.

Processos a alta pressão são extensamente aplicados na indústria de polímeros. Fluidos quase-críticos e supercríticos (FSCs) são usados devido à sua densidade facilmente ajustável, a qual aumenta o controle da solubilidade do polímero, e devido à boa separação do material polimérico (Wiesmet et al., 2000). A indústria química está fazendo um esforço significativo no que diz respeito à sua obrigação social para reduzir a quantia de emissões descarregadas na atmosfera. A indústria de recobrimentos enfrenta desafios especiais devido ao lançamento de solventes orgânicos oxigenados e hidrocarbonetos. Para reduzir estas emissões, dióxido de carbono (CO₂) pode ser utilizado como um solvente benigno desde o ponto de vista ambiental. O CO₂ não é tóxico, nem inflamável e tem condições críticas facilmente acessíveis ($T_C = 304,21$ K e $P_C = 7,38$ MPa). Fluidos supercríticos que incluem CO₂ foram usados para produzir uma variedade de pós orgânicos e inorgânicos e fibras (Mawson et al., 1995; Tom et al., 1994). Devido a que o CO₂ tem um momento dipolar nulo (muito embora

possua momento quadripolar, o que pode afetar suas propriedades termodinâmicas (Prausnitz et al., 2000) e uma baixa densidade de energia coesiva, dissolve apenas polímeros com densidades de energia coesivas muito baixas, como por exemplo, polipropileno, glicóis de polietileno, polidimetilsiloxanos, polimetacrilatos com ramificações de hidrocarbonetos (Mishima et al., 1999; Wiesmet et al., 2000).

1.2. FENÔMENOS CRÍTICOS.

Pesquisas sobre a solubilidade de substâncias poliméricas em CO_2 comprimido são de interesse considerável para aplicações (Schneider et al., 1980; McHugh e Krukonis, 1986), já que o CO_2 é o solvente mais importante em extração com fluidos supercríticos (EFS) e cromatografia com fluidos supercríticos (CFS) (Schneider, 1994a, 1994b).

A solubilidade de determinados polímeros em CO_2 pode ser afetada fortemente pela adição de um segundo componente de baixa volatilidade, acontecendo o chamado *efeito de co-solvência*, isto é, uma mistura de dois componentes B e C é mais solúvel em um solvente A (supercrítico) que cada um dos componentes puros (B ou C) em separado. Em contraste com isto, um sistema ternário mostrando uma baixa solubilidade comparada com os sistemas binários A + B e A + C, é chamado um sistema ilha (*island system*) (Becker e Richter, 1989). Como uma conseqüência adicional da adição de um segundo soluto à mistura binária, pode acontecer que o comportamento multifásico seja complexo dentro de um pequeno intervalo de composição dos dois solutos. Em um diagrama isobárico $T(x_c^{red})$ ou $T(w_c^{red})$, os efeitos de co-solvência podem causar o surgimento de uma região de uma fase homogênea fechada denominada *janela de miscibilidade* (Figuras 1.1 e 1.2), a qual está separada dos estados heterogêneos circunvizinhos por um laço fechado de estados críticos. Aqui, x_c^{red} ou w_c^{red} é a fração molar ou fração mássica reduzida (livre de solvente) de componente C, respectivamente (Pöhler e Schneider, 1995; Peters et al., 1995; Pöhler et al., 1996).

Patton e colaboradores (Patton et al., 1993) foram os primeiros a observar o fenômeno de uma região de duas fases (líquido + vapor, LV) na superfície de três fases (líquido + líquido + vapor, LLV) em sistemas ternários (CO_2 + 1-decanol + tetradecano). A temperaturas e pressões ao redor e um pouco abaixo do ponto crítico de CO_2 , os pesquisadores acharam um lugar geométrico de pontos críticos finais (critical endpoint locus) de laço fechado dentro de uma superfície de três fases LLV, rodeando uma região de duas fases LV. Em um ponto crítico final, duas fases são críticas na pressão na presença de uma terceira fase. A ocorrência de regiões LV (Figuras 1.3 e 1.4) foi pesquisada mais adiante para vários sistemas ternários: CO_2 + 1-alcanol + alcano (Patton et al., 1993; Peters et al., 1995; Pöhler e Schneider, 1995; Pöhler et al., 1996; Peters et al., 1996), CO_2 + 1-alcanol + o-nitrofenol (Gauter e Peters, 1998) e CO_2 + ácido alcanóico + alcano (Scheidgen e Schneider, 2002).



Figura 1.1. Janela de miscibilidade para o sistema CO₂ + 1-undecanol + n-octadecano (Gauter e Peters, 1998)



Figura 1.2. Janela de miscibilidade para o sistema CO₂ + 1-nonanol + n-hexadecano


Figura 1.3. Fenômeno crítico para o sistema CO_2 + 1-decanol + tetradecano. Região fechada de duas fases LV em uma superfície de três fases LLV (Gauter e Peters, 1998)



Figura 1.4. Fenômeno crítico para o sistema CO₂ + 1-hexanol + tetradecano. Região aberta de duas fases LV em uma superfície de três fases LLV (Gauter e Peters, 1998).

Todos estes fenômenos – co-solvência, janelas de miscibilidade, e regiões de duas fases LV em superfícies de três fases LLV – podem ser de grande influência em aplicações industriais de tecnologia supercrítica ou quase crítica. Temperaturas, pressões e composições onde estes fenômenos são observados estão dentro do alcance de condições nas quais estes processos tecnológicos são conduzidos.

Ao longo da presente década, extensas pesquisas foram conduzidas tanto em co-solvência e janelas de miscibilidade e quanto em regiões LV, sempre com solutos de baixa massa molar. Este trabalho enfocará a relação entre estes fenômenos em sistemas que envolvem polímeros.

1.3. JUSTIFICATIVA.

Nesta tese, as superfícies críticas (superfícies LLV) contendo regiões não críticas LV, efeito de co-solvência e janelas de miscibilidade dos sistemas ternários polipropileno (PP) + CO_2 + n-pentano, poliestireno (PS) + CO_2 + ciclohexano e poli(D,L-lactida) + CO_2 + dimetileter são investigados. Particularmente, estes sistemas ternários são estudados por dois motivos. Primeiro, há dados experimentais de equilíbrio de alta pressão: Martin e colaboradores (Martin et al., 1999) para o primeiro sistema ternário, Browarzik e Kowalewski (1999) para o segundo sistema ternário e Kuk e colaboradores (Kuk et al., 2001) para o terceiro sistema ternário, o que permitirá ajustar os parâmetros e comparar os valores calculados com eles. Segundo, o polipropileno não é dissolvido em qualquer solvente a temperatura e pressão ambiente; suas soluções são feitas tipicamente a altas temperaturas, usando hidrocarbonetos halogenados, como clorobenzeno ou decalina. Neste contexto, fluidos que são ambientalmente amigáveis e que podem provocar miscibilidade completa a baixas temperaturas estão sendo procurados com grande interesse na indústria (Kiran e Xiong, 1998). Em relação ao segundo sistema ternário, sistemas deste tipo nos últimos anos receberam cada vez maior atenção no processo chamado Separação de fases por um Antisolvente Supercritico induzido (SAS) (Seckner et al., 1988; Chen et al., 1994; Bungert et al., 1997a, 1997b). Neste processo, um gás comprimido é adicionado a uma solução polimérica que induz uma separação em uma fase de concentração alta no polímero e uma fase que praticamente não contém polímero. O processo SAS tem um papel importante na recuperação do solvente em processos de soluções poliméricas como também para fragmentar as massas molares para a separação de polímeros. Finalmente, para o terceiro sistema ternário, durante a última década a tecnologia de FSC ganhou grande atenção na formação de partículas de polímeros biodegradáveis, que podem ser usados como sistemas controladores de agentes bioativos nas indústrias farmacêuticas (Benedetti et al., 1997).

O entendimento das interações polímero + solvente é de fundamental importância no desenvolvimento de novos produtos e processos em setores industriais de ponta (por exemplo, tintas especiais, cosméticos, embalagens, processos de membranas poliméricas para purificação de produtos de alto valor agregado, etc). Embora a natureza destas interações físicas seja bem conhecida, o emprego da modelagem termodinâmica de sistemas polímero + solvente em aplicações industriais apresenta dificuldades, principalmente devido à necessidade de caracterizar não só a fase polimérica, em termos de propriedades que sejam facilmente mensuráveis, como também a interação do polímero com os demais componentes de baixa massa molar por meio de parâmetros convenientemente escolhidos. A aplicação generalizada das teorias tradicionais, como Flory-Huggins, em cálculo de equilíbrio de fases encontra justamente o seu maior obstáculo na obtenção do parâmetro χ que quantifica a interação polímero + solvente (Danner e High, 1993).

Entre os cálculos de equilíbrio de fases de interesse da indústria de polímeros, destacam-se as solubilidades de solventes em polímeros, pela generalidade de aplicações que encontra, e o ELV de sistemas polímero + solvente, pela sua conveniência e praticabilidade na obtenção de parâmetros de interação. Os métodos da Termodinâmica fornecem um caminho seguro para a predição de solubilidades em sistemas polímero + solvente empregando modelos de fase gás, desde que os parâmetros de interação do modelo sejam disponíveis como apontado acima.

Como contribuição ao desenvolvimento de metodologias para a caracterização de interações polímero + solvente, propõe-se neste trabalho o desenvolvimento de técnicas computacionais para a predição de parâmetros de interação, adequadas para a região de altas pressões e baseadas em dados experimentais do ELL, ELV e ELLV de misturas binárias e ternárias.

A presente tese se insere na linha de pesquisa "Termodinâmica de Sistemas Poliméricos" do Laboratório de Equilíbrio de Fases, DPQ / FEQ / UNICAMP.

1.4. OBJETIVOS.

Esta tese pretendeu contribuir ao estudo de equilíbrio de fases a alta pressão em

misturas complexas de polímero + CO_2 + co-solvente. As seguintes metas foram resolvidas:

1.4.1. Estudo do comportamento dos modelos termodinâmicos (EDES cúbicas e não cúbicas) na modelagem das isotermas críticas de componentes puros e das linhas críticas de diferentes sistemas binários e ternários (Apêndice A). A partir deste item, todos os cálculos computacionais foram feitos usando uma técnica numérica para calcular o coeficiente de fugacidade, independente do modelo termodinâmico (EDE cúbica ou não cúbica) e da regra de mistura (Apêndice B).

1.4.2. Obtenção de um algoritmo capaz de efetuar o cálculo do ELLV a altas pressões ou qualquer combinação destas fases. O algoritmo deve conter uma metodologia eficiente de determinação de estimativas inicias das vazões e das composições das fases em equilíbrio. Então, não é necessário informar o tipo de cálculo de equilíbrio (EL, EV, ELV, ELL, ELLV) a ser executado, pois esta definição resulta da aplicação da metodologia de determinação do número e tipo de fases em equilíbrio, que se baseia na generalização trifásica dos métodos de ponto de bolha e orvalho, conforme proposta por Nelson (1987) (Apêndice C).

1.4.3. Obtenção de parâmetros de componentes puros das equações de estado (EDEs) não
cúbicas (*Sanchez - Lacombe*, SL e *Pertubed Chain – Statistical Associating Fluid Theory*,
PC-SAFT) e da EDE cúbica (*Peng - Robinson*, PR) dos sistemas ternários: polipropileno (PP)
+ CO₂ + n-pentano (nC₅) (Martin et al., 1999), poliestireno (PS) + CO₂ + ciclohexano (cC₆)
(Browarzik e Kowalewski, 1999) e poli(D,L-lactida) (PLA) + CO₂ + dimetileter (DME) (Kuk
et al., 2001), para a predição de solubilidades de polímeros em misturas de solventes.

1.4.4. Construção de um programa computacional capaz de correlacionar dados de ELL, ELV ou de ELLV a altas pressões para sistemas binários: polímero + solvente supercrítico (etano, CO₂) ou polímero + co-solvente (DME, ciclohexano), gerando parâmetros de interação binária das EDEs não cúbicas: PC-SAFT, SL e a EDE cúbica: PR, e usando estes parâmetros para a modelagem de sistemas ternários polímero (PP, PLA, PS) + solvente supercrítico (CO₂) + co-solvente (DME, cC₆). Para efetuar a regressão dos dados de equilíbrio de fases, é utilizado o método da máxima verossimilhança, aplicável a um número de restrições implícitas, seguindo a linha proposta por Stragevitch e d'Avila (1997).

1.4.5. Estudo do efeito de um co-solvente, predição de janelas de miscibilidade e regiões de duas fases LV em superfícies de três fases LLV. Estes fenômenos críticos podem ser de grande influência em aplicações industriais para tecnologias supercríticas e quase-críticas. Temperaturas, pressões e composições onde estes fenômenos são observados encontram-se no intervalo de condições dos processos tecnológicos.

Também foram executados os seguintes itens os quais estão relacionadas aos objetivos apresentados acima:

1.4.6. Cálculo dos parâmetros de componente puro para componentes de baixa massa molar (solventes) e componentes de alta massa molar (polímero) dos modelos termodinâmicos: PC-SAFT, SL e PR. No caso dos polímeros, foi encontrada uma relação entre a massa molar do polímero e o número de segmentos (m) na EDE PC-SAFT e o parâmetro de energia (a) e de volume (b) da EDE PR.

1.4.7. Estudo do comportamento de fases no ELV, ELL e ELLV de sistemas binários: CO_2 + solvente (CO_2 + nC_5 , CO_2 + cC_6 e CO_2 + nC_{10}), CO_2 + solvente 1 + solvente 2 (CO_2 + C_1 + C_2 e CO_2 + C_1 + C_3), solvente 1 + solvente 2 + solvente 3 (C_2 + nC_4 + nC_7) e do comportamento de fases envolvendo polímeros, copolímeros biodegradáveis e solventes, por exemplo sistemas: solvente + polímero (CO_2 + PBS , CO_2 + PBSA e DME + PLAG). Enquanto ao ELL, foram modelados os dados de equilíbrio do sistema binário H₂O + solvente.

1.4.8. Estudo do comportamento de fases de alguns sistemas binários (CO₂ + alcano, CO₂
+ 1-alcanol) para poder explicar como os pontos tricríticos (TCP) são obtidos de forma qualitativa.

1.4.9. Estudo dos fenômenos críticos de sistemas ternários envolvendo componentes de baixa massa molar (quando comparados à massa molar do polímero). Os pontos tricríticos e os DCEPs dos sistemas ternários (CO_2 + alcano + 1-alcanol e CO_2 + 2-nitrofenol + 1-alcanol) são preditos (numericamente) em um intervalo de pressão e temperatura (Apêndices D, E).

1.4.10. Estudo do equilíbrio de fases de sistemas binários envolvendo copolímeros e solventes. Este estudo foi feito com a EDE não cúbica: PC-SAFT, modelo termodinâmico que

teve melhor performance durante as modelagens anteriores. A primeira etapa desde objetivo é calcular os parâmetros de interação binária que relacionam as interações entre os segmentos de cada monômero (que compõem o copolímero) com o solvente usando os parâmetros de componente puro de cada monômero (polímero) e dados de equilíbrio do sistema binário polímero + solvente. A segunda etapa é fazer a modelagem do equilíbrio de fases do sistema: copolímero + solvente usando os dados experimentais da literatura para encontrar as interações entre os monômeros dos polímeros.

1.4.11. Em outros trabalhos de nosso grupo de pesquisa, está sendo modelado o ELL de sistemas binários e ternários que envolvem aminas primárias, secundárias e terciárias usando o modelo termodinâmico PC-SAFT, assim como também o ELV e o ESV de sistemas binários (CO_2 + produto natural) e sistemas ternários (CO_2 + produto natural + produto natural).

No Apêndice F, mostram-se os trabalhos apresentados em congressos e os artigos que foram originados durante a realização desta tese.

Capítulo II

Fundamentos Termodinâmicos para o Flash Trifásico (LLV) a Altas Pressões

O problema de flash multifásico pode ser resolvido usando uma de duas técnicas. O algoritmo tradicional de flash está baseado na condição termodinâmica da igualdade de fugacidades para cada componente em cada fase. Assumindo o número de fases presentes no equilíbrio e calculando os valores iniciais para os coeficientes de distribuição, os balanços de materiais são resolvidos para as frações molares das fases. As composições resultantes das fases provêem melhores valores para atualizar os coeficientes de distribuição usando uma equação de estado. A convergência tem que se atingir para as composições das fases (ou coeficientes de distribuição) (Bunz et al., 1991). Alternativamente, o algoritmo flash pode ser usado na minimização da energia de Gibbs como propuseram, por exemplo, Gautam e Seider (1979) e Michelsen (1982). A energia de Gibbs está em seu mínimo valor quando todas as equações de flash são satisfeitas. Embora os métodos de minimização sejam superiores aos métodos de fugacidade na presença de reações químicas, eles não parecem ser competitivos para cálculos de equilíbrio de fases a altas pressões desde o ponto de vista computacional (Ohanomah e Thompson, 1984).

O algoritmo de flash discutido neste trabalho está baseado no método das fugacidades. Para evitar os cálculos computacionais desnecessários para o equilíbrio trifásico (ELLV) quando só exista uma fase (EL ou EV) ou duas fases (ELV ou ELL), a procura para uma solução de duas fases só é executada quando todos os testes de uma fase falharem; o flash trifásico é executado quando não há nenhuma solução no equilíbrio bifásico estável (Nelson, 1987).

2.1. FLASH TRIFÁSICO.

Em várias etapas dos processos industriais químicos é comum encontrar situações em que se tem um fluxo ou quantidades de matéria em condições multifásicas, que, na maioria dos casos, são considerados como se estivessem em equilíbrio termodinâmico.

Denomina-se flash (Smith e van Ness, 1987) o fenômeno que ocorre quando um líquido sob pressão passa através de uma válvula de expansão, de forma que a pressão é suficientemente reduzida, causando a vaporização de uma parte de líquido. Neste trabalho, o termo flash é utilizado para designar genericamente as diferentes situações de equilíbrio: EL, EV, ELL, ELV, ELLV.

A Figura 2.1 esquematiza o flash LLV multicomponente, também denominado flash trifásico. Para um sistema contendo NC componentes, as variáveis envolvidas no cálculo são: z_i , x_i^I , x_i^{II} , y_i , F, L^I , L^{II}, V, T e P, para i = 1,...,NC.



Figura 2.1. Diagrama esquemático de Flash Trifásico.

Quatro tipos de equações estão envolvidas no cálculo do flash LLV, as quais são:

1) Equação de balanço global de materiais (uma equação)

$$F = L^{I} + L^{II} + V (2.1)$$

2) Equações de balanço de materiais por componente (NC-1 equações independentes)

$$F_{z_i} = L^I x_i^I + L^{II} x_i^{II} + V y_i \qquad (i = 1, ..., NC)$$
(2.2)

3) Equações de equilíbrio de fases (duas vezes NC equações independentes)

$$y_i = K_i^{I} x_i^{I} = K_i^{II} x_i^{II}$$
(2.3)

4) Somatória das frações molares (três equações independentes)

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i^I = \sum_{i=1}^{NC} x_i^{II} = \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1$$
(2.4)

Neste trabalho, é utilizada a técnica de resolução das equações anteriores por etapas para solucionar o problema do flash trifásico. Na técnica de resolução por etapas, normalmente, se empregam fatores de separação adimensionais que relacionam as quantidades ou vazões das fases em equilíbrio. Os fatores de separação (α , β) possuem valores entre os limites 0,00 e 1,00 e têm como base a unidade molar e foram escolhidos aqueles propostos por Henley e Rosen (1969), por relacionarem explicitamente todas as fases envolvidas no ELLV. Os fatores de separação α e β são definidas da seguinte maneira:

$$\alpha = \frac{V}{F} \tag{2.5}$$

$$\beta = \frac{L^{I}}{L^{I} + L^{II}} \tag{2.6}$$

Dessa forma, as equações (2.1) até (2.4) podem ser expressas em função dos fatores de separação da fase vapor (α) e da fase líquida (β) (de Andrade, 1997). As transformações das equações da forma original (equações 2.1 até 2.4) para as equações finais expressas em função dos fatores de separação, são dadas por:

1) Funções dos Fatores de Separação: $\alpha \in \beta$

$$f_{1}(\alpha,\beta) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_{i}(1-K_{i}^{T})}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{K_{i}^{T}}{K_{i}^{T}} + \alpha K_{i}^{T}} = 0$$
(2.7)

$$f_{2}(\alpha,\beta) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_{i}(1 - \frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}})}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}} + \alpha K_{i}^{I}} = 0$$
(2.8)

$$f_{3}(\alpha,\beta) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_{i}(\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}} - K_{i}^{I})}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}} + \alpha K_{i}^{I}} = 0$$
(2.9)

A dedução das equações (2.7), (2.8) e (2.9) aparece no Apêndice C.

2) Relações termodinâmicas de Equilíbrio de Fases

$$K_i^{I} = K_i^{I}(x_i^{I}, y_i, T, P)$$
(2.10a)

$$K_i^{II} = K_i^{II}(x_i^{II}, y_i, T, P)$$
(2.10b)

3) Composições no Equilíbrio de Fases

$$x_{i}^{I} = \frac{z_{i}}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}} + \alpha K_{i}^{I}}$$
(2.11)

$$x_{i}^{II} = \frac{z_{i}}{\beta(1-\alpha)\frac{K_{i}^{II}}{K_{i}^{I}} + (1-\alpha)(1-\beta) + \alpha K_{i}^{II}}$$
(2.12)

$$y_{i} = \frac{z_{i}}{\beta(1-\alpha)\frac{1}{K_{i}^{I}} + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{1}{K_{i}^{II}} + \alpha}$$
(2.13)

2.2. TRATAMENTO TERMODINÂMICO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO + LÍQUIDO + VAPOR A ALTAS PRESSÕES.

Modell e Reid (1983) definem equilíbrio como uma palavra que denota uma condição estacionária, a ausência de qualquer tendência à mudança num balanço macroscópico. Desta forma o estado de equilíbrio termodinâmico é definido como uma condição limite, em direção à qual todos os sistemas tendem a evoluir. Neste estado, nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo.

2.2.1.Critérios de Equilíbrio de Fases.

Os critérios necessários e suficientes de estabilidade de um sistema deslocado de seu estado de equilíbrio são estabelecidos pela Termodinâmica Clássica, utilizando a condição de minimização ou de maximização da função termodinâmica característica do processo. Uma vez que os sistemas termodinâmicos de maior interesse prático são isobáricos e isotérmicos, a função termodinâmica da energia livre de Gibbs é a mais utilizada nos cálculos de equilíbrio de fases. Neste caso, o processo de recondução do sistema ao estado de equilíbrio ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs, que possui o valor mínimo na condição de equilíbrio, sendo válida a seguinte expressão (Prausnitz et al., 1986):

$$(dG)_{TP} \le 0 \tag{2.14}$$

A condição dada pela igualdade na equação (2.14) é uma condição necessária, mas não suficiente para garantir o estado de equilíbrio e estabilidade do sistema, pois não distingue entre um máximo, um mínimo ou um ponto de inflexão (Sørensen et al., 1979).

Na solução de problemas de equilíbrio de fases, o método que utiliza a técnica de minimização da energia livre de Gibbs pode ser colocada como segue: dada uma mistura contendo NC componentes e π fases sob condições isotérmicas e isobáricas, devemos encontrar um vetor **n**, contendo um número de moles de cada componente em cada fase, que minimize a função energia livre de Gibbs e satisfaça o critério de conservação de massa do sistema. Para um sistema multifásico e multicomponente, o mínimo da função da energia livre de Gibbs pode ser expresso por (McDonald e Floudas, 1995):

$$\min G(n) = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{\pi} n_i^k \mu_i^k = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{\pi} n_i^k \left\{ \Delta G_i^{o,k} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^{o,k}} \right\}$$
(2.15)

onde n_i^k é o número de moles da espécie i presente na fase k, μ_i^k é o potencial químico associado, sendo freqüentemente expresso pelas fugacidades \hat{f}_i^k para a mistura e $f_i^{o,k}$ para o componente puro no seu estado padrão. $\Delta G_i^{o,k}$ representa a energia livre de Gibbs de formação do componente i na fase k, na temperatura do sistema.

A função dada pela equação (2.15) deverá ser minimizada de forma a satisfazer as equações que asseguram a conservação da massa. No caso de equilíbrio de fases sem reação química, tem-se:

1) Conservação do número de moles de cada componente

$$\sum_{k=1}^{\pi} n_i^k = n_i^T \qquad \text{para i} = 1, ..., \text{NC}$$
(2.16)

onde n_i^T é o número total de moles do componente i na mistura original.

2) Soluções com significado físico requerem a satisfação simultânea da seguinte restrição de desigualdade:

$$0 \le n_i^k \le n_i^T$$
 para i = 1,, NC e k = 1,...., π (2.17)

A segunda aproximação utilizada para efetuar o cálculo do equilíbrio de fases se baseia apenas na satisfação do critério necessário ao equilíbrio (Prausnitz et al., 1986):

$$(dG)_{T,P} = 0 (2.18)$$

Da condição acima, surgem as expressões de equilíbrio térmico, mecânico e químico, utilizadas nos cálculos de equilíbrio:

Equilíbrio Térmico: $T^{I} = T^{II} = \dots = T^{\pi}$ (2.19)

Equilíbrio Mecânico: $P^{I} = P^{II} = \dots = P^{\pi}$ (2.20)

Equilíbrio Químico: $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\pi}$ (2.21a)

Como o potencial químico é uma quantidade eminentemente abstrata, pode-se relacionar as quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição através do conceito de fugacidade introduzido por Lewis (Prausnitz et al., 1990). Desta forma, para um processo isotérmico, a variação de potencial químico de qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou mistura, ideal ou não, é definido como:

$$\mu_{i} - \mu_{i}^{O} = RT.\ln\frac{f_{i}}{f_{i}^{O}}$$
(2.21b)

Assim, a igualdade entre os potenciais químicos (equação 2.21a) usados para o cálculo do equilíbrio de fases pode ser expresso através da igualdade de fugacidades,

$$\hat{f}_{i}^{I} = \hat{f}_{i}^{II} = \dots = \hat{f}_{i}^{\pi}$$
 (2.21c)

A condição de igualdade de fugacidades do componente i na mistura, dada pela equação (2.21c), pode ser utilizada no cálculo do equilíbrio envolvendo qualquer tipo de fase (sólida, líquida e vapor). O interesse deste trabalho se restringe à condição de igualdade de fugacidades da fase vapor com uma ou duas fases líquidas.

A fugacidade do componente i na mistura, \hat{f}_i , está relacionada às variáveis temperatura, pressão e composição através da seguinte expressão (Prausnitz et al., 1986):

$$\hat{f}_i = z_i \hat{\phi}_i P$$
 para i = 1,..., NC (2.22)

onde $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura obtido a partir de relações PVT (pressão – volume – temperatura) e z_i, fração molar (Prausnitz et al., 1986). A equação (2.22) pode ser aplicada tanto à fase vapor quanto à fase líquida (abordagem $\phi - \phi$); assim, para a fase líquida, a fugacidade do componente i na mistura pode ser relacionada às variáveis temperatura, pressão e composição na fase líquida através da seguinte expressão:

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \tag{2.22a}$$

e para a fase vapor, a fugacidade do componente i na mistura pode também ser relacionada às variáveis de temperatura, pressão e composição na fase vapor através de uma expressão semelhante:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \tag{2.22b}$$

Da equação (2.22a), a fugacidade do componente i na mistura líquida, é obtida a partir do coeficiente de fugacidade da fase líquida, $\hat{\phi}_i^L$, e de forma análoga é obtida a fugacidade do componente i na fase vapor a partir do coeficiente de fugacidade da fase vapor, $\hat{\phi}_i^V$ (2.22b), quantificados a partir de informações do tipo PT e suas respectivas frações molares.

2.2.2. Modelos Termodinâmicos das Fases Vapor e Líquida.

O coeficiente de fugacidade do componente i na mistura na fase líquida ou vapor, $\hat{\phi}_i^L$ ou $\hat{\phi}_i^V$, que aparece nas equações (2.22a) e (2.22b), é facilmente calculado pela relação termodinâmica fundamental (Prausnitz, 1969) apresentada na equação (2.23), a partir de uma equação do tipo P = P (T, V, n₁, n₂, ..., n_{NC}), conhecida como equação de estado (EDE):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z$$
(2.23)

Assim, para a fase líquida, o coeficiente de fugacidade para o componente i é:

$$\ln \hat{\phi}_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V^L, n_j} - \frac{RT}{V^L} \right] dV^L - \ln Z^L$$
(2.23a)

e para a fase vapor, o coeficiente de fugacidade para o componente i é:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V^V, n_j} - \frac{RT}{V^V} \right] dV^V - \ln Z^V$$
(2.23b)

Para calcular ambos coeficientes de fugacidade, emprega-se uma EDE, a qual determina a forma de $(\partial P / \partial n_i)_{T,V,n_{i\neq j}}$. Se a lei de gás ideal é usada na equação (2.23a ou 2.23b), deduz-se diretamente que o coeficiente de fugacidade será 1,00. É tentador usar uma equação virial fundamentalmente rigorosa para calcular os coeficientes de fugacidade; no entanto, na prática isto não se faz por que não é possível calcular com precisão o valor real para os coeficientes viriais de terceira ordem e de ordens mais elevadas necessários para obter uma adequada representação das propriedades PVT de uma substância a alta pressão. Por outro lado, em muitos casos, o comportamento de fases a alta pressão pode ser razoavelmente representado com uma EDE empírica, mesmo quando os componentes na mistura tenham uma diferença substancial em suas forças moleculares, tamanho, estrutura ou forma (Brunner, 1994).

Neste trabalho, o coeficiente de fugacidade é calculado de forma numérica (Apêndice B) sem necessidade de desenvolver a parte analítica acima dita. Este método numérico é capaz de predizer o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura empregando qualquer modelo termodinâmico (EDE cúbica ou não cúbica) em combinação com qualquer regra de mistura.

2.3. EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO + LÍQUIDO + VAPOR A ALTAS PRESSÕES.

No caso do ELLV, as equações representativas de equilíbrio entre as fases vapor (V), líquido I (L^{I}) e líquido II (L^{II}), considerando a abordagem ϕ - ϕ , tomam a seguinte forma (Bunz et al., 1991):

Equilíbrio L^IV: $\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^{L^I} x_i^I$ para i = 1,..., NC (2.24a)

Equilíbrio L^{II}V: $\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^{L^{II}} x_i^{II}$ para i = 1,, NC (2.24b)

Equilíbrio L^IL^{II}: $\hat{\phi}_i^{L'} x_i^I = \hat{\phi}_i^{L''} x_i^{II}$ para i = 1,, NC (2.24c)

As equações do equilíbrio trifásico e multicomponente apresentadas acima são restringidas pelas equações de normalização das composições:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i^I = 1 \qquad \text{para } 0 \le x_i^I \le 1 \qquad (2.25a)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i^{II} = 1 \qquad \text{para } 0 \le x_i^{II} \le 1 \qquad (2.25b)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \qquad \text{para } 0 \le y_i \le 1 \tag{2.25c}$$

Em cálculos de equilíbrio de fases é comum utilizar as chamadas constantes de equilíbrio de fases, K_i, que no caso do ELLV são expressas por:

$$K_{i}^{L'V} = \frac{y_{i}}{x_{i}^{I}} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L'}P}{\hat{\phi}_{i}^{V}P} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L'}}{\hat{\phi}_{i}^{V}}$$
(2 26a)

$$K_{i}^{L^{u}V} = \frac{y_{i}}{x_{i}^{H}} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L^{H}}P}{\hat{\phi}_{i}^{V}P} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L^{H}}}{\hat{\phi}_{i}^{V}}$$
(2.26b)

No caso do ELV, a constante de equilíbrio é expressa por:

$$K_{i}^{LV} = \frac{y_{i}}{x_{i}} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L}P}{\hat{\phi}_{i}^{V}P} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L}}{\hat{\phi}_{i}^{V}}$$
(2.27)

Para os cálculos de ELL, a constante de equilíbrio tem a forma:

$$K_{i}^{L^{\prime}L^{\prime\prime}} = \frac{x_{i}^{\prime\prime}}{x_{i}^{\prime}} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L^{\prime\prime}}P}{\hat{\phi}_{i}^{L^{\prime\prime}}P} = \frac{\hat{\phi}_{i}^{L^{\prime\prime}}}{\hat{\phi}_{i}^{L^{\prime\prime}}}$$
(2.28)

2.4. ALGORITMO PROPOSTO PARA O CÁLCULO DO FLASH LÍQUIDO + LÍQUIDO + VAPOR A ALTAS PRESSÕES.

A Figura 2.2 apresenta o fluxograma para o cálculo do flash trifásico a altas pressões. O algoritmo é capaz de quantificar o equilíbrio de fases de uma mistura devidamente especificada, podendo-se obter como solução as situações de equilíbrios monofásicos (EL e EV), bifásicos (ELL e ELV) e trifásicos (ELLV). Como forma de cálculo, as equações na forma descrita pelas equações (2.7) até (2.13), são solucionadas por etapas em dois laços de iteração. As principais características do algoritmo são:

1) os dados iniciais necessários para se efetuar o cálculo são o número de componentes na mistura (NC), temperatura (T) e pressão (P). Quantitativamente, o fluxo de alimentação possui valor molar unitário (F = 1,00 mol). Além disso, devem-se fornecer os dados necessários para o cálculo do equilíbrio e do balanço de materiais como são os parâmetros de componente puro do modelo termodinâmico que esteja sendo usado. Há que ressaltar que as composições de alimentação, z_i , são iniciadas com valores de 0,00 até 1,00 cada, mas levando em conta que a somatória dessas composições sempre deve ser igual a 1,00 (laço mais externo de iteração na Figura 2.2);

2) no laço externo de iteração, o programa computacional assume valores iniciais das composições das fases em equilíbrio trifásico. Assim, em cada iteração os valores das composições da fase líquida e da fase vapor variam desde 0,00 até 1,00 mantendo as restrições dadas pelas equações (2.25a), (2.25b) e (2.25c);

3) o laço interno de iteração fornecerá os valores das composições nas fases e os valores dos fatores de separação α e β a uma dada temperatura e pressão, seguindo as etapas:

a) cálculo da constante de equilíbrio pela resolução das equações (2.10a) e (2.10b);

b) determinação do número e tipo de fases em equilíbrio pela metodologia de Nelson (1987), adaptada por Andrade e d'Ávila (1994). A metodologia inicialmente verifica a existência ou não do equilíbrio monofásico (EL e EV) e depois do equilíbrio bifásico (ELL ou ELV), caso não se identifique os equilíbrios monofásico e bifásico, realiza-se o cálculo trifásico (item 2.4.1);



Figura 2.2. Fluxograma para o cálculo do Flash Líquido + Líquido + Vapor a altas pressões.

c) quantificação dos fatores de separação α e β . Para o cálculo será utilizado o método numérico de Newton (Henley e Seader, 1981) na resolução das equações (2.5) e (2.6);

d) cálculo das composições em equilíbrio pela resolução das equações (2.11), (2.12) e
 (2.13);

 e) teste de convergência dos valores das vazões e composições nas fases em equilíbrio (item 2.4.2);

4) nas etapas contidas no laço externo, para valores fixos de composição dos componentes nas fases, temperatura e pressão, obtém-se os valores requeridos dos fatores de separação, α
e β. A última etapa efetua um teste de convergência (item 2.4.2).

Caso o critério de convergência do laço externo seja satisfeito, o cálculo é terminado. Com base no algoritmo descrito, foi desenvolvido um programa em linguagem FORTRAN, onde no começo foi testado com componentes simples, e logo foi testado em sistemas binários e ternários que envolvem polímeros e solventes.

Com esta forma de início das composições de alimentação e das fases líquidas e vapor, é garantido um cálculo completo para uma determinada pressão e temperatura.

2.4.1. Determinação do Número e Tipo de Fases em equilíbrio.

A determinação do número e tipo de fases em equilíbrio se baseou na metodologia de Nelson (1987) de extensão dos métodos de ponto de bolha e orvalho do equilíbrio bifásico para o equilíbrio trifásico. Em seu trabalho, Nelson (1987) utilizou fatores de separação relacionando as quantidades das fases líquidas I e II ($\Psi^{I} = L^{I}/F e \Psi^{II} = L^{II}/F$). Neste trabalho foram empregados os fatores de separação das fases vapor e líquida ($\alpha = V/F e \beta = L^{I}/(L^{I} + L^{II})$), conforme descrito no item 2.3. Dessa forma, as equações apresentadas como critérios de identificação do tipo e número de fases presentes no equilíbrio foram deduzidas de maneira análoga à realizada por Nelson (1987), porém utilizando os fatores de separação $\alpha e \beta$.

A Tabela 2.1 apresenta as expressões finais das funções $f_1(\alpha,\beta)$, $f_2(\alpha,\beta)$ e $f_3(\alpha,\beta)$ (equações (2.7), (2.8) e (2.9)) nas condições de ponto de bolha para o EL^{II}V ($\alpha = 0,00$ e $\beta = 0,00$), de ponto de orvalho para o EL^{II}V ($\alpha = 1,00$ e $\beta = 0,00$) e de ponto de bolha para o EL^{II}V ($\alpha = 0,00$ e $\beta = 1,00$).

Tipo de Equilíbrio	α	β	$\mathrm{EL}^{\mathrm{I}}\mathrm{V}$ $\mathrm{f}_{1}\left(lpha,eta ight)$	$\begin{array}{c} \mathrm{EL}^{\mathrm{I}}\mathrm{L}^{\mathrm{II}} \\ \mathrm{f}_{2}\left(\alpha,\beta\right) \end{array}$	$\mathrm{EL}^{\mathrm{II}}\mathrm{V} \mathbf{f}_{3}\left(lpha,eta ight)$
Bolha para EL ^{II} V	0,00	0,00	$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^{I}} - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{II}$	$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^{I}} - 1$	$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{II}$
Orvalho para EL ^{II} V	1,00	0,00	$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^I} - 1$	$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^{I}} - \sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^{II}}$	$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^{II}} - 1$
Bolha para EL ^I V	0,00	1,00	$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{T}$	$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}}$	$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^{I}}{K_i^{II}} - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{I}$

Tabela 2.1. Ponto de Bolha e de Orvalho no Equilíbrio entre Fases.

A análise dos valores das funções expressas na Tabela 2.1 em condições próximas ao equilíbrio e de equilíbrio, fornece as condições necessárias para que ocorram os diversos tipos de equilíbrio monofásico e bifásico. A análise destas condições é:

1. Somente Fase Vapor (V)

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^I} - 1 < 0,00 \tag{2.29}$$

 $(f_1(1,0) < 0,00)$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^{II}} - 1 < 0,00$$
(2.30)

 $(f_3(1,0) < 0,00)$

2. Somente Fase Líquida I (L^{I})

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{I} - 1 < 0,00 \qquad (2.31)$$

$$(f_1(0,1) > 0,00)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^{I}}{K_i^{II}} - 1 < 0,00 \qquad (2.32)$$

$$(f_2(0,1) > 0,00)$$
3. Somente Fase Líquida II (L^{II}).
$$\sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{II} - 1 < 0,00 \qquad (2.33)$$

$$(f_3(0,0) > 0,00)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^{\prime\prime}}{K_i^{\prime\prime}} - 1 < 0,00$$
(2.34)

 $(f_2(0,0) < 0,00)$

4. Equilíbrio Líquido $I + Vapor (EL^{I}V)$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^I} - 1 > 0,00 \tag{2.35}$$

 $(f_1(1,0) > 0,00)$

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{II} < 0,00 \tag{2.36}$$

 $(f_1(0,1) < 0,00)$

5. Equilíbrio Líquido II + Vapor (EL^{II}V)

Modelagem do Equilíbrio Multifásico e de Fenômenos Críticos em Sistemas Ternários contendo CO_2 + Polímero + Co-solvente usando Equações de Estado

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i^{II} < 0,00 \tag{2.37}$$

 $(f_3(0,0) < 0,00)$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{1}{K_i^{II}} - 1 > 0,00$$
(2.38)

 $(f_3(1,0) > 0,00)$

6. Equilíbrio Líquido I + Líquido II $(EL^{I}L^{II})$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^{I}} - 1 > 0,00$$
(2.39)

 $(f_2(0,0) > 0,00)$

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} < 0,00$$
(2.40)

 $(f_2(0,1) < 0,00)$

As condições necessárias ao equilíbrio monofásico apresentadas pelas equações (2.29) até (2.34), são condições necessárias e suficientes; contudo, as condições apresentadas para o equilíbrio bifásico (equações 2.35 até 2.40), são condições necessárias, mas não suficientes para garantir a unicidade do mesmo, uma vez que duas destas condições podem ser satisfeitas simultaneamente.

Analogamente ao que foi feito por Nelson (1987), foi utilizada a figura de um diagrama triangular para estabelecer condições adicionais que garantam a unicidade dos diversos tipos de equilíbrio bifásico. Neste diagrama, Figura 2.3, os vértices representam as fases homogêneas, os lados os equilíbrios bifásicos e o interior o equilíbrio trifásico, que resulta da existência simultânea dos equilíbrios bifásicos.

Na Figura 2.3, destacam-se as condições necessárias para que existam os diversos tipos de equilíbrio bifásico. É da análise destas condições que se estabelecem os critérios adicionais que garantem a unicidade dos equilíbrios bifásicos:



Figura 2.3: Diagrama triangular de fases

- 1) Equilíbrio Líquido^I + Vapor:
 - a) Fator de separação $\beta = 1,00$;
 - b) existe uma raiz α^* que satisfaça a equação $f_l(\alpha^*, 1) = 0,00$;
 - c) a condição $f_2 < 0,00$ é favorável ao surgimento do $EL^{I}L^{II}$. Dessa forma, $f_2(\alpha^*,1)$ deve ser > 0,00 para garantir a não existência simultânea do $EL^{I}L^{II}$;
 - d) a condição $f_3 > 0,00$ é favorável ao surgimento do $EL^{II}V$. Dessa forma, $f_3(\alpha^*,1)$ deve ser < 0,00 para garantir a não existência simultânea do $EL^{II}V$;

Os critérios: c) e d) são dependentes entre si, portanto, apenas um deles necessita ser verificado.

- 2) Equilíbrio Líquido^I + Líquido^{II}
 - a) Fator de separação $\alpha = 0,00$;
 - b) existe uma raiz β^* que satisfaz a equação $f_2(0,\beta^*) = 0,00$;
 - c) a condição $f_3 < 0,00$ é favorável ao surgimento do $EL^{II}V$. Dessa forma, $f_3(0,\beta^*)$ deve ser > 0,00 para garantir a não existência simultânea do $EL^{II}V$;
 - d) a condição $f_l < 0,00$ é favorável ao surgimento do EL^IV . Assim, $f_l(0,\beta^*)$ deve ser > 0,00 para garantir a não existência simultânea do EL^IV ;

Os critérios: c) e d) são dependentes entre si, portanto, apenas um deles necessita ser verificado.

- 3) Equilíbrio Líquido^{II} + Vapor
 - a) Fator de separação $\beta = 0,00$;
 - b) existe uma raiz α^* que satisfaz a equação f₃ ($\alpha^*, 0$) = 0,00;
 - c) a condição $f_2 > 0,00$ é favorável ao surgimento do $EL^{I}L^{II}$. Dessa forma, $f_2(\alpha^*,0)$ deve ser < 0,00 para garantir a não existência simultânea do $EL^{I}L^{II}$;
 - d) a condição $f_l > 0,00$ é favorável ao surgimento do EL^IV . Dessa forma, $f_l(\alpha^*,0)$ deve ser < 0,00 para garantir a não existência simultânea do EL^IV ;

Os critérios: c) e d) são dependentes entre si, portanto, apenas um deles necessita ser verificado.

Como enfatizado por Nelson (1987), consegue-se economizar tempo computacional se o número e o tipo de fase são determinados previamente ao cálculo do equilíbrio trifásico. Dessa forma, no algoritmo proposto, primeiro verifica-se a possibilidade de existência de uma única fase. Posteriormente, verifica-se a existência de duas fases em equilíbrio, cujo processo de verificação fornece os valores dos fatores α , β e composições. Caso as condições monofásicas e bifásicas não sejam satisfeitas, efetua-se o cálculo do equilíbrio trifásico.

2.4.2.Procedimento de Convergência.

De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2.2, o algoritmo de cálculo de equilíbrio multifásico é constituído por dois laços de iteração. No laço interno, determinam-se o número e o tipo de fases em equilíbrio e suas respectivas composições para condições fixas de pressão e temperatura. No laço externo, obtém-se os valores dos fatores de separação das fases, $\alpha \in \beta$, por meio da resolução simultânea das funções dos fatores de separação: $f_1(\alpha,\beta)$, $f_2(\alpha,\beta)$ e $f_3(\alpha,\beta)$.

Os critérios de convergência deste laço interno foram descritos por Andrade (1991) e são transcritos a seguir:

a) Avaliação das composições das fases em equilíbrio (iterações k-1 e k):

$$Mx^{I} = \max\left(\frac{\left|x_{i}^{I,k} - x_{i}^{I,k-1}\right|}{x_{i}^{I,k}}\right) \leq Erro$$
(2.41a)

$$Mx^{II} = \max\left(\frac{\left|x_i^{II,k} - x_i^{II,k-1}\right|}{x_i^{II,k}}\right) \leq Erro$$
(2.41b)

$$My = \max\left(\frac{\left|y_{i}^{k}-y_{i}^{k-1}\right|}{y_{i}^{k}}\right) \leq Erro$$
(2.41c)

 b) Avaliação de uma função objetivo (FO) a qual é constituída pelo somatório dos resíduos de todas as equações envolvidas no cálculo (Mauri, 1980): 1) Balanço global do componente

$$E_{1} = \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \left[z_{i} - \beta (1-\alpha) x_{i}^{I} + (1-\alpha) (1-\beta) x_{i}^{II} + \alpha y_{i} \right]^{2} \right\}^{0,5}$$
(2.42a)

2) Balanço do componente na fase vapor no $EL^{I}V$

$$E_{2} = \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \left[y_{i} - K_{i}^{T} x_{i}^{T} \right]^{2} \right\}^{0,5}$$
(2.42b)

3) Balanço do componente na fase vapor no $EL^{II}V$

$$E_{3} = \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \left[y_{i} - K_{i}^{H} x_{i}^{H} \right]^{2} \right\}^{0.5}$$
(2.42c)

4) Balanço do somatório das frações molares no EL^IV

$$E_4 = \left| \sum_{i=1}^{NC} \left(y_i - x_i^I \right) \right|$$
(2.42d)

5) Balanço do somatório das frações molares no EL^{II}V

$$E_{5} = \left| \sum_{i=1}^{NC} \left(y_{i} - x_{i}^{II} \right) \right|$$
(2.42e)

6) Balanço por componente no $EL^{I}L^{II}$ ou $EL^{I}L^{II}V$

$$E_{6} = \left\{ \sum_{i=1}^{NC} \left[\frac{x_{i}^{I}}{x_{i}^{II}} - \frac{K_{i}^{II}}{K_{i}^{I}} \right]^{2} \right\}^{0.5}$$
(2.42f)

A função objetivo (FO) resultante é expressa pela equação (2.43):

$$FO = E_1 + Q_1 * E_2 + Q_2 * E_3 + Q_3 * E_6 + Q_1 * E_4 + Q_2 * E_5$$
(2.43)

onde Q₁, Q₂ e Q₃ assumem o valor unitário ou nulo caso exista ou não o $EL^{I}V$ e o $EL^{II}V$, respectivamente. A convergência é obtida quando $Erro < 10^{-04}$ e FO $< 10^{-03}$.

O critério de convergência do laço externo avalia valores das variáveis α e β , entre duas iterações consecutivas (k e k-1), conforme o tipo de cálculo flash diferenciado no fluxograma da Figura 2.2. Os referidos valores são obtidos pela resolução simultânea das equações (2.7), (2.8) e (2.9). O método de resolução simultânea utilizado foi o de Newton-Raphson (Henley e Seader, 1981). O cálculo é finalizado quando a diferença entre os valores das variáveis obtidos em duas iterações consecutivas está de acordo com os seguintes critérios:

1)
$$|\alpha^{k} - \alpha^{k-1}| < 0,0005$$

2) $|\beta^{k} - \beta^{k-1}| < 0,0005$

Capítulo III

Equilíbrio Multifásico - Fenômenos Críticos

3.1. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS.

3.1.1. Sistemas Soluto + Solvente.

A classificação dada por van Konynenburg (1968), Scott e van Konynenburg (1970) e van Konynenburg e Scott (1980) está baseada na relação das linhas críticas e na ausência ou presença de equilíbrio de três fases. Uma linha crítica é gerada da união de infinitos pontos críticos, onde o ponto crítico de um fluido fica definido por meio de coordenadas PVTx (pressão - volume - temperatura - concentração), em que as propriedades das duas fases (LV, líquido + vapor; LL, líquido + líquido) ficam indistinguíveis. Todas as propriedades físicas, como densidade, índice de refração, etc., ficam idênticas para as duas fases. Para um componente puro, isto acontece em uma determinada pressão e temperatura. Para uma mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e concentração, perfazendo a linha crítica. Por exemplo, na Figura 3.1a se observa a linha crítica característica em função da pressão, temperatura e a composição apresentada pelos sistemas binários com comportamento de fases de um fluido Tipo I. Os pontos críticos dos componentes puros estão representados por C₁ e C₂. Este diagrama pode ser construído se as curvas isotérmicas Px são conhecidas. A Figura 3.1b apresenta a curva característica líquido + vapor a uma temperatura menor que a temperatura crítica do componente 1 (Tc₁) sendo que no eixo das concentrações para x = 0,00 e x = 1,00, correspondem às pressões de vapor dos componentes puro, 2 e 1, respectivamente. Enquanto, a Figura 3.1c apresenta uma curva líquido + vapor semelhante à anterior, mas somente com uma concentração (x = 1,00) correspondente à pressão de vapor de uns dos componentes e no outro extremo observa-se (para $x \neq 0.00$) a união da curva liquida com a curva do vapor formando o ponto crítico.



Figura 3.1a. Projeção PTx para um fluido com comportamento de fases Tipo I



Figura 3.1. Projeção Px a determinadas temperaturas para um fluido Tipo I

Outra ocorrência de uma linha crítica, por exemplo, é aquela observada em sistemas binários que apresentam um comportamento de fases de um fluido Tipo IV (Figura 3.2a). Este comportamento de fases Tipo IV se caracteriza por apresentar uma região LLV, localizada muito perto do ponto crítico do componente mais volátil. A Figura 3.2b apresenta uma forma característica de um sistema no limite de uma imiscibilidade líquida (ou seja, uma fase líquida simples da curva LV no limite de se dividir em duas fases líquidas para formar uma mistura de três fases, LLV). A linha de amarração mostrada nesta figura 4 precisamente a inflexão horizontal ou o ponto de bolha da curva LV. Na Figura 3.2c a uma temperatura T₃, a linha de amarração é uma linha de três fases, LLV, a uma pressão determinada. Quando a pressão aumenta, aparecem dois pontos críticos, um correspondente ao ELV e o outro ao ELL. Na

Figura 3.2d termina a região LLV no ponto de inflexão à temperatura T_4 na linha de amarração horizontal. O extremo esquerdo desta linha é o ponto final da linha crítica do componente mais volátil. Na Figura 3.2a, à temperatura T_5 , apenas existe uma curva LV semelhante à que foi apresentada na Figura 3.1c.



Figura 3.2a. Projeção PTx para um fluido com comportamento de fases Tipo IV



Figura 3.2.. Projeção Px a determinadas temperaturas para um fluido Tipo IV

A seguir, descreve-se brevemente os diferentes tipos de comportamento de fases segundo a classificação de van Konynenburg (1968).

3.1.1.1. Tipo I

Este comportamento é caracterizado por uma única linha crítica que conecta em forma

contínua os pontos críticos dos componentes puros C_1 e C_2 (Figura 3.3). O Tipo I acontece geralmente em sistemas que são quimicamente semelhantes e/ou não diferem muito em suas propriedades críticas. Exemplos típicos podem ser: metano + etano, CO_2 + n-butano, benzeno + tolueno (Prausnitz et al., 2000).

O Tipo I pode ser classificado de acordo com a forma da linha crítica que conecta os pontos críticos dos componentes puros (Rowlinson e Swinton, 1982). A Figura 3.4 apresenta os seis tipos de curvas críticas continuas possíveis para a mistura binária Tipo I. Sistemas cujas linhas críticas são do subtipo a são tipicamente azeotrópicos. Este tipo de comportamento é chamado de imiscibilidade gás-gás (G-G) do terceiro tipo; um sistema que apresenta este comportamento é, por exemplo, ciclopentano + tetraetilsilano (Rowlinson e Swinton, 1982). Sistemas Tipo I cuja linha crítica é côncava para abaixo (subtipo b) correspondem a misturas cujos componentes puros não diferem muito em temperatura ou volume crítico; este tipo de comportamento corresponde freqüentemente a misturas de moléculas simples; exemplos típicos são: argônio + metano e argônio + criptônio, entre outros. Sistemas com este subtipo são muito comuns e freqüentemente apresentam máximos no plano PT e Px. Sistemas que correspondem ao subtipo c, onde a curva crítica é quase linear no plano PT e Tx, correspondem a misturas de compostos cujas propriedades críticas são bem parecidas; um exemplo típico é CO₂ + óxido nitroso. Linhas críticas como o subtipo d são características de sistemas com divergência positiva forte com respeito à lei de Raoult; exemplos típicos são: metanol + benzeno e n-hexeno + benzeno, entre outros (Rowlinson e Swinton, 1982). Uma linha crítica como o subtipo e, onde a projeção no plano PT estende-se para abaixo da temperatura crítica do componente menos volátil, é observada para muitas misturas que apresentam um azeótropo positivo que se estende até a linha crítica; por exemplo os sistemas binários acetona + n-pentano e acetona + n-hexano, entre outros (Rowlinson e Swinton, 1982). Finalmente, os sistemas que apresentam uma linha crítica como o subtipo f têm um mínimo na temperatura no plano PT; sistemas que apresentam este comportamento são, por exemplo n-alcano + n-alcanol.



Figura 3.3. Projeção PT do sistema Tipo I



3.1.1.2. Tipo II

As misturas binárias com comportamento de fases Tipo II estão caracterizadas pela presença da imiscibilidade líquido + líquido (LL) a temperaturas menores que a temperatura crítica do componente mais volátil; então existe uma linha crítica adicional. A primeira, idêntica à do Tipo I, conecta C_1 e C_2 . A segunda linha crítica de baixa temperatura conecta uma linha de ELLV (heteroazeótropo) com um ponto superior crítico final UCEP (*Upper Critical End Point*). Neste ponto, as duas fases líquidas ficam indistinguíveis. Do UCEP, a segunda linha crítica avança ao intervalo de altas pressões (Figura 3.5). A linha UCEP não é muito sensível à pressão, o que permite relacioná-la com um lugar geométrico de pontos críticos de fases pouco compressíveis (ponto crítico de equilíbrio líquido + líquido, ELL) (Rowlinson e Swinton, 1982).

Para a linha crítica de ELL que surge do UCEP, existem três possibilidades (Figura 3.6): inclinação negativa no plano PT, $(\partial P/\partial T)_C < 0,00$, indicada como *a*; inclinação positiva no plano PT, $(\partial P/\partial T)_C > 0,00$, indicada como *b*; e finalmente a linha crítica de ELL apresenta uma inclinação negativa no UCEP, então muda para inclinação positiva através de um mínimo de temperatura, *c*. Sistemas que apresentam comportamento Tipo II são CO₂ + n-octano, amônia + tolueno (Prausnitz et al., 2000) e n-hexano + nitrobenzeno (Brunner, 1994).





Temperatura



Figura 3.6. Projeção PT das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo II.

3.1.1.3. Tipo III

É caracterizado por duas linhas críticas não conectadas. A primeira emerge de C_1 até o UCEP de ELLV. A segunda emerge de C_2 e avança para a região de altas pressões (Figura 3.7). Este comportamento pode acontecer em misturas que apresentam grande imiscibilidade, como o sistema água + n-alcano. Existem quatro subtipos possíveis para o Tipo III, como mostra a projeção PT (Figura 3.8).

A curva *a* é caracterizada por apresentar um mínimo e um máximo na pressão, então vai para altas pressões; este tipo de comportamento também é chamado III_m, onde o subscrito *m* representa o mínimo na pressão; um exemplo típico deste comportamento é a mistura: etano + metanol (Brunner, 1985). A curva *b* não apresenta mínimo ou máximo em pressão; um sistema que apresenta este comportamento é etano + nitrometano (Schneider, 1994a). A curva *c* é caracterizada por começar no ponto crítico do componente menos volátil com inclinação negativa, e então, ao aumentar a pressão, passa por um mínimo de temperatura, mudando logo de inclinação. Este comportamento é denominado equilíbrio G-G do segundo tipo; uma mistura binária que apresenta este comportamento é nitrogênio + amônia. Finalmente, a curva *d* tem inclinação negativa com o aumento da pressão; este

comportamento é denominado equilíbrio G-G do primeiro tipo e o sistema hélio + xenônio é um exemplo típico deste comportamento.



Figura 3.7. Projeção PT do sistema Tipo III



Outra possibilidade para o sistema de Tipo III é a heteroazeotropía; neste tipo de sistemas, a linha de ELLV é localizada na linha de pressão de vapor do componente mais volátil no intervalo inteiro de temperatura. Sistemas binários constituídos de água + n-alcanos de baixa massa molar até $n-C_{24}H_{50}$ apresentam este comportamento (Brunner, 1990).

3.1.1.4. Tipo IV

Este comportamento é caracterizado pela existência de três linhas críticas (Figura 3.9). A primeira emerge do UCEP de um ELLV e avança para o intervalo de altas pressões, em forma semelhante ao Tipo II. Uma segunda linha crítica emerge em C_2 e conecta o ponto inferior crítico final (*Lower Critical End Point*, LCEP) a uma linha de ELLV que aparece em um intervalo de maior temperatura. A terceira linha crítica emerge de C_1 até o UCEP do mesmo ELLV anterior. O ELLV de alta temperatura forma um triângulo de imiscibilidade (Figura 3.9) que conecta as linhas críticas emergentes de C_1 e C_2 . O comportamento Tipo IV acontece nos sistemas metano + 1-hexeno (Brunner, 1994) e n-tridecano + CO_2 .



Figura 3.9. Projeção PT dos sistemas Tipo IV.

3.1.1.5. Tipo V

Este tipo é caracterizado por duas linhas críticas que formam um triângulo de imiscibilidade como no Tipo IV, mas sem a inclusão de uma linha crítica de ELL de baixa temperatura, como aparece no Tipo II (Figura 3.10). Sistemas típicos que apresentam este comportamento são: etano + 1-propanol (Rowlinson e Swinton, 1982), etano + etanol, metano + n-hexano e metano + i-octano (Brunner, 1994).



Figura 3.10. Projeção PT dos sistemas Tipo V.

3.1.1.6. Tipo VI

É caracterizado por duas linhas críticas. A primeira conecta o UCEP e LCEP de um ELLV de baixa temperatura e forma uma parábola côncava. A segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros como no Tipo I (Figura 3.11). Particularmente interessante nesta topologia é a região de equilíbrio definida pela parábola côncava que dá origem a lacunas fechadas de imiscibilidade LL, onde são apreciados sistemas com pontos críticos superiores ou inferiores de co-solução. O comportamento Tipo VI é achado em misturas com forte interação molecular (ponte de hidrogênio). Um exemplo típico deste comportamento é o sistema água + 2-butoxietanol (Schneider, 1970). Em forma adicional à topologia apresentada na Figura 3.11, existem outras três possíveis formas para a conexão da linha crítica que forma a região onde são geradas lacunas de imiscibilidade (Figuras 3.12, 3.13 e 3.14). O sistema b (Figura 3.12) pode acontecer em sistemas tais como: água pesada + 2-metilpiridina. O sistema c (Figura 3.13), é muito parecido com um sistema Tipo I, com uma área de imiscibilidade de alta pressão. Por último, um sistema pode apresentar uma curva de imiscibilidade de alta pressão que intercepta a de baixa pressão (Figura 3.14), gerando um tubo de imiscibilidade; um sistema que apresenta este comportamento é a mistura água + metilpiridina (Schneider, 1970). É importante indicar que apenas os Tipos I até V correspondem às topologias preditas pela equação de van der Waals (com regras de misturas clássicas e parâmetros de interação binária independentes da temperatura).












Figura 3.13. Projeção PT do sistema Tipo VI-c

Figura 3.14. Projeção PT do sistema Tipo VI-d

3.1.1.7. Tipo VII

É caracterizado por três linhas críticas. A primeira corresponde a uma parábola côncava que conecta o LCEP e o UCEP de uma linha LLV na mesma forma que no sistema Tipo VI. A segunda e terceira linhas dão origem a um triângulo de imiscibilidade equivalente ao observado no Tipo V (Figura 3.15). O comportamento de fases do Tipo VII não está confirmado experimentalmente. Boshkov (1987) apresentou um estudo no comportamento de fases do Tipo VII para misturas Lennard-Jones em moléculas de igual tamanho. Yelash e Kraska (1998) e Wang e colaboradores (Wang et al., 2000) também obtiveram resultados para este tipo de comportamento de fases em misturas binárias de moléculas de igual tamanho usando as EDEs de Carnahan-Starling e Guggenhaim, respectivamente.

3.1.1.8. Tipo VIII

É caracterizado por três linhas críticas. A primeira emerge no LCEP de um ELLV, e então avança ao intervalo de altas pressões. A segunda linha emerge em C_1 e conecta o UCEP da linha LLV anterior. Finalmente, a terceira linha emerge em C_2 e avança ao intervalo de altas pressões, na mesma forma que no Tipo III (Figura 3.16). A localização do Tipo VIII no diagrama global de fases ainda não está exatamente determinada. Van Pelt e colaboradores (van Pelt et al., 1991) reportaram que o sistema binário $CF_4 + NH_3$ apresentou um comportamento de fases do Tipo VIII.



Figura 3.15. Projeção PT dos sistemas Tipo VII.



Figura 3.16. Projeção PT dos sistemas Tipo VIII.

Nas figuras anteriores, foram apresentadas apenas as classificações principais. Existem outras subclassificações, de acordo com a existência de azeótropos ou poliazeótropos, ou comportamentos geométricos singulares das linhas críticas.

3.1.2. Sistemas Polímero + Solvente.

Embora existam incontáveis possíveis misturas binárias polímero + FSC, existem apenas dois tipos de diagramas de fases que descrevem as características do comportamento de fases destas misturas. Estes diagramas de fases são melhor descritos quando são comparados aos diagramas de fases para misturas binárias de componentes de baixa massa molar (McHugh e Krukonis, 1994). Nesta revisão, o esquema adaptado por McHugh e Krukonis é usado para classificar diferentes tipos de diagramas de fases, mas para uma abordagem mais profunda pode ser usado o estudo feito por Scott e van Konynenburg (Scott e van Konynenburg, 1970; Scott, 1972).

A Figura 3.17a apresenta um diagrama PT de Tipo IV do comportamento de fases de sistemas binários para moléculas pequenas. Nesta figura, os dois pontos críticos de componente puro são chamados $C_1 e C_2$, onde o componente 1 representa o componente mais volátil e o componente 2 é o menos volátil. Nesta figura, a linha contínua, com inclinação negativa, é a curva da máxima temperatura crítica de solução (upper critical solution temperature, UCST) a qual descreve a dependência da pressão de uma transição entre o líquido + líquido e a fase fluida (líquido) enquanto a temperatura (a pressão constante) é incrementada.

As interações entálpicas entre os dois componentes na solução governam tipicamente a posição da curva UCST (Bardin e Patterson, 1969). Desde que as temperaturas são muito baixas e as fases em questão são líquidos densos, não é de surpreender que a curva UCST será relativamente sensível à pressão. Deveria ficar claro que esta afirmação não é aplicável a algumas misturas. Este tipo de comportamento de fases é classificado como de Tipo IV segundo os esquemas de van Konynenburg (Scott e van Konynenburg, 1970; Scott, 1972) e de Tipo III segundo MacHugh e Krukonis (1994).

A curva contínua que começa no ponto C_2 na Figura 3.17a é levemente diferente de uma curva de temperatura crítica de solução (CST); isto é uma curva crítica da mistura que representa o lugar exato dos pontos críticos líquido + vapor das misturas a diferentes composições. Quando a temperatura diminui, esta curva apresenta um máximo na pressão para finalmente cruzar a linha do ELLV perto do ponto C_1 . Quando a curva crítica se aproxima ao ponto C_1 assume as características de uma curva de mínima temperatura crítica de solução (LCST) a qual descreve a dependência da pressão em uma transição de uma fase líquido + vapor (LV) à fase líquida enquanto a temperatura diminui isobáricamente. A localização da curva LCST é geralmente, mas nem sempre, controlada pela diferença de volume livre entre cada componente na solução. Quando a temperatura aumenta, um dos componentes apresenta uma expansão relativa do volume, maior que do outro componente (diferença de volume livre, (Patterson, 1982)) conduzindo a uma maior entropia negativa de mistura a qual eventualmente induz à solução, provocando a separação de fases. A diferença no volume livre diminui com o aumento da pressão, a qual logo requer altas temperaturas para que a entropia de mistura domine a entalpia de mistura e induzir à solução à separação de fases.



Figura 3.17. Projeção PT no comportamento de fases de um fluido Tipo IV para misturas binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC.

O comportamento de fases apresentado na Figura 3.17a é típico para misturas de moléculas pequenas na qual há uma significativa diferença de tamanho entre as moléculas das duas espécies; por exemplo, metano + n-hexano; ou as funções de potencial intermolecular das duas espécies diferem consideravelmente, tal como o sistema etano + etanol (Rowlinson e Swinton, 1982).

O comportamento de fases Tipo IV para pequenas moléculas é extrapolado para uma mistura polímero + solvente na Figura 3.17b. É possível deduzir que a fase simples do fluido se pode separar em duas fases a pressão constante, diminuindo a temperatura e cruzando a curva UCST ou aumentando a temperatura e cruzando a curva LCST. A altas temperaturas, a curva LCST não atinge um ponto final, já que os polímeros não têm pontos críticos. Também as linhas LLV para a mistura polímero + solvente essencialmente sobrepõem-se sobre a curva de pressão de vapor do solvente. Note-se que a curva LCST é mais sensível à pressão por que às temperaturas próximas à temperatura crítica do solvente, ele é altamente compressível. Por esta razão, a pressão hidrostática incrementada tende a diminuir o volume molar do solvente e reduz a diferença do volume livre entre o solvente e o polímero. Vários estudos sobre o comportamento de fases de misturas polímero + solvente estão disponíveis na literatura demonstrando o efeito da qualidade do solvente na localização do LCST para misturas cujo comportamento de fases é semelhante ao Tipo IV (Bandin e Patterson, 1969; Cowie e McEwen, 1974; Rowlinson e Swinton, 1982).

É importante levar em conta que o diagrama para misturas binárias polímero + solvente na Figura 3.17b, também é usado para representar o comportamento de fases de misturas multicomponentes, devido à polidispersão que apresentam os polímeros nas suas massas molares (Kamide, 1990; Koningsveld et al., 2001). Para misturas polímero + solvente, a transição de uma única fase transparente a um sistema opaco de duas fases na curva UCST ou LCST é o chamado ponto de névoa, o qual é semelhante a um ponto binodal (Koningsvel e Staverman, 1968a; Koningsvel e Staverman, 1968b; Koningsvel e Staverman, 1968c; de Loos et al., 1983a; de Loos et al., 1983b). O máximo de uma região isotérmica Px medida como um ponto de névoa não coincide com um ponto crítico da mistura (Rowlinson e Swinton, 1982) como aconteceria para uma mistura binária com componentes monodispersos. O ponto crítico é substituído em tudo o intervalo de altas concentrações do polímero e baixas pressões em uma projeção Px. Para sistemas polidispersos, as composições das duas fases coexistentes a uma pressão dada em uma projeção Px não estão definidas por uma linha horizontal como seria para uma mistura binária verdadeira, já que cada fase coexistente contém oligômeros com diferentes massas molares, o qual conduz a um fracionamento parcial do polímero de origem. O verdadeiro ponto crítico de uma mistura polidispersa polímero + solvente está na interseção das curvas binodal e espinodal. Apesar de que existem as curvas espinodais para misturas monodispersas e polidispersas, estas curvas não são reportadas devido a que elas não são medidas a altas pressões. Em muitas pesquisas, a polidispersão da massa molar do polímero é ignorada ainda quando se nota que a transição do ponto de névoa acontece sob um intervalo de pressão que é maior do que observado para uma mistura de componentes monodispersos. Na prática, a transição da pressão do ponto de névoa está usualmente no intervalo de 0,50 até 0,70 MPa contanto que o polímero tenha uma polidispersão na sua massa molar menor a 3,00.

Outra distinção entre o comportamento de moléculas pequenas e moléculas polímero + solvente FSC mostrada na Figura 3.17 é que as curvas no diagrama para as moléculas simples (3.17a) são os lugares de pontos para misturas com composições variadas, enquanto as curvas no diagrama polímero + solvente FSC (3.17b) estão essencialmente a uma composição fixa. Também, enquanto aumenta o grau de assimetria entre as moléculas de polímero e do solvente, as curvas LCST e UCST se aproximam uma de outra e eventualmente, podem se misturar numa única curva denominada U-LCST (Folie e Radosz. 1995).

A Figura 3.18 mostra que a temperatura máxima e mínima em uma projeção Tx para uma solução polímero + FSC é relativamente insensível à composição no intervalo de 3,00 até 15,00 % em peso do polímero (as curvas UCST, máximo, e LCST, mínimo, ficam relativamente horizontais neste intervalo de percentagem em peso de polímero). A pressão máxima e mínima em uma projeção Px é também insensível à composição. Isto significa que uma simples curva de pontos de névoa no intervalo de composição de 3,00 até 15,00 % em peso de polímero define a máxima pressão do traço PT de uma projeção Px. Observa-se que as curvas de ponto de névoa com composições entre 3,00 e 15,00 % em peso estão essencialmente superpostas (Lee et al., 1994; de Loos et al., 1995). É importante advertir que em uma projeção Px a pressão máxima muda a baixas concentrações do polímero se a massa molar torna-se muito elevado e a polidispersão da massa molar torna-se maior que 3,00 até 15,00 % em peso não pode representar a pressão máxima necessária para manter uma simples fase a qualquer concentração (de Loos et al., 1983a).



Figura 3.18. Representação da pressão sobre as curvas UCST (máxima) e LCST (mínima) para uma mistura polímero + solvente.

Afortunadamente, o efeito da massa molar do polímero no comportamento de fases em um solvente FSC é semelhante ao observado em um solvente líquido. A Figura 3.19 apresenta uma representação esquemática do efeito da diminuição na massa molar do polímero sobre a curva UCST em um solvente líquido para uma massa molar maior que 100,00 kg/mol. O mesmo efeito é observado com misturas polímero + solvente FSC para as curvas UCST e LCST, o qual sugere que os experimentos deveriam ser feitos com massas molares perto de 100,00 kg/mol. Se a influência da massa molar é importante, é possível obter o efeito da massa molar pela extrapolação de uma linha reta, projetando a inversa da temperatura UCST contra a inversa da raiz quadrada da massa molar de varias curvas de pontos de névoa. É importante também ressaltar que na Figura 3.19, o mesmo tipo de comportamento é esperado se a temperatura é substituída pela pressão no mesmo eixo.

Quando os dois componentes na solução diferem consideravelmente com relação a seu tamanho molecular ou a seus potenciais moleculares, tal como o sistema CO_2 + hexadecano, as curvas UCST se deslocam a altas temperaturas e se misturam com as curvas LCST para

provocar o comportamento do Tipo III mostrado na Figura 3.20a. A curva sólida que começa no ponto C₂ na Figura 3.20a não cruza a linha LLV, mas exibe um máximo e um mínimo na pressão e logo tem uma inclinação negativa (a qual foi originada em uma curva UCST). O comportamento Tipo III é estendido a misturas polímero + solvente na Figura 3.20b. Para sistemas polímero + solvente, as pressões na curva de ponto de névoa são relativamente constantes a altas temperaturas e aumentam repentinamente quando a temperatura diminui. Muitas misturas polímero + solvente exibem este tipo de comportamento, especialmente se um dos dois componentes é não polar e o outro é polar.



Figura 3.19. Influência da massa molar do polímero no comportamento de fases de uma mistura polímero + solvente FSC a uma pressão determinada.

Em adição aos diagramas PT que fornecem o número de fases presentes em uma determinada condição de temperatura, pressão e composição, utilizam-se também freqüentemente diagramas de composição de fases tipo Px e Tx. A Figura 3.21 apresenta o diagrama PTx para o sistema polímero amorfo monodisperso + solvente.



Figura 3.20. Projeção PT no comportamento de fases de um fluido Tipo III para misturas binárias (a) soluto + solvente e (b) polímero + solvente FSC.



Figura 3.21. Projeção PTx típico de um sistema polímero monodisperso amorfo + solvente (extraído de Folie e Radosz, 1995).

3.2. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS TERNÁRIOS.

3.2.1. Sistemas de baixa massa molar.

Infelizmente, o número de diagramas de fase ternários reportados na literatura para misturas nas quais um dos componentes é um fluido supercrítico (FSC) é muito mais escasso que o número de diagramas ternários em fase líquida a baixa pressão. Porém, uma compilação de várias misturas ternárias é informada por Weinstock (Weinstock, 1952) e Elgin e Weinstock (Elgin e Weinstock, 1959). Os pesquisadores reportaram o comportamento de fases de um grande número de misturas binárias FSC + solventes orgânicos, com o objetivo de extrapolar o comportamento bifásico para sistemas ternários a condições muito perto do ponto crítico do FSC (Chappelear, 1960; Todd, 1952). O objetivo do estudo era determinar se uma mistura de componentes orgânicos + água seria homogeneizada ou dividida em duas fases de diferentes composições quando um FSC de baixa massa molar era adicionado à mistura líquida.

Uma classificação do comportamento de fases foi usada por Elgin e colaboradores para sistemas ternários que consistem de um FSC com outros dois componentes que são líquidos a condições ambientais. Os diagramas de fases ternários se agrupam em três classes diferentes, baseadas no aparecimento de regiões LLV nos diagramas. Há três pares binários de componentes que compõem o comportamento de uma mistura ternária. Cada um dos três eixos de um diagrama triangular, a uma determinada pressão e temperatura, representa uma única linha de amarração no diagrama Px para aquele par binário.

3.2.1.1. Tipo I

Na Figura 3.22, é mostrada uma representação esquemática do comportamento de fase ternária Tipo I. Estes três diagramas representam misturas a uma temperatura fixa levemente maior que a temperatura crítica do FSC a três pressões diferentes. A característica do comportamento de fase ternária Tipo I é a ausência de regiões de imiscibilidade LLV dentro do diagrama ternário.

A pressões perto da atmosférica, P_1 (Figura 3.22a), o componente A é miscível em todas as proporções com o componente B, enquanto o FSC é virtualmente insolúvel em A e

apenas levemente solúvel em B. A curva sólida é a curva binodal que separa a região de um fluido da região de duas fases (líquido + vapor). Cada eixo do diagrama ternário pode ser obtido das linhas de amarração a P₁ dos diagramas Px para os sistemas FSC + A, FSC + B, e A + B. Neste exemplo, os componentes A e B são completamente miscíveis nas temperaturas e pressões consideradas na Figura 3.22a; assim, não há nenhuma linha de amarração em qualquer dos eixos A + B dos diagramas ternários.



Figura 3.22. Diagrama de fases para misturas ternárias Tipo I

Na Figura 3.22b, a pressão (P₂) é aumentada levemente até um ponto abaixo da pressão crítica do FSC. Nesta pressão, o FSC continua virtualmente insolúvel no componente A, mas a sua solubilidade em B aumenta, i.e., a linha de amarração para a mistura FSC + B é de menor tamanho para refletir a solubilidade aumentada do componente B na fase rica do FSC e do FSC na fase rica em B. A curva binodal no diagrama ternário vira mais adiante para o eixo do FSC. A fase vapor permanece composta quase exclusivamente do FSC assumindo, a esta temperatura, que as pressões de vapor dos componentes A e B são extremamente baixas.

Na Figura 3.22c, a pressão (P₃) é aumentada até um valor maior que a pressão crítica para a mistura FSC + B. O FSC agora é miscível em todas as proporções com B, e a curva binodal já não cruza o eixo binário FCF + B do diagrama ternário. Até mesmo a uma pressão elevada, o FSC ainda permanece virtualmente insolúvel em A. Como é mostrada na Figura 3.22c, a curva binodal cruza o eixo binário FSC + A em duas localizações. A linha de amarração para o sistema binário indica agora que uma fase líquida, principalmente uma mistura de A e B, está em equilíbrio com uma fase fluida, principalmente o FSC com o componente B. Alguns exemplos deste tipo são etanol + água + etano supercrítico (McHugh et al., 1983), etanol + água + CO₂ (Paulaitis et al., 1981) e i-propanol + água + CO₂ (Kuk e Montagna, 1983).

3.2.1.2. Tipo II

O comportamento de fases Tipo II é esquematizado nos diagramas de fase ternária (isotérmicos) apresentados na Figura 3.23. A característica peculiar do comportamento de fase ternária Tipo II é que a região LLV aparece dentro do prisma de pressão-composição, mas não se estende ao plano FSC + B do prisma. O comportamento de fases a pressão atmosférica (Figura 3.23a), é semelhante ao descrito previamente para comportamento de fase ternário Tipo I mostrado na Figura 3.22a.

Se a pressão é aumentada até P₂ (Figura 3.23b), uma pressão menor da pressão crítica do FSC, uma região de miscibilidade aparece ao variar as composições do sistema ternário FSC + A + B. Isto cria regiões de ELL e de ELLV no diagrama de fases (Figura 3.23b). Se a pressão é aumentada (Figura 3.23c), as regiões de ELL e de ELLV se expandem consideravelmente. A linha de amarração na região do ELL na Figura 3.23c é quase paralela ao eixo A + B do diagrama. Quando as linhas de amarração são paralelas ao eixo binário A + B, a seletividade, definida como $(y_A/x_A)/(y_B/x_B)$, pode atingir valores muito maiores que 1; isto indica que uma boa separação entre A e B ocorre nesta condição.

Se a pressão é aumentada acima da pressão crítica para a mistura binária FSC + B (Figura 3.23d), a região de miscibilidade LLV desaparece e o comportamento de fases fica idêntico ao descrito para um sistema ternário Tipo I à mesma pressão. A esta pressão, no máximo, existem duas fases. Um exemplo do comportamento de fase ternário Tipo II é

n-propanol + água + etileno (Weinstock, 1952). Outros exemplos são informados por Elgin e Weinstock (Elgin e Weinstock, 1959), Paulaitis e colaboradores (Paulaitis et al., 1981), Kuk e Montagna (Kuk e Montagna, 1983) e Paulaitis e colaboradores (Paulaitis et al., 1984).



Figura 3.23. Diagrama de fases para misturas ternárias Tipo II.

3.2.1.3. Tipo III

A característica distintiva do comportamento de fase ternária Tipo III é que a mistura binária A + B já mostra imiscibilidade LL a pressões muito baixas (Figura 3.24a). A medida que o FSC é adicionado à mistura A + B, uma região LLV, muito grande aparece neste diagrama. Em quanto a pressão é aumentada (Figura 3.24b), a região do ELL fechada se expande ao eixo A + B. Como a pressão é aumentada até um valor maior que a pressão crítica

para a mistura binária FSC + B, existe apenas uma curva de solubilidade LL. Na Figura 3.24c, a curva de solubilidade líquido + fluido cruza o eixo A + B na parte final da linha de amarração da mistura binária A-B. Isto indica que, até mesmo a uma pressão elevada, uma região de miscibilidade ainda existe no sistema binário A + B.

Para sistemas ternários com comportamento de fases Tipo III, a região LL aumenta ao aumentar a concentração do FSC (Figura 3.24b). Embora o componente B é apenas levemente miscível em A a baixas pressões e na ausência de FSC, é possível usar o FSC para separar ainda mais A de B. Elgin e Weinstock (Elgin e Weinstock ,1959) estudaram sistemas que apresentam este tipo de comportamento, como por exemplo metiletilcetona + água + etileno.



Figura 3.24. Diagrama de fases para misturas ternárias Tipo III.

Embora a classificação do comportamento de fase ternário é descrita aqui a uma temperatura fixa, é importante lembrar que um sistema ternário pode exibir todos os três tipos de comportamentos de fases quando mudam as temperaturas do sistema. Com base nesta classificação de comportamento de fase binário, o comportamento de fase ternário Tipo I pode reverter ao comportamento de fase ternário Tipo II ou Tipo III se a temperatura operacional e pressão são ajustadas a valores perto do ponto crítico do solvente FSC.

3.2.2. Sistemas ternários polímero + solvente + co-solvente. Efeito de co-solvente na adição a misturas binárias polímero + solvente.

Como conseqüência da adição de um terceiro componente (co-solvente) à mistura binária (soluto + solvente ou polímero + solvente) acontece um fenômeno conhecido como efeito de co-solvente (Kirby e McHugh, 1999).

Um co-solvente pode ser muito importante para aumentar a solubilidade do polímero em um solvente em particular devido a vários fatores. Se o solvente é altamente expandido, a adição de um co-solvente líquido e denso reduz a diferença do volume livre entre o polímero e o solvente, o que resulta na redução da pressão necessária para obter uma fase única (Cowie e McEwen, 1974a). Se o co-solvente fornece interações físicas favoráveis, tais como interações polares, a região de miscibilidade, deveria-se expandir mais do que esperado devido a efeitos de densidade (Wolf e Blaum, 1975). No caso de que fosse usado um co-solvente polar com um polímero polar, os pontos de névoa diminuiriam uniformemente na pressão e na temperatura, contanto que o co-solvente não formasse um complexo com as unidades repetitivas polares no polímero (Hasch et al., 1993; Wolf e Blaum, 1975; LoStracco et al., 1994). Os pontos de névoa diminuirão mais rapidamente se o co-solvente polar forma um complexo com o polímero provocado pelas energias de interação de formação do complexo, tais como ligações de hidrogênio, as quais são tipicamente de maior ordem de grandeza que as interações polares ou da dispersão. Separar o efeito de um co-solvente daquele da pressão hidrostática é algumas vezes complicado já que aumentando a pressão do sistema também se reduz a diferença de volume livre entre o solvente e o polímero e aumenta a probabilidade de interação entre os segmentos do polímero, solvente e do co-solvente na solução (LoStracco et al., 1994).

Muitas pesquisas estiveram baseadas no estudo do efeito de co-solventes líquidos sobre o comportamento da solubilidade de polímeros polares. Wolf e Blaum (Wolf e Blaum, 1975) demonstraram que o uso de co-solventes (ligações entre o hidrogênio e o polímero) provoca grandes mudanças na região de miscibilidade. Por exemplo, pequenas quantidades de 2-butanol diminuem a região da curva UCST do sistema poli(metacrilato de metilo) (PMMA) + clorobutano a 70°C, devido às ligações de hidrogênio do 2-butanol com o grupo básico do metacrilato na coluna principal do polímero. Não obstante, subseqüentes adições de 2-butanol à mistura provocam um incremento na região UCST devido à auto-associação das moléculas do 2-butanol (formando longas cadeias de multímeros) provocando uma diminuição na força do solvente (clorobutano) na mistura. Em outras palavras, as baixas concentrações do co-solvente fazem com que as ligações de hidrogênio entre o co-solvente e o polímero favoreçam a miscibilidade, mas quando as concentrações do co-solvente aumentam, as interações de hidrogênio entre o co-solvente e o polímero tendem a desaparecer, diminuindo a região de miscibilidade. Muitos pesquisadores reportam resultados semelhantes para outros sistemas polímero + solvente + co-solvente que são consistentes com este comportamento (Cowie e McCrindle, 1972a; Cowie e McCrindle, 1972b; Cowie e McEwen, 1974b; Cowie e McEwen, 1983; Viras e Viras, 1988). Mudanças mais moderadas no comportamento da solubilidade são observadas se um co-solvente polar não gera ligações de hidrogênio, tal como quando 4-heptanona é adicionada a misturas de PMMA + clorobutano, o UCST diminui uniformemente com a concentração da 4-heptanona ao longo de um intervalo de 10°C (Wolf e Blaum, 1975).

3.3. FENÔMENOS CRÍTICOS.

Os diferentes tipos de diagramas de fases e as projeções de diagramas de fases típicos foram descritos na seção anterior. Nesta seção, serão descritos alguns estados de fronteiras (a condições críticas) entre as diferentes classes de diagramas de fases. Entre os fenômenos críticos que podem acontecer em misturas ternárias podemos encontrar: o ponto tricrítico (Tricritical point, TCP) é o ponto dicrítico final (Double Critical End Point, DCEP).

3.3.1 Ponto Tricrítico.

O ponto tricrítico (TCP) é responsável pela distinção entre os Tipos I e V, ou II e IV,

ou VI e VII. A diferença entre estas classes é que, em um caso, os pontos críticos C_1 e C_2 estão conectados por uma linha crítica, mas no outro caso a linha crítica é interrompida por uma linha de três fases LLV. O estado de transição é representado por um diagrama de fases conectando a linha de três fases LLV às duas linhas críticas nos Tipos V, IV, ou VII encolhendo a um comprimento de zero no ponto tricrítico (TCP). A Figura 3.25 apresenta o ponto tricrítico como um estado de transição entre os Tipos I e V.



Figura 3.25. Ponto tricrítico como um estado de transição entre os Tipos I e V

Em outras palavras, um ponto tricrítico (TCP) ocorre quando dois *pontos críticos finais* de diferente natureza ($L_1 = L_2 + V e L_1 = V + L_2$) coincidem. Isto leva ao seguinte fenômeno: $L_1 = L_2 = V$, ou seja, que as três fases fluidas L_1 , $L_2 e V$ do equilíbrio trifásico L_1L_2V são críticas simultaneamente desde o ponto de vista da termodinâmica. Por exemplo, em um sistema binário do Tipo IV ou V, em principio, este fenômeno poderia acontecer (Gauter e Peters, 1998).

Não obstante, uma analise da regra de fases mostra que um sistema binário com três fases críticas é improvável que aconteça. A regra de fases é a seguinte:

$$f = NC - \pi + 2 - \phi \tag{3.1}$$

Nesta equação, *f* é o número de graus de liberdade, *NC* é o número de componentes, π é o número de fases e ϕ é o número de extra condições. Para um ponto crítico normal, isto é, duas fases de fluidos tornam-se idênticas, as condições extra ϕ em termos das derivadas da energia livre de Gibbs com respeito ás composições são:

$$G_{2x} = G_{3x} = 0 \tag{3.2}$$

Não obstante, para um ponto tricrítico, o número de condições extras ϕ é (Deiters e Pegg, 1989):

$$G_{2x} = G_{3x} = G_{4x} = G_{5x} = 0 \tag{3.3}$$

conhecendo que a fase crítica é uma única fase, isto significa que, segundo as equações (3.1) e (3.3), o número mínimo de componentes deve ser 3 para ter a possibilidade de encontrar um ponto tricrítico. Por exemplo, em misturas binárias de etano ou propano e n-alcanos, um ponto tricrítico não ocorrerá a valores inteiros do número de carbonos do n-alcano (Peters et al., 1989). G_{kx} é uma notação que representa $(\partial^k G / \partial x^k)_{p_T}$.

3.3.2. Ponto Dicrítico Final.

Quando são calculadas as linhas críticas de uma mistura de Tipo IV, usualmente há apenas duas linhas críticas separadas, no lugar de três. A linha crítica originada em um ponto crítico a alta temperatura passa através de um mínimo de pressão antes de ir a regiões de altas pressões. Se o mínimo se encontra abaixo da linha de três fases LLV, ou ainda a pressão negativa, a linha crítica torna-se instável e pode ser interrompida gerando o comportamento de fases de um fluido Tipo IV. Isto significa que o comportamento de fases de um fluido Tipo IV. Isto significa que o comportamento de fases de um fluido Tipo IV. Isto significa que o comportamento de fases de um fluido Tipo IV é usualmente um falso Tipo IIIm. O estado de transição entre o Tipo IV e o Tipo IIIm, ou VII e Vm ou I e VI é um diagrama de fases onde exatamente a linha crítica está em contato com a linha de três fases LLV e forma um ponto dicrítico final (DCEP). A Figura 3.26 esquematiza a transição do comportamento de fases entre os Tipos III e IV através do DCEP.

Em um DCEP há uma fase crítica em equilíbrio com outra fase (não crítica), e os graus de inclinação da linha crítica e da linha de três fases LLV são iguais. É o mesmo a dizer que um *ponto dicrítico final* acontece quando dois *pontos críticos finais* de natureza $L_1 = L_2 + V$ (uma fase crítica em equilíbrio com outra não crítica) coincidem.



Figura 3.26. DCEP como um estado de transição entre os Tipos IIIm e IV

Uma análise semelhante para o DCEP, como foi mencionado acima para o TCP, leva ao mesmo número de graus de liberdade, isto é, a presença de um DCEP em uma mistura binária é improvável que aconteça. Isto leva a formular as seguintes equações (Deiters e Pegg, 1989) para obter o DCEP:

$$G_{2x}^{c} = G_{3x}^{c} = 0 \qquad (\text{condição crítica}) \tag{3.2}$$

$$\mu_i^c = \mu_i^a$$
 (equilíbrio de fases) (2.21b)

$$\frac{S_{2x}^{c}}{V_{2x}^{c}} = \frac{S_{m}^{c} - S_{m}^{a} - (x_{1}^{c} - x_{1}^{a})S_{x}^{c}}{V_{m}^{c} - V_{m}^{a} - (x_{1}^{c} - x_{1}^{a})V_{x}^{c}}$$
(critério de inclinação)
(3.4)

A notação das derivadas S_x , S_{2x} , V_x e V_{2x} é semelhante à usada para G_{2x} . Estas derivadas devem ser calculadas a pressão e temperatura constante.

3.3.3. Estabilidade.

As equações dadas acima representam apenas as condições necessárias para o cálculo das fronteiras entre as regiões no diagrama global de fases. Nem todas as soluções destas equações são estados tricríticos e dicríticos aceitáveis. Os seguintes critérios de estabilidade devem ser impostos para identificar soluções com significado físico (Deiters e Pegg, 1989).

3.3.3.1. Estabilidade térmica.

$$T > 0,00$$
 (3.5)

3.3.3.2. Estabilidade mecânica.

$$P > 0,00$$
 (3.6)

$$A_{2V} > 0,00$$
 (3.7)

 A_{2V} pode ser zero somente no caso do ponto crítico de substâncias puras e no caso da azeotropia crítica.

3.3.3.3. Estabilidade de difusão local.

$$G_{4x} > 0,00$$
 (3.8)

$$G_{6x} > 0,00$$
 (para estados tricríticos) (3.9)

os fluidos que não cumprem esta relação são instáveis contra oscilações de concentração.

3.3.3.4. Estabilidade de difusão global.

Este critério compara a energia livre de Gibbs molar de uma fase auxiliar com o valor extrapolado de uma tangente ao estado crítico.

$$\sum_{i} x_{i}^{a} (\mu_{i}^{a} - \mu_{i}^{c}) > 0,00$$
(3.10)

CAPÍTULO IV

Modelo Termodinâmico - Equação de Estado

Existem dois aspectos nos processos de extração supercrítica que dificultam sua modelagem: a proximidade do ponto crítico e a grande assimetria dos componentes que participam no processo (Brennecke e Eckert, 1989). Em consequência, os modelos termodinâmicos devem ter a capacidade de predizer propriedades PVT típicas de uma EDE e regras de misturas flexíveis para a descrição de interações polares e não polares (Wei e Sadus, 2000; Valderrama, 2003). Alem disso, um grande objetivo na modelagem é predizer as mudanças no comportamento de fases como uma função da qualidade do solvente ou como uma função da estrutura do soluto a extrair (polímero) com um número mínimo de parâmetros ajustáveis. Há várias e diferentes EDEs que podem calcular o comportamento de fases FSC + polímero, mas aqui apresentamos a descrição de duas delas, PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) e SL (Sánchez – Lacombe). Estas duas EDEs são amplamente usadas pela comunidade científica que estuda a termodinâmica das soluções e elas utilizam os modelos do reticulado (Lattice) e perturbação para descrever o comportamento das soluções de polímeros, sobretudo a EDE PC-SAFT. A modelagem das isotermas críticas, linhas críticas de sistemas binários e ternários, foi feita usando também a EDE SPHCT (Simplified Perturbed Hard Chain Theory), cujos resultados foram comparados aos obtidos pelas EDEs PC-SAFT, PR (Peng-Robinson), SRK (Soave Redlich Kwong) e PTV (Patel-Teja-Valderrama) (Apêndice A).

4.1. EQUAÇÃO DE ESTADO.

As equações de estado (EDE) são modelos práticos para os cálculos de equilíbrio de fases a altas pressões (Valderrama, 2003). A termodinâmica estatística fornece a base para a

obtenção destes modelos. Porém, modelos empíricos, como por exemplo, as EDEs cúbicas de SRK e a de PR, são matematicamente mais simples e por isso largamente utilizados em engenharia química. Contudo, as EDEs cúbicas não fornecem uma descrição satisfatória do comportamento de misturas cujos componentes apresentam tamanhos moleculares muito diferentes (Peters et al., 1988). Os modelos termodinâmicos que serão usados neste estudo do comportamento de fase de sistemas polímeros são duas EDEs não cúbicas; uma delas (PC-SAFT) é derivada da teoria de perturbação e a outra (SL) é derivada da teoria do reticulado. Os resultados obtidos com esses modelos termodinâmicos serão comparados com aqueles obtidos pela tradicional EDE cúbica de Peng-Robinson (PR).

Existe um grande interesse prático acerca de misturas de componentes com tamanhos moleculares diferentes, por exemplo, nos processos de extração supercrítica para recuperação de óleos e na indústria de processamento do petróleo. A grande vantagem das equações de estado com base teórica é que elas permitem a modelagem destes sistemas mais complexos. Para os engenheiros químicos, envolvidos com a correlação e predição do equilíbrio de fases em sistemas macro-moleculares, as equações de estado para moléculas em forma de cadeia são as que obtiveram êxito nas últimas duas décadas. Em recentes pesquisas, as moléculas não esféricas foram consideradas como sendo cadeias comprimidas ou segmentos esféricos livremente unidos. Vários conceitos foram levados em conta para descrever os fluidos de tipo cadeia (um resumo é apresentado por Ghonasgi e Chapman, 1994a). A teoria de Wertheim para fluidos associados teve êxito na criação de uma equação de estado para fluidos de tipo cadeia (Wertheim, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b, 1987). Chapman e colaboradores (Chapman et al. 1988; Chapman et al., 1990) aplicaram a teoria da perturbação termodinâmica de primeiro-ordem (TPT1) para derivar uma equação de estado para misturas em cadeia, conhecida como a Teoria Estatística de um Fluido Associado (Statistical Associating Fluid Theory, SAFT). Inicialmente, a estrutura da cadeia não foi levada em conta no termo de dispersão na EDE SAFT porque o termo da cadeia continha como referência um fluido de esfera dura. Além disso, a contribuição de dispersão de cada segmento em uma cadeia foi assumida ser igual a uma molécula esférica não enlaçada de semelhante diâmetro. Muitos pesquisadores examinaram o conceito de referência de um fluido de poço quadrado (Banaszak et al., 1993; Adidharma e Radosz, 1998; Gil-Villegas et al., 1997; Tavares et al., 1997) e de um fluido Lennard-Jones (Ghonasgi e Chapman, 1994b; Johnson et al., 1994; Banaszak et al., 1994; Müller et al., 1994; Blas e Vega, 1997) no termo da cadeia, levando à formação de equações de estado para cadeias de fluidos com perturbação de tipo poço quadrado e Lennard-Jones, respectivamente. Estas expressões são longas; assim, muitas das equações de estado aplicadas à engenharia ainda usam termos de dispersão que não levam em conta a conectividade dos segmentos (Huang e Radosz, 1990; Hino e Prausnitz, 1997; Liu e Hu, 1998).

O interesse nas moléculas em cadeia levou os pesquisadores a estudar a estrutura dos fluidos de cadeia do tipo esfera dura, tanto na parte teórica quanto na simulação molecular (Yethiraj et al., 1990; Yethiraj e Hall, 1992; Chang e Sandler, 1995, O'Lenick et al., 1995). Chiew (1991) obteve expressões para a função de distribuição radial intermolecular baseadas em segmentos de cadeias de esfera dura na aproximação de Percus-Yevick. O'Lenick e Chiew (1995) aplicaram estas expressões de um fluido de cadeia de tipo de esfera dura como referência na teoria variacional de perturbação de primeiro-ordem e obtiveram o modelo de cadeia de tipo Lennard-Jones. A EDE Perturbed-Chain – SAFT foi criada aplicando a teoria de perturbação de segunda-ordem de Barker e Henderson (Barker e Henderson, 1967) a um fluido de referência de cadeia dura contendo o potencial de poço quadrado. Assim, as expressões obtidas na EDE PC-SAFT para a contribuição das forças de dispersão de moléculas de cadeia de potencial de poço quadrado são relativamente simples desde o ponto de visto matemático.

4.2. MODELO DA TEORIA ESTATÍSTICA DE UM FLUIDO ASSOCIADO DE CADEIA PERTURBADA (PC-SAFT).

Na EDE PC-SAFT, as moléculas são consideradas como cadeias compostas de segmentos esféricos interagindo com um potencial de poço quadrado. O potencial de poço quadrado é dado por:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \le r < \lambda.\sigma \\ 0 & r \ge \lambda.\sigma \end{cases}$$
(4.1)

onde u(r) é o potencial par, r é a distância entre dois segmentos, σ é o diâmetro (segmento) da esfera dura, ε denota a profundidade do potencial do poço, e λ é a largura do poço. As propriedades do fluido de cadeia de potencial de tipo poço quadrado são calculadas aplicando a teoria da perturbação, onde se assume que a estrutura do fluido no sistema é dominada pelas interações repulsivas. Se um fluido de esfera de potencial de tipo poço quadrado está sendo considerado dentro da estrutura da teoria da perturbação, o apropriado fluido de referência (governando as interações repulsivas) é um fluido de esfera dura. Porém, o interesse é conhecer as propriedades termodinâmicas das cadeias de potencial de tipo poço quadrado. Assim, a EDE PC-SAFT, Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (Gross e Sadowski, 2000, 2001, 2002a) adota como fluido de referência um fluido de cadeia de esfera dura. Deste modo, a EDE está composta de um termo de referência para a cadeia de esfera dura e outro para a contribuição da perturbação,

$$\widetilde{a} = \widetilde{a}^{hc} + \widetilde{a}^{pert} \tag{4.2}$$

$$Z = Z^{hc} + Z^{pert} \tag{4.3}$$

onde $\tilde{a} = A/NkT$, Z é o fator de compressibilidade, T é a temperatura absoluta, A é a energia livre de Helmholtz, N é o número total de moléculas, k é a constante de Boltzmann, Z é o fator de compressibilidade, e *hc* e *pert* (sobrescritos) denotam o termo de referência da cadeia de esfera dura e o termo da contribuição da perturbação, respectivamente. Nesta terminologia, a EDE de referência reduz-se para gás ideal ao limite da densidade zero.

A EDE PC-SAFT é satisfatória para o cálculo de equilíbrio de fases e propriedades termofísicas de componentes puros e misturas (Gross e Sadowski, 2001). Esta EDE já foi testada com dados experimentais para numerosos sistemas e também contra dados de simulação molecular de cadeias de tipo poço quadrado e obtiveram-se excelentes resultados. Quando comparado a outras EDEs, a EDE PC-SAFT mostrou-se ser mais exata para a correlação dos dados experimentais e mais preditiva quando aplicada a misturas (Gross e Sadowski, 2001, 2002a, 2002b; Chelugel et al., 2002; Tumakaka et al., 2002). É muito mais confiável para extrapolações sobre as regiões onde os parâmetros foram ajustados.

Grandes progressos na modelagem do comportamento de fases de sistemas de polímeros foram feitos durante os últimos anos com uso de equações de estado (Mishima et al., 1999; Louli e Tassios, 2000; Sato et al., 2000, 2001; Kuk et al., 2001). Em muitas das teorias das moléculas tipo cadeia, estas são modeladas como cadeias de segmentos esféricos

juntados e livremente articulados. Este modelo molecular é ilustrado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Cadeias de segmentos esféricos juntados e livremente articulados.

De acordo com este modelo, as moléculas são determinadas através de três parâmetros para o componente puro:

- 1. diâmetro de segmento, σ ,
- 2. número de segmentos, m, e
- 3. o parâmetro de atração ε .

Apesar de sua simplicidade, este modelo molecular leva em conta as características essenciais de moléculas reais, as quais são:

- 1. interações repulsivas,
- 2. forma não esférica das moléculas (formação de cadeia), e
- 3. interações atrativas (dispersão).

A pesar do trabalho considerável nos desenvolvimentos adicionais, um dos modelos de mais sucesso permanece sendo a EDE SAFT original. Porém, no termo de dispersão do modelo da EDE SAFT original, a estrutura tipo cadeia dos componentes do polímero não foi levada em conta. A comparação para a EDE SAFT original revela melhoria significante para misturas de baixa massa molar e soluções de polímeros (Tumakaka et al., 2002) e de copolímeros (Gross et al., 2003). A seguir, apresentam-se as equações para o cálculo do fator de compressibilidade e a energia livre de Helmholtz.

4.2.1. Fluido Puro de Cadeia com *m* segmentos.

4.2.1.1. Contribuição da cadeia rígida.

Chapman e colaboradores (Chapman et al., 1990) desenvolveram uma EDE, baseados

na teoria da perturbação termodinâmica de Wertheim (Wertheim, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b, 1987) de primeira ordem. Nesta EDE, incluem-se *m* segmentos para uma cadeia de esfera dura. Esta contribuição é determinada por:

$$\widetilde{a}^{hc} - \widetilde{a}^{ideal} = m.\widetilde{a}^{hs} - (m-1)\ln g^{hs}(\sigma)$$
(4.4)

onde *m* é o número de segmentos na cadeia, ρ é a densidade de número total de moléculas, g^{hs} é a função de distribuição de par radial para segmentos da esfera dura (*hs*). Os termos nas equações de acima equivalem a:

$$\widetilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 (1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right]$$
(4.5)

$$g^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \frac{3}{2}d\frac{\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \frac{1}{2}d^2\frac{\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3}$$
(4.6)

onde:

$$\xi_m = \frac{\pi}{6} \rho.m.d^m \qquad m = \{0, 1, 2, 3\}$$
(4.7)

onde d é o diâmetro de segmento (dependente da temperatura) e é obtido da seguinte forma:

$$d = \sigma \left[1 - 0.12 \cdot \exp\left(-3\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right]$$
(4.8)

Nas equações anteriores, m, σ , e ε são os parâmetros de componente puros (número de segmento, diâmetro de segmento e parâmetro de interação-energia, respectivamente).

A fração de empacotamento, η , está definida por:

$$\eta = \xi_3 \,. \tag{4.9}$$

4.2.1.2. Contribuição da perturbação.

A idéia básica para deduzir os potenciais devidos à perturbação consiste em expressar

a energia livre de Helmholtz de um sistema como uma expansão no inverso da temperatura, em torno da energia livre de um sistema de referência. A expansão pode ser limitada até o segundo termo (Henderson, 1974); assim, a contribuição da perturbação à energia livre de Helmholtz de um sistema é dada por:

$$\widetilde{a}^{pert} = \widetilde{a}_1 + \widetilde{a}_2 \tag{4.10}$$

onde $\tilde{a}_1 \in \tilde{a}_2$ são o primeiro e segundo termo de perturbação. Barker e Henderson (1967) propuseram uma expressão para o termo de primeiro ordem ($\tilde{a}_1 = A_1/NkT$) e uma aproximação para o termo de segundo ordem ($\tilde{a}_2 = A_2/NkT$) para moléculas esféricas. Usando esta teoria, todas as interações segmento + segmento entre duas moléculas nas cadeias de potencial de tipo poço quadrado são levadas em conta. Assim, cada termo da contribuição de perturbação é definido da seguinte forma:

$$\widetilde{a}_{1} = -2\pi\rho I_{1}(\eta, m)m^{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\sigma^{3}$$
(4.11)

$$\widetilde{a}_{2} = -\pi \rho \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_{2}(\eta, m) m^{3} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{2} \sigma^{3}$$
(4.12)

com

$$\left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right) = \left[1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2}\right]$$
(4.13)

As integrais sobre a função de distribuição de par radial de cadeia de moléculas (I₁ e I₂) são definidas através de séries de potências na densidade de sexta ordem,

$$I_1(\eta, m) = \sum_{k=0}^6 a_k(m)\eta^k$$
(4.14)

$$I_2(\eta, m) = \sum_{k=0}^{6} b_k(m) . \eta^k$$
(4.15)

onde $a_k(m)$ e $b_k(m)$ são coeficientes da série de potências na densidade, cada uma dependente do número de segmento. Liu e Hu (1996) propuseram uma relação para descrever a dependência de cada um dos coeficientes da série de potências no número de segmentos, assim:

$$a_{k}(m) = a_{0k} + \frac{m-1}{m}a_{1k} + \frac{m-1}{m}\frac{m-2}{m}a_{2k}$$
(4.16)

$$b_k(m) = b_{0k} + \frac{m-1}{m} b_{1k} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2k}$$
(4.17)

Estas constantes do modelo, a_{0k} , a_{1k} , e a_{2k} como também b_{0k} , b_{1k} , e b_{2k} foram ajustadas com as propriedades termofisicas de n-alcanos puros (Gross e Sadowski, 2000). Elas são apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Em termos de fator de compressibilidade, a contribuição por perturbação é:

$$Z^{pert} = Z_1 + Z_2 (4.18)$$

onde os termos de perturbação de primeira e segunda ordem obtém-se a partir de:

$$Z_1 = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3$$
(4.19)

$$Z_{2} = -\pi\rho C_{1} \left[\frac{\partial(\eta I_{2})}{\partial \eta} - C_{2}\eta I_{2}(\eta,m) \right] m^{3} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{2} \sigma^{3}$$
(4.20)

onde

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{k=0}^{6} a_k(m) \cdot (k+1) \cdot \eta^k$$
(4.21)

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{k=0}^{6} b_k(m)(k+1)\eta^k$$
(4.22)

e C_1 e C_2 são abreviações definidas como:

$$C_{1} = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1}$$

$$= \left[1 + m \frac{8\eta - 2\eta^{2}}{(1 - \eta)^{4}} + (1 - m) \frac{20\eta - 27\eta^{2} + 12\eta^{3} - 2\eta^{4}}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^{2}}\right]^{-1}$$
(4.23)

$$C_{2} = C_{1} \left[m \cdot \frac{-4\eta^{2} + 20\eta + 8}{(1-\eta)^{5}} + (1-m) \cdot \frac{2\eta^{3} + 12\eta^{2} - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^{3}} \right]$$
(4.24)

k a_{0k} a_{1k} a_{2k} 0,91056314452 0 -0,30840169183 -0,09061483510 0,63612814495 0,18605311592 0,45278428064 1 2 2,68613478914 -2,50300472587 0,59627007280 -26,5473624915 21,4197936297 3 -1,72418291312 -65,2558853304 -4,13021125312 4 97,7592087835 -159,591540866 13,7766318697 5 83,3186804809 91,2977740839 6 -33,7469229297 -8,67284703680

Tabela 4.1. Constantes universais: a_{0k} , a_{1k} , $e a_{2k}$.

Tabela 4.2. Constantes universais: b_{0k} , b_{1k} , $e b_{2k}$.

k	\boldsymbol{b}_{0k}	b _{1k}	b_{2k}
0	0,72409469413	-0,57554980753	0,09768831158
1	2,23827918609	0,69950955214	-0,25575749816
2	-4,00258494846	3,89256733895	-9,15585615297
3	-21,0035768149	-17,2154716478	20,6420759744
4	26,8556413627	192,672264465	-38,8044300521
5	206,551338407	-161,826461649	93,6267740770
6	-355,602356122	-165,207693456	-29,6669055852

4.2.2. Misturas.

4.2.2.1. Contribuição da cadeia rígida.

$$\widetilde{a}^{hc} - \widetilde{a}^{ideal} = \overline{m}.\widetilde{a}^{hs} - \sum_{i} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} (\sigma_{ii})$$
(4.25)

onde x é a fração molar de cadeias, m é o número de segmentos em uma cadeia, ρ é a densidade de número total de moléculas, g_{ii}^{hs} é a função de distribuição de par radial para segmentos e *i* representa ao componente i no sistema de esfera dura (*hs*). As expressões de Boublik (1970) e Mansoori e colaboradores. (Mansoori et al., 1971) são usadas para misturas do sistema de referência de esfera dura, apresentada na equação (4.25) e é dada por:

$$\widetilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1 - \xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 (1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) \right]$$
(4.26)

$$\overline{m} = \sum_{i} x_{i} m_{i} \tag{4.27}$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{\left(1 - \xi_3\right)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \frac{3\xi_2}{\left(1 - \xi_3\right)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{2\xi_2^2}{\left(1 - \xi_3\right)^3}$$
(4.28)

onde:

$$\xi_m = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^m \qquad m = \{0, 1, 2, 3\}$$
(4.29)

onde d_i é o diâmetro de segmento dependente da temperatura do componente i, de acordo com:

$$d_{i} = \sigma_{ii} \left[1 - 0.12 \cdot \exp\left(-3\frac{\varepsilon_{ii}}{kT}\right) \right]$$
(4.30)

Nas equações anteriores, m_i , σ_{ii} , e ε_{ii} são os parâmetros de componente puro (número de segmento, diâmetro de segmento, e parâmetro de interação-energia).

A fração de empacotamento, η , está definida por:

 $\eta = \xi_3 \,. \tag{4.9}$

4.2.2.2. Contribuição da perturbação.

A teoria de perturbação de segunda-ordem de Barker e Henderson (1967) foi estendida para encadear moléculas. A contribuição de perturbação é a soma dos termos da primeira e segunda ordem, de acordo com:

$$\widetilde{a}^{pert} = \widetilde{a}_1 + \widetilde{a}_2 \tag{4.10}$$

As regras de misturas de um fluido de van der Waals são adotadas para estender os termos da perturbação a misturas:

$$\widetilde{a}_{1} = -2\pi\rho I_{1}(\eta, \overline{m}) \sum_{i} \sum_{j} x_{i} x_{j} m_{i} m_{j} \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^{3}$$

$$(4.31)$$

$$\widetilde{a}_{2} = -\pi\rho\overline{m}\left(1 + Z^{hc} + \rho\frac{\partial Z^{hc}}{\partial\rho}\right)^{-1}I_{2}(\eta,\overline{m})\sum_{i}\sum_{j}x_{i}x_{j}m_{i}m_{j}\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^{2}\sigma_{ij}^{3}$$
(4.32)

As regras de combinação convencionais são empregadas para determinar os parâmetros entre um par de segmentos distintos:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj} \right) \tag{4.33}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} (1 - \kappa_{ij}) \tag{4.34}$$

onde κ_{ij} é o parâmetro que leva em conta as interações dos componentes i e j. Aplica-se também o conceito de mistura de um fluido ao termo de compressibilidade do termo de perturbação de segunda ordem, i.e.

$$\left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right) = \left[1 + \overline{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \overline{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2}\right]$$
(4.35)

Nestas equações, substituem-se as integrais sobre a função de distribuição radial de par

de cadeia de moléculas através de séries de potências na densidade de sexta ordem,

$$I_1(\eta,\overline{m}) = \sum_{k=0}^6 a_k(\overline{m})\eta^k$$
(4.36)

$$I_2(\eta, \overline{m}) = \sum_{k=0}^{6} b_k(\overline{m}).\eta^k$$
(4.37)

onde $a_k(\overline{m}) e b_k(\overline{m})$ são coeficientes da série de potências na densidade, e cada uma depende do número de segmento. Liu e Hu (1996) propuseram uma relação para descrever a dependência de cada um dos coeficientes da série de potência no número de segmentos, assim:

$$a_k(\overline{m}) = a_{0k} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} a_{1k} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \frac{\overline{m} - 2}{\overline{m}} a_{2k}$$

$$(4.38)$$

$$b_k(\overline{m}) = b_{0k} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} b_{1k} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \frac{\overline{m} - 2}{\overline{m}} b_{2k}$$

$$(4.39)$$

Estas constantes do modelo, a_{0k} , a_{1k} , e a_{2k} como também b_{0k} , b_{1k} , e b_{2k} foram ajustadas com as propriedades termofísicas de n-alcanos puros (Gross e Sadowski, 2000). Elas são apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

O fator de compressibilidade é dado por:

$$Z^{pert} = Z_1 + Z_2 \tag{4.18}$$

e os termos de perturbação de primeira e segunda ordem são dados por:

$$Z_{1} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_{1})}{\partial \eta} \sum_{i} \sum_{j} x_{i} x_{j} m_{i} m_{j} \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^{3}$$

$$(4.40)$$

com:

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\overline{m}).(j+1).\eta^j$$
(4.41)

e

$$Z_{2} = -\pi\rho.\overline{m}.C_{1}\left[\frac{\partial(\eta I_{2})}{\partial\eta} - C_{2}\eta I_{2}(\overline{m},\eta)\right] \sum_{i} \sum_{j} x_{i}x_{j}m_{i}m_{j}\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^{2}\sigma_{ij}^{3}$$
(4.42)

onde

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^{6} b_j(\overline{m}) (j+1) \eta^j$$
(4.43)

e onde C₁ e C₂ são abreviações definidas como:

$$C_{1} = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1}$$

$$= \left[1 + \overline{m} \frac{8\eta - 2\eta^{2}}{(1 - \eta)^{4}} + (1 - \overline{m}) \frac{20\eta - 27\eta^{2} + 12\eta^{3} - 2\eta^{4}}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^{2}}\right]^{-1}$$

$$C_{2} = C_{1} \left[\overline{m} \frac{-4\eta^{2} + 20\eta + 8}{(1 - \eta)^{4}} + (1 - \overline{m}) \frac{2\eta^{3} + 12\eta^{2} - 48\eta + 40}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^{2}}\right]$$

$$(4.44)$$

$$C_{2} = C_{1} \left[m \frac{1}{(1-\eta)^{5}} + (1-m) \frac{1}{[(1-\eta)(2-\eta)]^{3}} \right]$$

4.2.3.Copolímeros.

O modelo molecular base da EDE PC-SAFT assume que os componentes regulares e os homopolímeros formam parte de cadeias de segmentos esféricos do mesmo tipo. Este modelo molecular é estendido a copolímeros (Gross et al., 2003) apenas permitindo diferentes tipos de segmentos (segmentos tipo α e β) na cadeia molecular, como está representado na Figura 4.2.



Figura 4.2. Modelo molecular para o copolímero de tipo poly(α -*co*- β), contendo

segmentos $\alpha \in \beta$.

O número de segmentos $m_{i\alpha}$ do segmento tipo α é obtido do parâmetro de componente puro $(m/PM)_{i\alpha}$, assim:

$$m_{i,\alpha} = w_{i,\alpha} PM_{copolym} (m/PM)_{i,\alpha}$$
(4.46)

onde $PM_{copolym}$ é a massa molar total do copolímero e $w_{i\alpha}$ é a fração mássica da unidade repetida α . O número total de segmentos moleculares, m_i do copolímero i é a soma de todos os segmentos, de acordo com:

$$m_i = \sum_{\alpha} m_{i,\alpha} \tag{4.47}$$

A fração do segmento $z_{i\alpha}$ é dada por:

$$z_{i,\alpha} = \frac{m_{i,\alpha}}{m_i} \tag{4.48}$$

Para o caso específico de um copolímero com uma distribuição estatística de unidades repetidas, as frações de enlace $B_{i\alpha,i\beta}$ podem ser determinadas a partir da tabela seguinte.

Tabela 4.3. Frações de enlace $B_{i\alpha,i\beta}$ para um copolímero *i* contendo segmentos $\alpha \in \beta$

Copolímero	Composição da unidade repetida	${ m B}_{ilpha,ieta}$	$B_{i\alpha,ilpha}$	${ m B}_{i\beta,i\beta}$
Random	$z_{i,\beta} \! < \! z_{i,\alpha}$	$2[(z_{i,\beta} \ m_i) \ / \ (m_i - 1, 0)]$	1,0- $B_{i\alpha,i\beta}$ - $B_{i\beta,i\alpha}$	0,00
Random	$z_{i,\beta}\!>\!z_{i,\alpha}$	$2[(z_{i,\alpha}m_i)/(m_i{-}1,\!0)]$	0,00	1,0- $B_{i\alpha,i\beta}$ - $B_{i\beta,i\alpha}$
Alternating	$z_{i,\beta} = z_{i,\alpha}$	1,00	0,00	0,00

4.2.3.1. Contribuição da cadeia dura.

O termo de referência de cadeia dura é:

$$\widetilde{a}^{hc} = \overline{m}\widetilde{a}^{hs} - \sum_{i} x_{i}(m_{i}-1)\sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{i\alpha,i\beta} \ln g^{hs}_{i\alpha,i\beta}(d_{i\alpha,i\beta})$$
(4.49)

onde a energia de Helmholtz do fluido de esfera dura é dada por:

$$\widetilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 (1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right]$$
(4.26)

e onde \overline{m} é o número médio do segmento na mistura:

$$\overline{m} = \sum_{i} x_{i} m_{i} \sum_{\alpha} z_{i,\alpha} = \sum_{i} x_{i} m_{i}$$
(4.50)

cuja função distribuição radial é:

$$g_{i\alpha,j\beta}^{hs}(d_{i\alpha,j\beta}) = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_{i\alpha}d_{j\beta}}{d_{i\alpha}+d_{j\beta}}\right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_{i\alpha}d_{j\beta}}{d_{i\alpha}+d_{j\beta}}\right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3}$$
(4.51)

e onde:

$$\xi_{k} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i} x_{i} m_{i} \sum_{\alpha} z_{i\alpha} d_{i\alpha}^{k} , \qquad k = (0, 1, 2, 3)$$
(4.52)

O diâmetro do segmento dependente da temperatura, d_{i α}, de um segmento tipo α , é dado por:

$$d_{i\alpha} = \sigma_{i\alpha} \left[1 - 0.12 \cdot \exp\left(-3\frac{\varepsilon_{i\alpha}}{kT}\right) \right]$$
(4.53)

4.2.3.2. Contribuição da dispersão.

O termo da dispersão é dado por:

$$\widetilde{a}^{disp} = \widetilde{a}_1 + \widetilde{a}_2 \tag{4.10}$$

onde

$$\widetilde{a}_{1} = -2\pi\rho I_{1}(\eta, \overline{m}) \sum_{i} \sum_{j} x_{i} x_{j} m_{i} m_{j} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} z_{i\alpha} z_{j\beta} \left(\frac{\varepsilon_{i\alpha, j\beta}}{kT}\right) \sigma_{i\alpha, j\beta}^{3}$$

$$(4.54)$$

$$\widetilde{a}_{2} = -\pi\rho\overline{m}\left(1 + Z^{hc} + \rho\frac{\partial Z^{hc}}{\partial\rho}\right)^{-1}I_{2}(\eta,\overline{m})\sum_{i}\sum_{j}x_{i}x_{j}m_{i}m_{j}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}z_{i\alpha}z_{j\beta}\left(\frac{\varepsilon_{i\alpha,j\beta}}{kT}\right)^{2}\sigma_{i\alpha,j\beta}^{3}$$
(4.55)

Um copolímero não associado (índice *i*) requer parâmetros de componente puro de todos os tipos de segmentos que este contém; por exemplo, o diâmetro do segmento $\sigma_{i,\alpha}$, número de segmentos $m_{i,\alpha}$ de tipo α na cadeia e do parâmetro de energia $\varepsilon_{i,\alpha}/k$ (o índice a corresponde a todos os constituintes do copolímero). Devido a que os copolímeros contêm segmentos de diferentes tipos, necessita-se uma regra análoga às regras de mistura para um copolímero puro. Adotam-se regras de misturas de um fluido no termo da dispersão. As regras de combinação são:

$$\varepsilon_{i\alpha,i\beta} = \sqrt{\varepsilon_{i\alpha}\varepsilon_{i\beta}} \left(1 - \kappa_{i\alpha,i\beta} \right) \tag{4.56}$$

$$\sigma_{i\alpha,i\beta} = \frac{1}{2} \left(\sigma_{i\alpha} + \alpha_{i\beta} \right) \tag{4.57}$$

Usa-se um parâmetro de correção interno, $\kappa_{i\alpha,i\beta}$, para corrigir a energia cruzada por dispersão entre os diferentes tipos de segmentos. Aplica-se também o conceito de mistura de um fluido ao termo de compressibilidade do termo de perturbação de segunda ordem (equação 4.35)

Nas equações (4.54) e (4.55), substituem-se as integrais sobre a função de distribuição de par radial de cadeia de moléculas através de séries de potências na densidade de sexta ordem (equações 4.36 e 4.37) e onde também $a_k(\overline{m})$ e $b_k(\overline{m})$ são coeficientes da série de potências na densidade (equações 4.38 e 4.39), e cada uma depende do número de segmento. As constantes a_{0k} , a_{1k} , e a_{2k} como também b_{0k} , b_{1k} , e b_{2k} foram ajustadas com as propriedades termofísicas de n-alcanos puros (Gross e Sadowski, 2000) e são as mesmas que foram apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

4.3. MODELO DE SANCHEZ-LACOMBE (SL).

A teoria de retículo de um fluido (*Lattice Fluid*) é descrita a partir de um modelo reticulado. Um exemplo de um sistema reticulado é apresentado na Figura 4.3. A EDE SL
(Sanchez e Lacombe, 1976, 1978) é derivada de um modelo reticulado de fluido (um sistema de N moléculas onde cada uma ocupa *r* sites ou posições no reticulo, um r-mer, e N_0 sítios vazios ou regiões) que responde à compressibilidade de uma solução e ao volume livre introduzindo regiões no retículo.



Figura 4.3. Modelo da Teoria Reticulada de um fluido.

4.3.1. Fluido puro.

A equação SL consiste de dois termos: o termo de atração (que é tipo van der Waals) e o termo repulsivo tipo gás - reticulado (Kirby e McHugh, 1999). Em forma reduzida, esta EDE é:

$$\widetilde{\rho}^{2} + \widetilde{P} + \widetilde{T} \left[\ln(1 - \widetilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \widetilde{\rho} \right] = 0$$
(4.58)

onde \tilde{P} , \tilde{T} e $\tilde{\rho}$ são a pressão, temperatura e densidade reduzida, respectivamente, e são definidas como:

$$\widetilde{T} = T / T^* \tag{4.59}$$

$$\widetilde{P} = P / P^* \tag{4.60}$$

$$\widetilde{\rho} = \rho / \rho^* \tag{4.61}$$

o número de sítios do reticulado, r, ocupados por uma molécula, é:

$$r = \frac{MP^*}{RT^*\rho^*} \tag{4.62}$$

onde T*, P* e ρ * são os três parâmetros característicos de um componente puro e são definidos como:

$$T^* = \varepsilon^* / R \tag{4.63}$$

$$P^* = \varepsilon^* / v^* \tag{4.64}$$

$$\rho^* = M / rv^* \tag{4.65}$$

onde ε^* é a energia de interação, e v^{*} é o volume molar empacotado.

4.3.2. Misturas.

Para misturas binárias e multicomponentes, é necessário definir a temperatura, pressão e volume molar empacotado característicos da mistura.

A temperatura característica da mistura é:

$$T_{mix}^{*} = \frac{\varepsilon_{mix}^{*}}{R}$$
(4.66)

onde a regra de mistura para ϵ_{mix}^* é:

$$\varepsilon_{mix}^{*} = \frac{1}{v_{mix}^{*}} \sum_{i} \sum_{j} \varphi_{i} \varphi_{j} \varepsilon_{ij}^{*} v_{ij}^{*}$$

$$(4.67)$$

e o termo cruzado, ϵ_{ij}^* , é:

$$\varepsilon_{ij}^{*} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{0.5}(1-\kappa_{ij})$$
(4.68)

onde κ_{ij} é o parâmetro da mistura binária e ajustável, que corrige a energia da mistura para interações binárias específicas entre os componentes i e j.

A fração do volume do componente i, ϕ_i , é:

$$\varphi_{i} = \frac{\frac{m_{i}}{(\rho_{i}v_{i})}}{\sum_{j} \frac{m_{j}}{(\rho_{j}v_{j})}}$$
(4.69)

onde m_i é a fração mássica do componente i. A densidade esta relacionada com o volume:

$$v^{R} = 1/\rho^{R} = V/V^{*}$$
 onde $V^{*} = N(rv^{*})$ (4.70)

e onde V* é o volume empacotado da mistura. A regra de mistura para v_{mix} * é:

$$v_{mix}^{*} = \sum_{i} \sum_{j} \varphi_{i} \varphi_{j} v_{ij}^{*}$$

$$(4.71)$$

onde o termo cruzado, v_{ij}^* , é a média aritmética dos dois volumes característicos dos componentes puros:

$$v_{ij}^{*} = \frac{1}{2} (v_{ii}^{*} + v_{jj}^{*})(1 - \eta_{ij})$$
(4.72)

onde η_{ij} é o parâmetro (ajustável) de interação da mistura, é está relacionado ao empacotamento de um segmento do polímero com o segmento do solvente.

A regra de mistura para o número de sítios que a mistura ocupa é:

$$\frac{1}{r_{mix}} = \sum_{i} \left(\frac{\varphi_i}{r_i}\right)$$
(4.73)

A pressão característica da mistura é:

$$P_{mix}^{*} = \frac{RT_{mix}^{*}}{V_{mix}^{*}}$$
(4.74)

4.3.3. Copolímeros.

Os parâmetros característicos dos copolímeros são calculados usando a aproximação sugerida por Panayiotou (1987). Assume-se que os segmentos do copolímero estão distribuídos de forma estatisticamente aleatória e que estes parâmetros característicos v*, ε * e r podem ser descritos por uma regra de mistura mais geral do que a que foi dada por Sánchez e Lacombe (1978). O volume característico do copolímero v_{CO}* pode ser calculado

assumindo uma adição dos volumes característicos dos dois homopolímeros, os quais constituem o copolímero

$$v_{AB}^{*} = \sum_{A}^{2} \sum_{B}^{2} \phi_{A} \phi_{B} v_{AB}^{*}$$
(4.75)

onde o parâmetro de cruzamento é:

$$v_{AB}^{*} = \frac{1}{2} \left(v_{AA}^{*} + v_{BB}^{*} \right) \left(1 - \eta_{AB} \right)$$
(4.76)

onde os subscritos A e B representam os dois monômeros no copolímero, e as frações de volumes, $\phi_A e \phi_B$ são definidas como:

$$\phi_{A} = \frac{\frac{m_{A}}{\rho_{A} * v_{A} *}}{\sum_{B=1}^{2} \left(\frac{m_{B}}{\rho_{B} * v_{B} *}\right)}$$
(4.77)

onde m_A é a fração mássica do componente A no copolímero e ρ_A^* , ρ_B^* , v_A^* e v_B^* representam os parâmetros característicos dos homopolímeros A e B. O parâmetro característico de energia do copolímero, ε_{CO}^* , pode ser descrito através da regra de mistura de van der Waals para a energia de interação característica entre sítios adjacentes no retículo.

$$\varepsilon_{CO}^{*} = \frac{1}{v_{CO}^{*}} \sum_{A=1}^{2} \sum_{B=1}^{2} \phi_{A} \phi_{B} \varepsilon_{AB}^{*} v_{AB}^{*}$$
(4.78)

com

$$\varepsilon_{AB}^{*} = \sqrt{\varepsilon_{AA}^{*} \varepsilon_{BB}^{*}} (1 - \kappa_{AB})$$
(4.79)

onde $\varepsilon_{AA}^* e \varepsilon_{BB}^*$ representam as energias de interação características segmento + segmento para os homopolímeros A e B. Em principio, os parâmetros de interação na mistura do copolímero, $\kappa_{AB} e \eta_{AB}$, são usados para levar em conta as interações específicas entre os dois homopolímeros, A e B, os quais formam o copolímero. A regra de mistura para o número de sítios que ocupa o copolímero, r_{CO}, é dado por:

$$\frac{1}{r_{CO}} = \sum_{B=1}^{2} \left(\frac{\phi_B}{r_B} \right)$$
(4.80)

onde r_B representa o parâmetro característico dos homopolímeros A e B.

As regras de mistura usadas no comportamento de fases em misturas polímero + solvente são semelhantes em forma às equações (4.75) até (4.80), exceto que ao invés de somar os componentes encontrados em um copolímero, a soma é feita nos dois componentes em uma mistura polímero + solvente. Além disso, os parâmetros de interação na mistura nas equações (4.76) até (4.79) corresponderiam às interações polímero + solvente.

4.4. MODELO DA SIMPLIFICAÇÃO DA TEORIA DA CADEIA DURA PERTURBADA (SPHCT).

Como a PHCT já havia provado seu valor na predição de propriedades termodinâmicas de diferentes tipos de sistemas de interesse, Kim e colaboradores (Kim et al., 1986) propuseram substituir o termo atrativo da PHCT por uma expressão mais simples.

Uma expressão simples para ϕ em função do número de coordenação N_c é dada por (Sandler, 1985):

$$-\frac{\phi}{2ckT} = \frac{1}{2} \int_{\frac{1}{\widetilde{T}}=0}^{\frac{1}{\widetilde{T}}} N_c(\rho,T) d\left(\frac{1}{\widetilde{T}}\right)$$
(4.81)

onde o número de coordenação (Nc) para moléculas de cadeia é definido como o número de segmentos de moléculas que estão dentro da faixa de interação de um segmento de uma molécula central. Para avaliar a integral a expressão da equação (4.81) e obter ϕ em termos de variáveis de estado, é necessário relacionar Nc à densidade e a temperatura. Isto é feito utilizando-se o modelo do reticulado de Lee e colaboradores (Lee et al., 1985), no qual cada molécula ocupa um sítio de um reticulado quase-cristalino. Kim e colaboradores (Kim et al., 1986) estenderam o modelo do reticulado: cada segmento de uma molécula ocupa um sítio de

um reticulado quase-cristalino, e os segmentos vizinhos ocupam sítios adjacentes.

Para uma mistura binária, os segmentos das moléculas são distribuídos nos sítios do reticulado. Para analisar a influência da densidade para um fluido puro é só esvaziar os sítios ocupados por segmentos de uma das espécies. Considera-se um segmento de uma molécula central 1 e baseados em um modelo de composição local, tem-se:

$$\frac{N_{2l}}{N_{1l}} = \frac{s_2 N_2}{s_1 N_1} \frac{\exp\left[\frac{\varepsilon_{2l}^* s_2}{2 c_2 kT}\right]}{\exp\left[\frac{\varepsilon_{1l}^* s_l}{2 c_l kT}\right]}$$
(4.82)

sendo N_{ij} o número de segmentos da molécula i dentro da esfera de coordenação de um segmento da molécula j, s_i o número de segmentos de uma molécula do componente i e N_i o número de moléculas do componente i. O termo exponencial aparece devido a presença de forças atrativas e é dado pela razão entre a energia potencial característica de interação entre segmentos, ϵ_{ij} , e a energia cinética efetiva por segmento, $c_i kT / s_i$.

Substituindo $\varepsilon_{ij}^* s_i$ por $\varepsilon_{ij} q_i$ e lembrando que o componente 2 representa sítios vazios, isto é, $\varepsilon_{21} = 0$, obtem-se:

$$\frac{N_{2I}}{N_{II}} = \frac{s_2 N_2}{s_1 N_1} \exp\left[\frac{-\varepsilon_{11} q_1}{2 c_1 kT}\right] = \frac{s_2 N_2}{s_1 N_1} \exp\left[\frac{-\varepsilon q}{2 c kT}\right]$$
(4.83)

onde ε_{ij} é a energia por unidade de área da superfície externa da molécula e q_i é a área superfícial externa da molécula.

Se Z_M é o número total de sítios do reticulado na região de interação (número de coordenação máximo), tem-se:

$$N_{11} + N_{21} = Z_M \tag{4.84}$$

Eliminando N_{21} de (4.83) e (4.84), resulta:

$$N_{11} = \frac{s_1 N_1 Z_M}{s_1 N_1 + s_2 N_2 \exp\left[\frac{-\varepsilon q}{2ckt}\right]}$$
(4.85)

Como o componente 2 representa sítios vazios, então podemos relacionar s_2N_2 na equação anterior ao volume do fluido usando:

$$\frac{s_2 N_2}{s_1 N_1} = \frac{v \cdot v^*}{v^*}$$
(4.86)

onde v^{*} representa o volume molar compactado,

 $v^* = N_A s \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}}$

Eliminando s_2N_2 das equações (4.85) e (4.86), tem-se:

$$N_{c} = N_{II} = \frac{Z_{M} v^{*}(Y+I)}{v+v^{*}Y}$$
(4.87)

onde:

$$Y = \exp\left[\frac{\varepsilon \ q}{2ckT}\right] - 1 \tag{4.88}$$

Substituindo-se a equação (4.87) na (4.81) e derivando-se a função partição obtida, tem-se a equação de estado SPHCT dada por:

$$Z = 1 + \langle c \rangle \frac{4\tau \widetilde{\rho} - 2(\tau \widetilde{\rho})^{2}}{(1 - \tau \widetilde{\rho})^{3}} - \frac{Z_{M} \langle cv^{*}Y \rangle}{v + \frac{\langle cv^{*}Y \rangle}{\langle c \rangle}}$$
(4.89)

onde o termo repulsivo é representado pelo modelo de esferas rígidas de Carnahan e Starling (1972) como no modelo PHCT, e:

$$\tau = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} \tag{4.90}$$

Modelagem do Equilíbrio Multifásico e de Fenômenos Críticos em Sistemas Ternários contendo CO_2 + Polímero + Co-solvente usando Equações de Estado

$$\widetilde{\rho} = \frac{\langle v^* \rangle}{v} \tag{4.91}$$

As propriedades de mistura são dadas por:

$$<_{CV}*Y > = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j c_i v_{ji}^* \left[\exp(\frac{\varepsilon_{ij} q_i}{2 c_i kT}) - 1 \right]$$
(4.92)

$$< c > = \sum_{i=1}^{NC} x_i c_i$$
 (4.93)

$$<_{V} * > = \sum_{i=1}^{NC} x_{i} v_{i}^{*} = \sum_{i=1}^{NC} x_{i} \frac{s_{i} \sigma_{ji}^{3}}{\sqrt{2}}$$
(4.94)

Os termos cruzados são dados por:

$$v_{ij}^* = N_A \frac{s_i \sigma_{ij}^3}{\sqrt{2}}$$
(4.95)

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - \kappa_{ij})$$
(4.96)

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \tag{4.97}$$

A SPHCT tem cinco parâmetros moleculares independentes: c, s, q, σ , ε . Como para a PHCT, para compostos puros não é preciso separar os produtos s σ^3 e εq . Desta maneira, são necessários somente três parâmetros T^{*}, v^{*} e c que são ajustados a partir de propriedades de composto puro obtidas experimentalmente, por exemplo: pressão de saturação, densidade de líquido e dados PVT. Nos trabalhos de vários grupos de pesquisa (Kim et al., 1986; Ramirez et al., 1991; van Pelt et al., 1992) podem ser encontrados parâmetros de componente puro para várias substâncias.

Para misturas é preciso conhecer T^* , v^* , c, s, q, σ , ε de cada componente, sendo que os quatro últimos podem ser obtidos de duas maneiras diferentes. Kim e colaboradores (Kim et al., 1986) trabalharam com alcanos normais e determinaram que para o -CH₂-:

$$v_{seg}^* = \frac{N_A \sigma^3}{\sqrt{2}} = 8,667 x \, 10^{-6} \, \frac{m^3}{mol} \tag{4.98}$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 62,5K \tag{4.99}$$

sendo v_{seg}^{*} o volume do segmento -CH₂-. Conhecidos T^{*}, v^{*} e c, obtem-se:

$$q = \frac{T^* c \, k}{\varepsilon} \tag{4.100}$$

$$s = \frac{v^* \sqrt{2}}{N_A \sigma^3} \tag{4.101}$$

Os autores utilizaram este procedimento mesmo para compostos que não têm nenhum segmento -CH₂-, como por exemplo, a água.

Van Pelt e colaboradores (Van Pelt et al., 1992) também trabalharam com alcanos normais. Porém, para ajustar os parâmetros de componente puro da SPHCT, eles utilizaram propriedades de composto puro determinadas experimentalmente nas proximidades do ponto crítico, e obtiveram um valor diferente para o volume do segmento -CH₂-:

$$v_{seg}^* = 6,7306x_{10}^{-6} \frac{m^3}{mol}$$
(4.102)

e, uma vez que v^* é conhecido, é possível calcular o número de segmentos da cadeia, s:

$$s = \frac{v}{\frac{v}{v_{seg}}}$$
(4.103)

Os autores também verificaram que, para os alcanos normais, existe uma relação linear entre q e s, dada por:

$$q = s - l$$
 (4.104)

que permite a obtenção de q. Conhecidos T^{*} e c, obtem-se

$$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{T^* c}{q} \tag{4.105}$$

Van Pelt e colaboradores (Van Pelt et al., 1992) utilizaram este procedimento também para moléculas sem o segmento -CH₂-, obtendo bons resultados até mesmo para moléculas polares. Vários grupos de pesquisadores (Kim et al., 1986; Peters et al., 1988; Gasem e Robinson,1990; Ramirez et al., 1991) utilizaram Z_M = 36. Com este valor de Z_M , ao ajustar os parâmetros de composto puro, obtem-se *c* próximo de 1 para o metano. Em 1992, Van Pelt e colaboradores (Van Pelt et al., 1992) utilizaram Z_M = 18, baseados no trabalho de Lee e colaboradores (Lee et al., 1985).

Para cada mistura binária pode ser ajustado um parâmetro de interação k_{ij}, a partir de dados experimentais de ELV da mistura de interesse. Em 1990, Gasem e Robinson (Gasem e Robinson, 1990) determinaram parâmetros de interação para misturas de etano e parafínicos normais. Em 1991, Ramirez e colaboradores (Ramirez et al., 1991) determinaram os parâmetros de interação para misturas de dióxido de carbono e hidrocarbonetos.

A equação de estado SPHCT é mais simples, porém apresenta a mesma faixa de validade que a PHCT. Além disto, estas duas equações predizem propriedades termodinâmicas com a mesma precisão (Kim et al., 1986).

Na literatura, são encontrados ótimos resultados obtidos com a SPHCT. Peters e colaboradores (Peters et al., 1988) fizeram a predição do ELV de misturas de alcanos de cadeia curta e longa e obtiveram resultados melhores dos obtidos pela equação de Soave. Em 1990, Gasem e Robinson (1990) fizeram a modelagem do ELV de sistemas com etano e n-parafínicos e obtiveram resultados similares aos preditos pela equação de Soave para sistemas com hidrocarbonetos parafínicos de até vinte átomos de carbono, e resultados superiores aos obtidos com a equação de Soave para hidrocarbonetos maiores. Ramirez e colaboradores (Ramirez et al., 1991) utilizaram a SPHCT na predição do ELV de sistemas com dióxido de carbono e hidrocarbonetos e obtiveram resultados superiores aos obtidos com a equação de Peng-Robinson. Em 1992, Van Pelt e colaboradores (Van Pelt et al., 1992) determinaram as propriedades de compostos puros próximo ao ponto crítico. Andrade e colaboradores (Andrade et al., 1993) utilizaram a SPHCT para compostos puros e verificaram que as equações de Soave,

PR e Soave modificada são mais exatas que a SPHCT na obtenção de pressão de saturação, segundo coeficiente virial e entalpia de vaporização. Porém, a SPHCT é superior às cúbicas na determinação de volume molar de líquido saturado (Shaver et al., 1995).

A equação SPHCT não é uma equação cúbica, devendo ser resolvida numericamente em volume, para uma dada especificação de temperatura, pressão e composição. A possibilidade de não convergência do método numérico no procedimento de busca da raiz da equação de estado pode ser contornada utilizando-se o algoritmo de Topliss e colaboradores (Topliss et al., 1988).

4.5. MODELO DE PENG-ROBINSON (PR).

A EDE PR (Peng e Robinson, 1976) pode ser escrita da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{(\underline{V}-b)} - \frac{a}{[\underline{V}(\underline{V}+b) + b(\underline{V}-b)]}$$
(4.106)

os parâmetros deste modelo termodinâmico (*a* e *b*) são obtidos usando regras de misturas. Neste caso as regras de misturas usadas pertencem à classificação do primeiro tipo de van der Waals:

$$a = \sum_{i} \sum_{j} x_i x_j a_{ij} \tag{4.107}$$

$$b = \sum_{i} x_i b_i \tag{4.108}$$

O termo cruzado, a_{ij}, é

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j (1 - \kappa_{ij})}$$
(4.109)

onde κ_{ij} é o parâmetro de interação ajustável que leva em conta as interações entre as moléculas *i* e *j*. Os parâmetros de componente puro a_i e b_i , são calculados usando as propriedades críticas dos componentes puros:

$$a_i = 0,4572.a_{(T_R)}.(R.T_{C,i})^2 / P_{C,i}$$
(4.110)

$$b_i = 0.0778R.T_{C,i} / P_{C,i} \tag{4.111}$$

onde: $a_{(T_R)} = \left[1 + m\left(1 - \sqrt{T_R}\right)\right]^2$ e o parâmetro *m* é definido em termos do fator acéntrico (ω), assim:

$$m = 0,3746 + 1,5423 w - 0,2699 w^2 \tag{4.112}$$

Neste estudo, conhece-se que os polímeros não têm propriedades críticas, então a avaliação dos parâmetros de energia e volume do polímero puro, a e b, respectivamente (equações 4.110 e 4.111) na EDE PR (equação 4.106) é feita pelo ajuste dos dados PVT com parâmetros simples de (a/PM) e (b/PM) para várias massas molares (PM) do polímero.

A modificação da EDE PR consiste na substituição da expressão $\alpha_{(TR)}$ original pela expressão de Aznar-Silva-Telles (Almeida et al., 1991). Esta expressão é dada por:

$$\alpha_{(TR)} = \exp\{m.sn(1-T_R)\} |1-T_R|^{\Gamma} + n\left(\frac{1}{T_R} - 1\right)$$
(4.113)

onde T_R é a temperatura reduzida e:.

$$sn(x) = 1,00 \text{ se } x > 0,00$$

$$sn(x) = -1,00$$
 se x < 0,00

onde: m, n e Γ são os parâmetros estimados a partir de dados de pressão de vapor.

Capítulo V

Otimização do Parâmetro de Componente Puro e do Parâmetro de Interação Binária

5.1. PARÂMETRO DE COMPONENTE PURO.

De acordo com os modelos moleculares descritos para as EDEs PC-SAFT e SL, requerem-se um conjunto de três parâmetros por cada componente puro para moléculas não associadas (componentes de baixa massa molar), isto é, o diâmetro de segmento, σ ; o número de segmento, *m*; e o parâmetro de energia de segmento, ε/k , são os parâmetros de componente puro para a EDE PC-SAFT e T* é a temperatura característica; P* é a pressão característica; e ρ * é a densidade característica do fluido ou seus equivalentes, ε *, v* e r (McHugh e Krukonis, 1994), são os parâmetros de componente puro para a EDE SL.

A identificação dos parâmetros de componente puro para um polímero é mais difícil e está sujeita a um alto grau de incerteza quando comparada ao caso de substâncias voláteis. A determinação dos parâmetros de componente puro por regressão de pressão de vapor e densidade do líquido puro é uma aproximação bem estabelecida e conhecida para componentes de baixa massa molar. Isto não é possível para componentes de moléculas grandes (polímeros): *nem os dados de pressão de vapor nem os calores de vaporização estão disponíveis para o polímero*.

5.1.1. Componentes com baixa massa molar: Solvente, Co-solvente.

Os três parâmetros de componente puro para os modelos PC-SAFT e SL podem ser obtidos ajustando por regressão os dados de pressão de vapor e do volume molar do

líquido saturado puro. Na literatura (DIPPR 1.2.0), encontram-se equações para estas duas propriedades em função da temperatura e que cobrem um grande intervalo de pressão e temperatura apropriadas nos cálculos de engenharia. Foi desenvolvido um programa que usa o método modificado de máxima verossimilhança para minimizar as diferenças entre os valores experimentais e calculados das densidades líquidas e pressões de vapor. A função objetivo é dada pela equação (5.1) onde $P_{sat(Ti)}$ é a pressão de vapor à temperatura $T_i e v_{liq(Ti)}$ é o volume do líquido saturado à temperatura $T_i e NP$ é o número de dados experimentais. A uma determinada temperatura, T, são obtidas a pressão (P^{exp}_{sat}) e o volume ($v^{exp}_{liq sat}$) por meio do DIPPR. Com a temperatura T e a P^{exp}_{sat} é obtido o $v^{calc}_{liq sat}$ usando uma EDE específica. Usando esta mesma EDE, a P^{calc}_{sat} é obtida com a temperatura T e o $v^{calc}_{liq sat}$. Os desvios padrão são $\sigma_v e \sigma_P$.

$$FO = \sum_{i}^{NP} \left[\frac{1}{\sigma_{v}^{2}} \frac{\left| v_{liq(T_{i})}^{calc} - v_{liq(T_{i})}^{exp} \right|}{v_{liq(T_{i})}^{exp}} + \frac{1}{\sigma_{P}^{2}} \frac{\left| P_{sat(T_{i})}^{calc} - P_{sat(T_{i})}^{exp} \right|}{P_{sat(T_{i})}^{exp}} \right]$$
(5.1)

Este programa foi feito considerando a possibilidade de encontrar múltiplas soluções possíveis. Portanto, a busca dos parâmetros ótimos foi realizada sobre um grande intervalo de soluções prováveis.

5.1.2. Componentes com alta massa molar: Polímeros.

Devido a que os polímeros de alta massa molar não têm pressão de vapor detectável e se degradam termicamente antes de exibir um ponto crítico, os seus parâmetros de componente puro podem ser determinados ajustando dados de densidade, pressão e temperatura na fase líquida. O comportamento PVT (pressão - volume - temperatura) é representado na literatura em forma de tabelas, como é o caso dos dados experimentais para alguns polímeros biodegradáveis (Zoller e Walsh, 1998; Sato et al., 2000), assim como também na forma de equações, como é o caso da equação empírica de Tait (Rodgers, 1993).

5.1.2.1. Representação empírica: Equação de Tait.

A representação empírica mais usada dos dados PTV para os polímeros é a chamada Equação de Tait (Tait, 1888). Está equação não é propriamente dita

uma equação de estado, mas sim um modelo de compressibilidade isotérmica (isto é, uma relação pressão - volume). A forma geral da equação de Tait é:

$$V(P,T) = V(0,T) \left\{ 1 - C \cdot \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\}$$
(5.2)

onde o coeficiente C usualmente tem o valor constante e universal igual a 0,0894 (Nanda e Simha, 1964). A isoterma a pressão zero V(0,T) é usualmente dada por:

$$V(0,T) = V_0 \exp(\alpha T) \tag{5.3}$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica. O parâmetro de Tait, B(T) é usualmente dado por:

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T)$$
 (5.4)

Assim, a equação de Tait tem normalmente 4 parâmetros (V₀, α , B₀ e B₁) para modelar os dados experimentais PVT dos polímeros.

No caso da EDE PC-SAFT, apenas o parâmetro de componente puro, *m*, é dependente da massa molar do polímero, assim como também os parâmetros de componente puro a e b da EDE PR dependem da massa molar do polímero, enquanto todos os parâmetros de componente puro da EDE SL são independentes da massa molar. Estes parâmetros podem ser obtidos através da regressão dos dados experimentais do líquido (PVT). Para fazer isto, a seguinte função objetivo (FO) é usada:

$$FO = \sum_{i}^{NP} \left[\frac{1}{\sigma_v^2} \frac{\left| v_{liq}^{calc} - v_{liq}^{exp} \right|}{v_{liq}^{exp}} + \frac{1}{\sigma_P^2} \frac{\left| P^{calc} - P^{exp} \right|}{P^{exp}} \right]$$
(5.5)

onde v_{liq} é o volume do líquido à temperatura T e pressão P e σ_v e σ_P são os desvios padrão no volume e na pressão para o polímero líquido e têm os mesmo valores que os desvios padrão apresentados na equação (5.1). Na equação (5.5), o v^{calc} é obtido a uma determinada pressão (P^{exp}) e temperatura usando a equação (5.2). Enquanto a pressão P^{calc} é obtida com uma EDE à temperatura anterior e o v^{calc} obtido na equação (5.2).

5.2. PARÂMETRO DE INTERAÇÃO BINÁRIA.

Os parâmetros de interação binária ajustáveis das misturas, κ_{ij} para o modelo PC-SAFT, $\kappa_{ij} \in \eta_{ij}$ (comumente este último parâmetro é zero) para o modelo SL e κ_{ij} para o modelo de PR são determinados ajustando os dados experimentais: pressão - temperatura - composição (tanto da fase líquida quanto da fase vapor). Espera-se que estes parâmetros tenham valores perto de zero para uma mistura de componentes que pertençam à mesma família química e que tenham funções de energia potencial intermolecular semelhantes. Estes parâmetros ótimos de interação serão procurados usando a seguinte função objetiva (FO):

$$FO = \sum_{i=i}^{NP} \left[\frac{1}{\sigma_{P_i}^2} \left(\frac{\left| P_i^{\exp} - P_i^{calc} \right|}{P_i^{\exp}} \right) + \frac{1}{\sigma_{T_i}^2} \left(\frac{\left| T_i^{\exp} - T_i^{calc} \right|}{T_i^{\exp}} \right) + \frac{1}{\sigma_{T_i}^2} \left| y_{i,j}^{\exp} - y_{i,j}^{calc} \right| + \frac{1}{\sigma_{x_i}^2} \left| x_{i,j}^{\exp} - x_{i,j}^{calc} \right| \right] \right]$$
(5.6)

onde NP é o número de pontos experimentais, NC é o número de componentes envolvidos no ELV ou no ELL e os desvios padrões σ_P , σ_T , σ_x e σ_y podem ser introduzidos para equilibrar os desvios nos pontos experimentais. Usando o método de Bolha T (conhecendo T^{exp} e x^{exp}_{i,j}) pode-se estimar os valores de P^{calc} e y^{calc}_{i,j}. O método de Orvalho P (conhecendo P^{exp} e y^{exp}_{i,j}) pode-se estimar os valores de T^{calc} e x^{calc}_{i,j}.

Para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas ternários, há dois métodos que os pesquisadores preferem levar em conta:

- a) No primeiro método é necessário conhecer os parâmetros de interação de duas das misturas binárias envolvidas (ajustadas previamente pelas isotermas de pressão-composição para cada par binário do sistema ternário). Usando os dados experimentais do sistema ternário e usando estes dois parâmetros de interação, calcula-se o terceiro parâmetro de interação binária do último sistema binário.
- Em forma simultânea, calculam-se os três parâmetros de interação binária usando os dados experimentais do sistema ternário.

5.3. DETERMINAÇÃO DO ÓTIMO GLOBAL.

A otimização dos parâmetros de interação pode-se fazer de duas formas diferentes: otimização local e otimização global (Ratkowsky, 1989; Pfohl et al, 1998) usando qualquer algoritmo que seja capaz de dar solução ao modelo de regressão não-linear gerado no equilíbrio de fases. O método modificado da Máxima Verossimilhança (Stragevitch e d'Ávila, 1997) é usado para obter os parâmetros ótimos de interação. Quase todos os métodos que resolvem problemas de regressão não-linear requerem valores iniciais dos parâmetros a otimizar. Por tanto, o método modificado da Máxima Verossimilhança também requer um valor inicial do parâmetro a otimizar (valor de início de iteração). Quando a convergência é alcançada, este valor é o chamado ótimo local. O segundo método, chamado "GRID", procura vários ótimos locais dentro de um intervalo determinado, mas só um deles cumpre o requisito de ser o ótimo global. Isto faz com que no segundo método, o tempo de cálculo seja maior que no primeiro método.

Neste trabalho, o procedimento principal foi implementado para procurar o parâmetro ótimo global (por cada parâmetro a otimizar). Isto é, usou-se um limite inferior, um limite superior e um incremento e o processo de otimização começou pelo limite inferior e seu valor foi aumentando com a adição do incremento. Então, cada limite inferior foi o valor inicial que precisou o método modificado da Máxima Verossimilhança para começar a iteração de otimização. Quando o valor do limite inferior fica igual ao valor do limite superior (simultaneamente para cada parâmetro), o programa organiza os ótimos locais (desvios porcentuais de menor a maior) e é projetado para salvar somente os resultados correspondentes aos cinco primeiros ótimos locais, dos quais o primeiro deles é ótimo global (Figura 5.1).



Figura 5.1. Algoritmo para a busca do Ótimo Global.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E **D**ISCUSSÕES

6.1. CÁLCULO DO PARÂMETRO DE COMPONENTE PURO.

6.1.1. Componentes com baixa massa molar: Solvente, Co-solvente.

Os parâmetros de componente puro dos componentes de baixa massa molar para os modelos termodinâmicos PC-SAFT e SL foram obtidos pelo ajuste de dados de pressão de vapor e volume molar do líquido saturado. A função de minimização usada no método modificado de máxima verossimilhança (Stragevitch e d'Ávila, 1997) é:

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \left[\frac{1}{\sigma_P^2} \frac{\left| P_{\exp}^{sat} - P_{calc}^{sat} \right|}{P_{\exp}^{sat}} + \frac{1}{\sigma_v^2} \frac{\left| v_{\exp}^{sat} - v_{calc}^{sat} \right|}{v_{\exp}^{sat}} \right]$$
(6.1)

onde NP é o número de dados experimentais para um sistema específico. Os desvios padrões $\sigma_P e \sigma_v (0,01 \text{ MPa e } 0,01 \text{ m}^3/\text{mol}, \text{respectivamente})$ podem ser introduzidos para equilibrar os desvios nos pontos experimentais. Os parâmetros característicos ajustáveis são logo usados para calcular os desvios médios das pressões de vapor e dos volumes molares experimentais do líquido saturado; assim:

$$\Delta P = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{\left| P_{\exp}^{sat} - P_{calc}^{sat} \right|}{P_{\exp}^{sat}} * 100$$
(6.2)

$$\Delta v = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{\left| v_{\exp}^{sat} - v_{calc}^{sat} \right|}{v_{\exp}^{sat}} * 100$$
(6.3)

Os termos experimentais (P^{sat}_{exp} e v^{sat}_{exp}) estão sendo referidos aos dados experimentais da pressão de vapor e ao volume do líquido saturado obtidos de DIPPR (1.2.0). Já que a precisão dos ajustes é melhor em um intervalo de dados e sabendo que estes dados experimentais e as funções termodinâmicas, usadas nos trabalhos de engenharia, são aplicadas a baixas e moderadas pressões, os parâmetros característicos são ajustáveis ao longo de um intervalo ótimo de pressão e temperatura. O número de pontos experimentais, NP, foi calculado conhecendo o limite inferior e o limite superior da temperatura onde a pressão de vapor e o volume molar do líquido saturado são válidos segundo o DIPPR. As sub-rotinas computacionais para calcular os parâmetros de componente puro de baixa massa molar dos modelos termodinâmicos foram planejadas considerando a possibilidade de encontrar múltiplas soluções durante a busca dos parâmetros ótimos em um intervalo de soluções possíveis. Na Tabela 6.1 se apresentam as simbologias usadas para identificar os componentes de baixa massa molar (quando comparados às massas molares dos polímeros) usados neste trabalho.

Símbolo	Componente	PM
Sillibolo	Componente	10 ⁻³ kg / mol
C_1	metano	16,043
C_2	etano	30,070
C_3	propano	44,096
nC_4	n-butano	58,123
nC_5	n-pentano	72,150
nC_6	n-hexano	86,177
nC ₇	n-heptano	100,204
nC_8	n-octano	114,231
nC_{10}	n-decano	142,285
nC_{13}	n-tridecano	184,365
nC_{14}	n-tetradecano	198,392
cC_6	ciclohexano	84,161
$=C_2$	etileno	28,054
$=C_4=$	1,3-butadieno	54,092
BZN	benzeno	78,114
TOL	tolueno	92,141
EBZ	etilbenzeno	106,167
EST	estireno	104,152

Tabela 6.1. Simbologia dos componentes estudados neste trabalho.

	3 /	
Símbolo	Componente	PM
51110010	Componente	10 ⁻³ kg / mol
NAF	naftaleno	128,174
23DNAF	2,3-dimetilnaftaleno	156,230
26DNAF	2,6-dimetilnaftaleno	156,230
FENAN	fenantreno	178,230
ANT	antraceno	178,230
BCOL	β-colesterol	386,660
BCAR	β-caroteno	538,880
CAP	capsaicina	305,420
ABZ	ácido benzóico	122,123
LIM	limoneno	136,200
CARV	carvone	150,220
LIN	linalool	155,200
ACOL	ácido oléico	282,460
ACLIN	ácido linoleico	280,460
OLMET	oleato de metilo	296,494
LINMET	linoleato de metilo	294,494
C ₁ OH	metanol	32,042
C ₃ OH	1-propanol	60,096
2MET2PROL	2-metil-2-propanol	74,123
C ₄ OH	1-butanol	74,123
C ₅ OH	1-pentanol	88,150
C ₆ OH	1-hexanol	102,180
C ₇ OH	1-heptanol	116,200
C ₈ OH	1-octanol	130,230
$C_{10}OH$	1-decanol	158,284
FENOH	fenol	94,113
NFENOH	2-nitrofenol	139,111
ACT	acetona	58,080
DME	dimetil éter	46,069
MONETAM	monoetanolamina	61,084
DIETAM	dietilamina	73,138
TRIETAM	trietilamina	101,192
TRIBUAM	tributilamina	185,353
DIHIETAM	2,2-dihidroxidietilamina	105,137
ANI	anilina	93,128

Tabela 6.1. Simbologia dos componentes estudados neste trabalho

(continuação)

Símbolo Componente		PM 10 ⁻³ kg / mol		
ACV	acetato de vinila	86,090		
CLF	clorofórmio	119,377		
TTC	tetracloruro de carbono	153,822		
CDFM	clorodifluorometano	86,468		
TFM	trifluorometano	70,014		
H_2O	água	18,015		
H_2S	sulfuro de hidrogênio	34,082		
CO	monóxido de carbono	28,010		
CO ₂	dióxido de carbono	44,010		

Tabela 6.1. Simbologia dos componentes estudados neste trabalho (continuação)

Na busca do parâmetro ótimo, é importante trabalhar dentro de um intervalo razoável para cada parâmetro a otimizar. Este método foi aplicado em um trabalho anterior e os resultados foram muito satisfatórios (Arce, 2001). Nas Tabelas 6.2 e 6.3 apresentam-se os parâmetros ótimos característicos de componente puro para os modelos termodinâmicos PC-SAFT e SL usados no estudo das linhas críticas, equilíbrio líquido + líquido (ELL), equilíbrio líquido + vapor (ELV), equilíbrio líquido + líquido + vapor (ELV) e fenômenos críticos de misturas binárias e ternárias. Nestas tabelas se apresentam também os desvios na pressão (ΔP) e no volume (Δv) calculados de acordo com as equações (6.2) e (6.3)

		PC-S.	AFT		
Componente	m/PM (10 ⁻³ kg / mol) ⁻¹	σ (m x10 ¹⁰)	ε/k (K)	ΔP	Δv
C_1	0,072380	3,5129	140,92	0,0011	0,4225
C_2	0,048450	3,6506	201,42	0,0023	0,4137
C_3	0,049710	3,4984	197,61	0,0022	0,8048
nC_4	0,039779	3,7124	223,18	0,0024	0,3016
nC_5	0,034090	3,8729	240,11	0,0008	0,3187
nC ₆	0,034088	3,8383	239,57	0,0032	0,2478
nC_7	0,033256	3,8568	241,68	0,0020	0,1845

Tabela 6.2. Parâmetros ótimos de componente puro para o modelo PC-SAFT

		PC-S.	AFT		
Componente	m/PM (10 ⁻³ kg / mol) ⁻¹	σ (m x 10 ¹⁰)	ε/k (K)	ΔP	Δv
nC ₈	0,032850	3,8484	242,61	0,0021	0,1943
nC_{10}	0,033543	3,7984	240,87	0,0045	0,2054
nC ₁₃	0,031459	3,8620	245,29	0,0154	0,5318
nC_{14}	0,030793	3,8902	249,38	0,0129	0,3867
cC_6	0,029946	3,8399	279,21	0,0036	0,2265
$=C_2$	0,056070	3,4250	178,77	0,0045	0,4385
$=C_4=$	0,046033	3,4508	215,10	0,0745	0,2632
BZN	0,032712	3,5878	281,55	0,0036	0,2856
TOL	0,030984	3,6869	282,69	0,0017	0,3545
EBZ	0,030046	3,7374	280,85	0,0048	0,3933
EST	0,024339	3,9750	318,70	0,1058	0,8051
NAF	0,024613	3,8685	343,42	0,0042	0,3276
23DNAF	0,025903	3,8069	324,20	0,2125	0,5303
26DNAF	0,025674	3,8460	320,21	0,2745	1,0942
FENAN	0,021742	3,9005	370,23	0,0854	0,2759
ANT	0,024659	3,7670	352,01	0,0040	0,4317
BCOL	0,011475	4,9030	383,57	0,2561	1,5102
BCAR	0,012062	6,0102	524,21	0,3212	0,6425
CAP	0,019449	3,8201	383,71	0,8421	2,1649
ABZ	0,033736	3,2951	308,23	0,1021	0,4337
LIM	0,021446	4,2450	310,48	0,1236	0,3458
CARV	0,021169	4,2110	293,05	0,2132	0,4689
LIN	0,019459	3,9612	275,51	0,1251	0,0821
ACOL	0,017595	4,5400	302,61	0,1458	0,3327
ACLIN	0,015153	4,8700	320,42	0,1326	0,3218
OLMET	0,017538	4,5512	290,23	0,4566	0,9258
LINMET	0,013312	4,5812	315,32	0,3562	1,3412
C_1OH	0,042304	3,4085	356,94	0,0048	0,6945
C ₃ OH	0,081536	2,7013	215,43	0,1153	0,8365
2MET2PROL	0,032382	3,7012	262,51	0,0854	0,4039

Tabela 6.2. Parâmetros ótimos de componente puro para o modelo PC-SAFT

(continuação)

		PC-S	AFT		
Componente	m/PM (10 ⁻³ kg / mol) ⁻¹	$\frac{\sigma}{(m \times 10^{10})}$	ε/k (K)	ΔP	Δv
C ₄ OH	0,022395	4,2906	354,91	0,0584	0,4013
C ₅ OH	0,042099	3,3830	255,27	0,0645	0,8502
C ₆ OH	0,034654	3,6140	270,36	0,1023	0,8220
C ₇ OH	0,034940	3,6108	262,76	0,0758	0,2780
C ₈ OH	0,032325	3,7110	266,83	0,0574	0,1931
$C_{10}OH$	0,030073	3,8103	268,30	0,0453	0,1653
FENOH	0,033486	3,3860	321,07	0,0956	0,2455
NFENOH	0,033283	3,1802	292,70	0,0745	0,0271
ACT	0,037879	3,4956	272,26	0,0845	0,7913
DME	0,050457	3,2302	209,46	0,0326	0,3779
MONETAM	0,045841	3,0941	328,64	0,0456	0,3825
DIETAM	0,030422	3,9005	266,25	0,0512	0,3912
TRIETAM	0,026188	4,0890	264,48	0,0485	0,3489
TRIBUAM	0,018701	4,5572	285,92	0,0536	0,3968
DIHIETAM	0,027128	3,6366	367,19	0,1236	1,5546
ANI	0,029631	3,5969	340,22	0,0854	0,2161
ACV	0,011525	5,0706	421,42	0,8965	1,6634
CLF	0,021826	3,4085	265,94	0,9512	1,2144
CDFM	0,024286	3,3104	203,32	0,4125	0,4030
TFM	0,041992	2,7213	141,13	0,3985	0,2199
TTC	0,024652	3,2130	236,13	0,0356	0,1916
H_2O	0,056252	3,1574	358,41	0,0745	0,3548
H_2S	0,113165	2,2706	156,92	0,0046	0,4275
CO	0,057112	3,0417	83,45	0,0035	0,3376
CO ₂	0,048237	2,7352	166,21	0,0049	0,2635

Tabela 6.2. Parâmetros ótimos de componente puro para o modelo PC-SAFT

(continuação)

			SL		
Componente	Р*	Т*	ρ*		
	(MPa)	(K)	(kg/m^3)	ΔP	$\Delta \mathbf{v}$
C_1	249,35	222,42	504,48	0,1528	0,3545
C_2	325,73	313,36	642,52	0,1854	0,4125
C_3	312,21	374,61	693,14	0,1785	0,4851
nC_4	320,65	406,65	733,43	0,2312	0,5456
nC ₅	312,28	438,46	753,56	0,2415	0,5126
nC ₇	308,68	486,47	807,57	0,2563	0,5048
nC_{10}	301,23	527,40	834,32	0,2158	0,5541
cC_6	385,44	494,56	908,75	0,2365	0,5326
DME	342,13	412,12	890,21	0,2845	0,6895
EBZ	412,25	536,54	994,26	0,3659	0,5745
NAF	448,26	518,36	1325,45	0,2687	0,5961
H_2O	2594,30	617,45	1108,40	0,4858	0,8965
CO_2	585,61	301,23	1532,53	0,1896	0,2541

Tabela 6.3. Parâmetros ótimos de componente puro para o modelo SL

Na Tabela 6.4, são apresentados os parâmetros m, n e Γ do termo $\alpha_{(T)}$ (Almeida et al., 1991) do modelo termodinâmico PR. Eles foram usados na modelagem do ESV e do ELV a altas pressões de misturas binárias e ternárias envolvendo produtos naturais e fluidos supercríticos. Nesta tabela, os desvios na pressão de vapor foram calculados usando o critério da equação (6.2).

		PR		
Componente	m	n	Г	ΔP
NAF	0,5303	0,1454	0,8507	0,08
23DNAF	0,8563	0,0535	0,9923	0,21
26DNAF	1,0571	-0,0086	1,0558	0,19
FENAN	0,9015	0,0547	0,9417	0,49
ANT	0,9433	0,0098	0,9107	0,59
BCOL	1,6484	-0,1169	0,9504	2,34
BCA	1,1452	0,0158	0,9856	1,89
CAP	1,1056	0,0165	0,9812	1,93
ABZ	0,9896	0,0195	1,0125	1,85
LIM	0,9403	0,0235	1,1476	2,72
CARV	1,0222	0,0492	1,0486	1,29
LIN	1,3429	-0,0158	1,3577	1,39
ACOL	1,8256	-0,0545	0,9677	2,01
ACLIN	1,7663	-0,0313	0,9588	1,36
OLMET	1,5685	0,0091	0,9447	1,66
LINMET	0,4545	0,0375	0,9959	0,36

Tabela 6.4. Parâmetros Aznar - Silva - Telles (m, n e Γ) do termo $\alpha_{(T)}$ da EDE PR

6.1.2. Componentes com alta massa molar: Polímeros.

Conhece-se que os componentes de alta massa molar (polímeros) não têm pressão de vapor detectável e que se degradam termicamente antes de exibir um ponto crítico. Então é necessário ajustar dados de pressão - volume - temperatura (PVT) do polímero líquido puro para determinar os parâmetros de componente puro para cada modelo termodinâmico não cúbico (PC-SAFT e SL) e para o modelo termodinâmico cúbico (PR). A função de minimização usada no método modificado de máxima verossimilhança (Stragevitch e d'Ávila, 1997) é:

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \left[\frac{1}{\sigma_P^2} \frac{\left| P_{\exp}^L - P_{calc}^L \right|}{P_{\exp}^L} + \frac{1}{\sigma_v^2} \frac{\left| v_{\exp}^L - v_{calc}^L \right|}{v_{\exp}^L} \right]$$
(6.4)

onde NP é o número de dados experimentais para um polímero em particular. Os desvios padrões: $\sigma_P e \sigma_v (0,01 \text{ MPa e } 0,01 \text{ m}^3/\text{mol}, \text{ respectivamente})$ podem ser introduzidos para corrigir os desvios nos pontos experimentais. Os parâmetros característicos ajustáveis são logo usados para calcular os desvios relativos médios nas pressões e nos volumes molares experimentais do polímero puro na fase líquida, assim:

$$\Delta P = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{\left| P_{\text{exp}}^{L} - P_{calc}^{L} \right|}{P_{\text{exp}}^{L}} * 100$$
(6.5)

$$\Delta v = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{\left| v_{\exp}^{L} - v_{calc}^{L} \right|}{v_{\exp}^{L}} * 100$$
(6.6)

Os termos experimentais estão sendo referidos aos dados experimentais da pressão e ao volume do líquido puro extraídos diretamente de tabelas (no caso dos polímeros biodegradáveis, Sato et al., 2000b) e da equação de Tait (Rodgers, 1993). A busca dos parâmetros de componente puro dos polímeros foi feita ao longo de um intervalo de dados sob condições onde as funções termodinâmicas são usadas nos trabalhos de engenharia; assim, os parâmetros característicos são ajustados ao longo de um intervalo ótimo de pressão e temperatura. Na Tabela 6.5, aparece a simbologia usada para os polímeros.

Símbolo	Polímero
PEO	poli(óxido de etileno)
PBS	poli(succionato de butileno)
aPP	a - poli(propileno)
iPP	i - poli(propileno)
PVC	poli(cloreto de vinilo)
PBD	poli(butadieno)
LDPE	poli(etileno) - baixa densidade
HDPE	poli(etileno) - alta densidade
PVAc	poli(acetato de vinila)
d,l-PLA	poli(lactida)
PIB	poli(isobutileno)
PS	Poli(estireno)

Tabela 6.5. Simbologia dos polímeros estudados neste trabalho

As Tabelas 6.6, 6.7 e 6.8 mostram os parâmetros ótimos de componente puro dos polímeros para os modelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR, respectivamente, usados na modelagem do ELL, ELV, e do ELLV em misturas binárias e ternárias.

Polímero	m/PM (10 ⁻³ kg / mol) ⁻¹	σ (m X 10 ¹⁰)	ε/k (K)	ΔP	Δv
PEO	0,080017	2,5125	230,1245	0,2156	0,4743
PBS	0,506977	1,4932	411,3652	0,9742	2,5054
aPP	0,027497	4,0215	289,3254	0,0138	0,1972
iPP	0,024525	4,2412	371,3263	0,0293	0,5967
PVC	0,021369	3,7486	370,4213	0,0415	0,2998
PBD	0,060552	2,9845	240,2132	0,0563	0,2970
LDPE	0,033918	3,7508	300,4125	0,0153	0,1704
HDPE	0,028193	4,0125	320,2363	0,0256	0,1879
PVAc	0,029905	3,5086	310,1423	0,0452	0,1298
d,l-PLA	0,345072	1,7522	577,2365	1,6487	2,1787
PIB	0,038750	3,5032	310,1453	0,2537	0,3016
PS	0.033238	3.5022	320,1372	0.0214	0,2845

Tabela 6.6. Parâmetros ótimos de componente puro dos polímeros para o modelo termodinâmico PC-SAFT

Tabela 6.7. Parâmetros ótimos de componente puro dos polímeros para o modelo termodinâmico SL

	P*	T*	ρ*		
Polímero	(MPa)	(K)	(kg/m^3)	ΔP	Δv
PEO	487,44	663,40	1168,23	1,8566	2,1254
PBS	520,48	715,42	1221,33	2,4512	3,8452
aPP	330,45	586,58	928,45	1,7263	2,1023
iPP	295,48	739,41	874,15	1,5412	1,8456
PVC	415,84	738,56	1453,21	1,5860	1,9563
PBD	412,41	562,13	972,41	1,5384	1,8020
LDPE	356,32	685,41	881,23	1,3521	1,5036
HDPE	421,56	662,36	912,36	1,3326	1,4521
PVAc	512,63	584,25	1268,40	1,6840	1,6632
d,l-PLA	511,21	693,12	1232,14	2,8745	3,1254
PIB	359,22	638,45	982,66	1,5284	1,7845
PS	361,23	731,25	1112,36	0,5698	1,2154

Polímero	a/PM X 10 ⁻⁴ (m ⁶ .MPa / kg.mol)	$b/PM \times 10^{-6}$ (m ³ /mol)	ΔP	Δv
PEO	2,2548	0,9345	0,8956	2,5621
PBS	1,4856	0,4845	1,5632	3,9845
aPP	1,6132	1,1845	1,4215	1,8566
iPP	1,2875	1,2386	1,8542	3,4256
PVC	0,9946	0,7218	1,6023	1,7855
PBD	0,9417	1,0412	1,6532	2,3045
LDPE	1,3698	1,1842	1,6125	2,5845
HDPE	1,2795	1,2046	1,6845	2,9512
PVAc	1,8412	0,8412	1,5213	1,3341
d,l-PLA	0,2365	1,3215	2,5896	4,1652
PIB	2,3064	1,0859	1,5523	1,5420
PS	1,3052	0,9415	0,8458	1,2548

Tabela 6.8. Parâmetros ótimos de componente puro dos polímeros para o modelo termodinâmico PR

No caso do modelo PC-SAFT, foi encontrada uma relação entre o número de segmentos (*m*) com a massa molar do polímero. Para obter a relação *m/PM* de cada polímero foram usados várias massas molares do polímero com os seus respectivos dados PVT experimentais. Assim, foi encontrada uma relação proporcional entre esse parâmetro e a massa molar do polímero, a qual foi deduzida mediante regressão linear. Os outros parâmetros (σ e ε/k) mostraram-se independentes da massa molar do polímero. A mesma dedução foi feita para os parâmetros *a* e *b* no modelo PR. Estes parâmetros também variaram de forma proporcional à massa molar do polímero. Nas Tabelas 6.9 e 6.10 se apresentam os dados obtidos para os polímeros D,L-PLA e PS, onde se pode observar a variação do número de segmentos (*m*) da EDE PC-SAFT e dos parâmetros *a* e *b* da EDE PR com a massa molar do polímero.

PM	PC-SAFT		PR			
(kg / mol)	m	m/PM (10 ⁻³ kg /	a X 10 ⁻⁴ (m ⁶ .MPa /	b X 10 ⁻³ (m ³ / mol)	a/PM X 10 ⁻⁴ (m ⁶ .MPa /	b/PM X 10 ⁻³ (m ³ / kg)
5,00	1,7253	0,3451	1,1825	6,6075	0,2365	1,3215
10,00	3,4449	0,3449	2,3650	13,2150	0,2365	1,3215
25,00	8,6153	0,3446	5,9125	33,0375	0,2365	1,3215
39,00	13,4026	0,3437	9,2235	51,5385	0,2365	1,3215
60,00	20,6752	0,3446	14,1900	79,2900	0,2365	1,3215
100,00	34,4601	0,3446	23,6500	132,1500	0,2365	1,3215

Tabela 6.9. Dependência do parâmetro *m* da EDE PC-SAFT e dos parâmetros *a* e *b* da EDE

PR com a massa molar da D,L-PLA

Tabela 6.10. Dependência do parâmetro *m* da EDE PC-SAFT e dos parâmetros *a* e *b* da EDE

PM	PC-SAFT		PR			
(kg / mol)	m	m/PM (10 ⁻³ kg /	a X 10 ⁻⁴ (m ⁶ .MPa /	b X 10 ⁻³ (m ³ / mol)	a/PM X 10 ⁻⁴ (m ⁶ .MPa /	b/PM X 10 ⁻³ (m ³ / kg)
50,00	1,6614	0,0332	65,2600	47,0750	1,3052	0,9415
100,00	3,3198	0,0332	130,5200	94,1500	1,3052	0,9415
150,00	4,9781	0,0332	195,7800	141,2250	1,3052	0,9415
170,00	5,6444	0,0332	221,8840	160,0550	1,3052	0,9415
200,00	6,6414	0,0332	261,0400	188,3000	1,3052	0,9415
250,00	8,2997	0,0332	326,3000	235,3750	1,3052	0,9415
300,00	9,9580	0,0332	391,5600	282,4500	1,3052	0,9415

PR com a massa molar do PS

Nas Figuras 6.1 e 6.2, apresentam-se o comportamento desses parâmetros com a massa molar da D,L-PLA e do PS, respectivamente. Estes dois polímeros foram escolhidos por que eles são estudados nos objetivos gerais desta tese. Porém, para os outros polímeros apresentados na Tabela 6.5, também foram obtidas relações semelhantes. Como no caso dos componentes de baixa massa molar, a busca dos parâmetros ótimos foi feita sob um intervalo razoável por cada parâmetro a otimizar. Este é o melhor critério para começar o processo de otimização de um parâmetro (Arce, 2001) já que nem sempre se conhece qual é o melhor valor de início de alguma variável.



Figura 6.1. Relação entre (a) o parâmetro *m* da EDE PC-SAFT, e (b) dos parâmetros *a* e *b* da EDE PR, com a massa molar da DL-PLA.



Figura 6.2. Relação entre (a) o parâmetro *m* da EDE PC-SAFT, e (b) dos parâmetros *a* e *b* da EDE PR, com a massa molar do PS.

É importante ressaltar que os parâmetros de componente puro dos polímeros foram usados na modelagem multifásica (ELL, ELV, e ELLV) e de fenômenos críticos em sistemas binários e ternários.

6.1.3. Componentes com alta massa molar: Copolímeros.

Na Tabela 6.11 são apresentados os copolímeros estudados no equilíbrio de fases a baixas e altas pressões de misturas que envolvem copolímeros e solventes usando os modelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR. Note-se na Tabela 6.11 que os dois últimos copolímeros (PBSA e PLAG) são os chamados *copolímeros biodegradáveis*.

Símbolo	Copolímero
PSBR	poli(estireno-co-butadieno)
PVAE	poli(acetato de vinila-co-etileno)
PVAVC	poli(acetado de vinila-co-cloreto de vinila)
PBSA	poli(succionato de butileno-co-adipato de butileno)
PLAG	poli(lactida-co-glicolida)

Tabela 6.11. Simbologia dos copolímeros estudados neste trabalho

Na Tabela 6.12 são apresentados apenas os parâmetros de componente puro dos copolímeros PBSA e PLAG para os modelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR, devido a que estes copolímeros formam parte de um estudo mais completo do comportamento de equilíbrio de fases de sistemas binários envolvendo polímeros e copolímeros biodegradáveis com fluidos supercríticos. Em quanto para os outros copolímeros (Seção 6.4), apenas foi estudado o equilíbrio de fases a baixas pressões de sistemas binários copolímero + solvente usando as EDEs PC-SAFT e PR. Nesta tabela, os desvios relativos percentuais na pressão e no volume do polímero na fase líquida foram calculados de acordo com as equações (6.5) e (6.6), respectivamente.

EDE	Parâmetros	PBSA	PLAG
	$m / PM (10^{-3} kg / mol)^{-1}$	0,2163	0,2537
PC-SAFT	$\sigma (m \times 10^{10})$	1,9911	2,2452
	ε/k (K)	399,36	375,13
	ΔP	2,15	1,99
	Δv	2,98	2,45
	T* (K)	688,50	670,52
	P* (MPa)	565,82	580,63
SL	$\rho^* (kg / m^3)$	1236,48	1345,42
	ΔP	2,95	2,65
	Δv	3,54	2,99
	a / PM ^X 10 ⁻⁴ (m ⁶ .MPa / kg.mol)	0,2450	0,2641
PR	b / PM ^X 10 ⁻³ (m ³ / kg)	1,2815	1,3263
	ΔP	2,40	2,15
	Δv	3,48	2,99

Tabela 6.12. Parâmetros de componente puro dos copolímeros PBSA e PLAG para os modelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR

6.2. DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO ÓTIMO GLOBAL.

A otimização dos parâmetros de interação foi feita de acordo com o método chamado "GRID" (Pfohl et al., 1998), o qual procura vários parâmetros ótimos locais dentro de um intervalo determinado, mas apenas um deles cumpre o requisito de ser o parâmetro ótimo global. Nesta tese, para o cálculo dos diversos sistemas binários e ternários (linhas críticas e a modelagem simultânea do ELV, ELL e ELLV) foi implementada uma sub-rotina para procurar o parâmetro ótimo global. Isto é, usou-se um limite inferior, um limite superior e um incremento por cada parâmetros a otimizar, e o processo de otimização começou pelo limite inferior e seu valor foi aumentando com a adição do incremento. Cada limite inferior foi o valor inicial que precisa o método de máxima verossimilhança para começar a iteração de otimização. Quando o valor limite ficou igual ao valor limite superior, o programa organizou os parâmetros ótimos locais (desvios porcentuais de menor a maior) e foi programado para salvar apenas os resultados correspondentes aos cinco primeiros parâmetros ótimos locais, dos quais o primeiro deles é parâmetro ótimo global por ter o desvio menor (Arce, 2001).

6.3. MODELAGEM SIMULTÂNEA DO ELV, ELL E DO ELLV DE SISTEMAS BINÁRIOS E SISTEMAS TERNÁRIOS A ALTAS PRESSÕES.

Em estudos prévios, foi feita a modelagem de isotermas críticas, linhas críticas de sistemas binários e ternários usando as EDEs não cúbicas PC-SAFT e SPHCT, bem como as EDEs cúbicas PTV, PR e SRK (Apêndice A e E). Neste trabalho, achou-se conveniente usar os modelos termodinâmicos mais eficientes na modelagem destas linhas críticas, isto é, a EDE não cúbica PC-SAFT e a EDE cúbica PR. No lugar da EDE SPHCT, usou-se a conhecida EDE não cúbica de Sanchez-Lacombe (SL) principalmente por duas razões; uma delas é sua grande capacidade para modelar sistemas poliméricos complexos envolvendo polímeros biodegradáveis e solventes supercríticos e a outra a sua simplicidade na obtenção das raízes da densidade. Em uma segunda etapa, foi feita a modelagem do equilíbrio de fases (ELV e ELL) a altas pressões usando o algoritmo FLASH (Capítulo II) para diversos sistemas binários e ternários. No ELV, estudou-se a modelagem de sistemas envolvendo CO_2 + solvente (CO_2 + nC_5 , $CO_2 + cC_6 e CO_2 + nC_{10}$), $CO_2 + solvente 1 + solvente 2 (CO_2 + C_1 + C_2 e CO_2 + C_1 + C_3, CO_2 + C_1 + C_2)$ Apêndice F), solvente 1 + solvente 2 + solvente 3 ($C_2 + nC_4 + nC_7$), solvente + polímero (CO_2 + PBS, DME + D_{L} -PLA, CO₂ + PS), solvente 1 + solvente 2 + polímero (CO₂ + nC_5 + iPP, Apêndice F) e no ELL sistemas envolvendo H_2O + solvente. Na última etapa desta tese, estudou-se o comportamento de fases de sistemas binários e ternários para determinar os fenômenos críticos. Inicialmente foi feita a predição dos fenômenos críticos (pontos dicríticos finais, DCEP, e pontos tricríticos, TCP) de sistemas binários e ternários envolvendo componentes de massa molar relativamente baixa como o CO2, n-tridecano, n-tetradecano, 2-nitrofenol e um grupo de 1-alcanóis (1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol e 1-decanol). Logo, foi estudado o comportamento de fases de sistemas ternários envolvendo polímeros, solventes e co-solventes (polímero + solvente + co-solvente). Para calcular os desvios relativos percentuais nas pressões de bolha e nas pressões dos pontos de névoa e os desvios absolutos percentuais nas frações molares e em peso, foram usados os seguintes critérios:

$$\Delta P = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{\left| P_{\exp} - P_{calc} \right|}{P_{\exp}} * 100$$
(6.7)

$$\Delta y_{j} = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left| y_{i,j \exp} - y_{i,j calc} \right| *100$$
(6.8)

6.3.1. Sistemas envolvendo componentes com baixa massa molar.

Para a modelagem do equilíbrio líquido + vapor (LV), líquido + líquido (L_1L_2) e do equilíbrio líquido + líquido + vapor (L_1L_2V) de sistemas envolvendo componentes de baixa massa molar também foi usado o algoritmo FLASH (Capítulo II). Foram encontrados resultados correspondentes ao equilíbrio LV e L_1L_2 e ao equilíbrio L_1L_2V . Nas tabelas de resultados correspondentes a esta seção, são apresentados apenas os resultados obtidos no equilíbrio L_1L_2V porque eles dão origem aos fenômenos críticos. A modelagem da ocorrência do equilíbrio trifásico a altas pressões foi feita usando apenas o modelo termodinâmico PC-SAFT.

a. Sistemas binários CO_2 + n-tridecano e CO_2 + n-tetradecano.

O comportamento de fases de misturas binárias de CO_2 com compostos pertencentes a uma determinada série homologa foi estudada experimentalmente por Schneider (Schneider, 1966a, 1966b, 1968), enquanto os resultados experimentais do comportamento trifásico de sistemas binários envolvendo CO_2 e séries homologas de n-alcanos e 1-alcanóis foram obtidos por Luks e colaboradores (Fall e Luks, 1985; Miller e Luks, 1989; Lam et al., 1990). Segundo Peters e Gauter (1999), em um diagrama com temperaturas de pontos críticos finais do equilíbrio trifásico L₁L₂V como uma função do número de carbonos do n-alcano, o incremento do número de carbonos do soluto leva à seguinte seqüência na transformação no comportamento do equilíbrio de fases:

Tipo II
$$\rightarrow$$
 Tipo IV \rightarrow Tipo III

Assim, nas misturas binárias de CO_2 e n-alcanos é estabelecida uma relação entre os sistemas com um número de carbonos acima de 12 (n-dodecano), os quais têm um comportamento de fases de um fluido Tipo II; o sistema que contém o alcano de 13 carbonos (n-tridecano) tem o comportamento de fases de um fluido Tipo IV; enquanto os sistemas que contêm n-alcanos com número de carbonos maiores a 13 mostram o comportamento de fases de um fluido Tipo III (Peters e Gauter, 1999). Para testar nossos algoritmos com a informação dada acima, nesta parte desta tese, foram modelados os
comportamentos de fases dos sistemas binários CO_2 + n-tridecano (n C_{13}) e CO_2 + n-tetradecano (n C_{14}). Na Tabela 6.13, apresentam-se os valores dos parâmetros de interação binária e os desvios nas frações molares nas fases líquidas L_1 e L_2 obtidos na modelagem dos sistemas binários CO_2 + n C_{13} e CO_2 + n C_{14} . Os desvios nas frações molares são calculados de acordo com a equação (6.8).

Tabela 6.13. Parâmetros de interação binária e desvios nas frações molares nas fases líquidas $L_1 e L_2$ obtidos na modelagem do equilíbrio multifásico dos sistemas binários $CO_2 + nC_{13} e$

Sistema: CO ₂ +	κ _{ij}	Δx^{L1}_{CO2}	Δx^{L2}_{CO2}
nC ₁₃	0,0105 + 2,1851 / T	0,72	0,50
nC_{14}	0,0121 + 1,9123 / T	0,71	0,41

 $CO_2 + nC_{14}$.

Nas Tabelas 6.14a e 6.14b, apresentam-se as frações molares de CO₂ em ambas fases líquidas (L₁ e L₂) obtidas usando a EDE PC-SAFT na predição do comportamento multifásico destes dois sistemas binários. A fase vapor está composta quase completamente de CO₂. Destas tabelas pode se deduzir que os UCEPs (pontos superiores críticos finais) aparecem a temperaturas e pressões superiores às condições de temperatura e pressão onde existe o equilíbrio trifásico (L₁L₂V). Segundo Lam e colaboradores (Lam et al., 1990), a T = 256,00 K e P = 2,13 MPa no caso do sistema binário CO₂ + n-tridecano e T = 270,00 K e P = 3,11 MPa no caso do sistema binário CO₂ + n-tetradecano, existe um equilíbrio tetrafásico envolvendo uma fase sólida, duas fases líquidas e uma fase vapor. (SL₁L₂V), condição que não foi detectada por nosso algoritmo devido a que ele não foi implementado para cálculos na fase sólida.

Na Figura 6.3, apresentam-se os resultados obtidos para ambos sistemas para a temperatura e pressão em função da fração molar do CO_2 em cada fase líquida (L₁ e L₂). Percebe-se que o sistema binário CO_2 + n-tridecano apresenta um ponto crítico final superior (L₁ = L₂ + V) característica apresentada pelos sistemas que obedecem ao comportamento de fases de um fluido Tipo IV na classificação de van Konynenburg e Scott, enquanto o sistema binário CO_2 + n-tetradecano apresenta um ponto superior crítico final (L₁ + L₂ = V), Tipo III na classificação de van Konynenburg e Scott (Capítulo II).

Т	Р		x (0	CO_2)
(K)	(MPa)	Ocorrências –	L ₁	L_2
256,00	2,13	$L_1 + L_2 + V$	0,6340	0,9910
258,00	2,26	$L_1 + L_2 + V$	0,6580	0,9885
260,00	2,39	$L_1 + L_2 + V$	0,6790	0,9845
262,00	2,53	$L_1 + L_2 + V$	0,6930	0,9820
264,00	2,67	$L_1 + L_2 + V$	0,7120	0,9800
266,00	2,82	$L_1 + L_2 + V$	0,7270	0,9762
268,00	2,97	$L_1 + L_2 + V$	0,7420	0,9712
270,00	3,13	$L_1 + L_2 + V$	0,7600	0,9685
272,00	3,30	$L_1 + L_2 + V$	0,7790	0,9637
274,00	3,48	$L_1 + L_2 + V$	0,7990	0,9490
276,00	3,66	$L_1 + L_2 + V$	0,8180	0,9400
278,00	3,84	$L_1 + L_2 + V$	0,8430	0,9260
278,95	3,93	UCEP $(L_1 = L_2 + V)$	0,8734	0,8737

Tabela 6.14a. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico do sistema binário CO₂ + n-tridecano

Tabela 6.14b. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico do sistema binário CO₂ + n-tetradecano

Т	Р	Ocorrônaias -	x (C	CO ₂)
(K)	(MPa)	Ocorrelicias –	L ₁	L ₂
270,00	3,11	$L_1 + L_2 + V$	0,6870	0,9905
275,00	3,55	$L_1 + L_2 + V$	0,7240	0,9797
280,00	4,08	$L_1 + L_2 + V$	0,7680	0,9695
285,00	4,61	$L_1 + L_2 + V$	0,7960	0,9655
290,00	5,18	$L_1 + L_2 + V$	0,8260	0,9627
295,00	5,80	$L_1 + L_2 + V$	0,8360	0,9627
300,00	6,49	$L_1 + L_2 + V$	0,8380	0,9638
305,00	7,24	$L_1 + L_2 + V$	0,8370	0,9700
310,00	8,06	$L_1 + L_2 + V$	0,8340	0,9782
311,15	8,26	$UCEP (L_1 + L_2 = V)$	0,8322	0,9851



Figura 6.3. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar de CO_2 dos sistemas binários CO_2 + n-tridecano (Fall e Luks, 1985) e CO_2 + n-tetradecano (Hovotty et al., 1981)

b. Sistemas binários $CO_2 + 1$ -alcanol.

A seguir, apresentamos os resultados obtidos na modelagem do equilíbrio trifásico feita em sistemas binários formados por CO₂ e 1-alcanóis (1-hexanol, 1-octanol e 1-decanol). É necessário apontar que a fase vapor (V) não aparece nas tabelas devido a que sua composição é essencialmente CO₂ puro. Os dados experimentais usados para comparação correspondem a Lam e colaboradores (Lam et al., 1990). Na Tabela 6.15a se apresentam os valores dos parâmetros de interação binária (dependentes da temperatura) e os desvios nas frações molares de CO₂ nas fases líquidas L₁ e L₂ obtidos na modelagem do equilíbrio trifásico do sistema binário CO₂ + 1-alcanol onde 1-alcanol pode ser o 1-hexanol, 1-octanol ou 1-decanol. Os desvios nas frações molares são calculados de acordo com a equação (6.8).

b.1. Sistema binário $CO_2 + 1$ -hexanol.

A Tabela 6.15b apresenta as composições de CO_2 nas fases líquidas em equilíbrio com a fase vapor (a qual é praticamente formada de CO_2 puro) obtidas na modelagem do equilíbrio multifásico do sistema binário CO_2 + 1-hexanol. A uma determinada temperatura e pressão, o equilíbrio L_1L_2V passa a ter um comportamento de duas fases, sendo que uma fase é L_1 e a outra está formada pelo estado crítico de L_2 e V no UCEP (ponto superior crítico final, Upper Critical End Point), sendo que a composição (fração molar do CO₂) do UCEP é 0,7403 na fase L_1 e de 0,9645 na fase L_2 e V.

Tabela 6.15a. Parâmetros de interação binária e desvios nas frações molares nas fases líquidas L_1 e L_2 obtidos na modelagem do equilíbrio multifásico do sistema binário CO_2 +

Sistema: CO ₂ +	κ _{ij}	Δx^{L1}_{CO2}	Δx^{L2}_{CO2}
1-hexanol	0,0325 – 5,1236 / T	1,01	0,53
1-octanol	0,0357 – 4,5612 / T	0,91	0,49
1-decanol	0,0288 – 3,0423 / T	0,31	0,69

1-alcanol.

Tabela 6.15b. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico do sistema binário CO₂ + 1-hexanol

Т	Р	Quarrânaias -	x (C	CO ₂)
(K)	(MPa)	Ocontencias	L ₁	L ₂
227,15	0,80	$L_1 + L_2 + V$	0,3542	0,9849
236,65	1,14	$L_1 + L_2 + V$	0,3984	0,9879
246,16	1,57	$L_1 + L_2 + V$	0,4413	0,9803
255,65	2,11	$L_1 + L_2 + V$	0,5028	0,9733
265,16	2,77	$L_1 + L_2 + V$	0,5673	0,9653
274,15	3,51	$L_1 + L_2 + V$	0,6215	0,9505
282,64	4,33	$L_1 + L_2 + V$	0,6712	0,9351
287,9	4,90	$L_1 + L_2 + V$	0,7048	0,9308
293,15	5,51	$L_1 + L_2 + V$	0,7312	0,9254
298,15	6,16	$L_1 + L_2 + V$	0,7443	0,9303
303,15	6,86	$L_1 + L_2 + V$	0,7439	0,9401
306,42	7,34	$L_1 + L_2 + V$	0,7429	0,9476
309,66	7,86	$L_1 + L_2 + V$	0,7422	0,9512
312,93	8,41	$UCEP (L_1 + L_2 = V)$	0,7403	0,9645

A Figura 6.4 mostra uma projeção da temperatura e pressão em função das composições de CO_2 nas fases L_1 e L_2 , assim como também o UCEP obtido usando a EDE PC-SAFT.



Figura 6.4. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar do CO₂ na modelagem do equilíbrio trifásico do sistema binário CO₂ + 1-hexanol.

b.2. Sistema binário $CO_2 + 1$ -octanol.

O comportamento multifásico do sistema binário CO_2 + n-octanol foi modelado na busca de alguma condição crítica. Da mesma forma que para o sistema CO_2 + n-hexanol, foi encontrado um ponto superior crítico final ($L_1 + L_2 = V$) na temperatura de 309,12 K e na pressão de 7,97 MPa, sendo que a fração molar do CO_2 na fase L_1 foi de 0,6745 e nas fases L_2 e V foi de 0,9890. Os resultados completos para uma faixa de temperaturas e pressões são apresentados na Tabela 6.16.

A Figura 6.5 apresenta os resultados, onde se podem observar as composições do equilíbrio trifásico (L_1L_2V) em relação à temperatura e pressão, assim como o UCEP experimental e o valor deste calculado na modelagem. De forma semelhante ao comportamento de fases de um fluido apresentado pelo sistema binário CO₂ + 1-hexanol, este sistema binário também apresenta o mesmo comportamento de fases de um fluido, ou seja, de Tipo III na classificação de van Konynenburg e Scott. O UCEP está localizado a temperaturas e pressões maiores com relação às condições onde existe o equilíbrio multifásico (L_1L_2V).

Т	Р	Ocorrônaias	x (C	CO ₂)
(K)	(MPa)	Ocontencias	L_1	L_2
255,15	2,09	$L_1 + L_2 + V$	0,4852	0,9845
260,15	2,42	$L_1 + L_2 + V$	0,5023	0,9809
265,15	2,79	$L_1 + L_2 + V$	0,5233	0,9803
270,15	3,19	$L_1 + L_2 + V$	0,5386	0,9785
275,15	3,63	$L_1 + L_2 + V$	0,5562	0,9768
280,15	4,12	$L_1 + L_2 + V$	0,5726	0,9788
286,15	4,77	$L_1 + L_2 + V$	0,5945	0,9818
291,15	5,36	$L_1 + L_2 + V$	0,6108	0,9856
296,15	6,01	$L_1 + L_2 + V$	0,6213	0,9868
301,15	6,71	$L_1 + L_2 + V$	0,6362	0,9874
306,15	7,48	$L_1 + L_2 + V$	0,6543	0,9882
309,12	7,97	$UCEP (L_1 + L_2 = V)$	0,6745	0,9890

Tabela 6.16. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico do



sistema binário CO₂ + 1-octanol



Figura 6.5. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar do CO2 na modelagem do equilíbrio trifásico do sistema binário CO₂ + 1-octanol.

b.3. Sistema binário $CO_2 + 1$ -decanol.

A modelagem do equilíbrio multifásico do sistema binário CO_2 + 1-decanol foi feita tendo em consideração o comportamento de fases de um fluido apresentado pelos dois sistemas binários anteriores. Assim, se obtiveram os resultados que se apresentam na Tabela 6.17 onde se mostram as temperaturas e as pressões em função das frações molares de CO₂ em ambas fases líquidas (L₁ e L₂). Nota-se também que foi encontrado um ponto superior crítico final de tipo L₁ + L₂ = V (cuja fração molar para o CO₂ na fase L₁ é 0,6312, e nas fases L₂ e V é 0,9895) o qual corrobora a seqüência que se obtêm no estudo de sistemas binários formados por CO₂ + 1-alcanol (a partir do 1-hexanol, todos os sistemas binários envolvendo CO₂ e 1-alcanóis apresentam um comportamento de fases de um fluido de Tipo III na classificação de van Konynenburg e Scott).

Т	Р	Ocorrâncias	x (C	CO ₂)
(K)	(MPa)	Oconclicitas	L ₁	L_2
275,15	3,66	$L_1 + L_2 + V$	0,5524	0,9845
279,15	4,05	$L_1 + L_2 + V$	0,5612	0,9826
281,15	4,25	$L_1 + L_2 + V$	0,5684	0,9804
285,15	4,69	$L_1 + L_2 + V$	0,5802	0,9801
287,15	4,92	$L_1 + L_2 + V$	0,5861	0,9808
291,15	5,41	$L_1 + L_2 + V$	0,5968	0,9835
295,15	5,93	$L_1 + L_2 + V$	0,6059	0,9864
299,15	6,49	$L_1 + L_2 + V$	0,6147	0,9875
303,15	7,10	$L_1 + L_2 + V$	0,6251	0,9884
307,15	7,76	$UCEP (L_1 + L_2 = V)$	0,6312	0,9895

Tabela 6.17. Resultados obtidos com a EDE PC-SAFT no comportamento trifásico do sistema binário CO₂ + 1-decanol

A forma gráfica do comportamento de um fluido de este sistema binário é mostrada através da Figura 6.6, na qual estão representadas as temperaturas e as pressões contra a fração molar do CO_2 nas duas fases líquidas (L_1 e L_2). Ainda que as composições na fase L_2 são próximas à unidade, a EDE PC-SAFT pode modelar relativamente bem o comportamento deste sistema binário. Dos resultados apresentados nas Tabelas 6.15, 6.16 e 6.17 pode-se deduzir que as temperaturas e pressões dos UCEPs nos sistemas binários $CO_2 + 1$ -hexanol, $CO_2 + 1$ -octanol e $CO_2 + 1$ -decanol, respectivamente, variam em forma inversamente proporcional ao número de carbonos dos 1-alcanóis, ou seja, as temperaturas e pressões diminuem quando o número de carbonos dos 1-alcanóis aumenta.



Figura 6.6. Projeção da temperatura e a pressão vs a fração molar do CO₂ na modelagem do equilíbrio trifásico do sistema binário CO₂ + 1-decanol.

Peters e Gauter (1999) afirmaram que foi aceito recentemente que as misturas binárias de CO₂ e 1-alcanóis mostram um comportamento de fases de um fluido Tipo II ($L_1 = L_2 + V$) para 1-alcanóis até 5 carbonos (1-pentanol), enquanto que as misturas com número maior de carbonos (a partir de 1-hexanol) têm um comportamento de fases de um fluido Tipo III ($L_1 + L_2 = V$).

A seguir, foram determinados numericamente os pontos trícriticos (TCPs) e os pontos dicríticos finais (DCEP) de sistemas ternários contendo CO₂, hidrocarbonetos lineares de 13 e 14 carbonos (n-tridecano e n-tetradecano) e álcoois primários ou 1-alcanóis (1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol e 1-decanol) usando o modelo termodinâmico de PC-SAFT. Nas Figuras 6.7 até 6.14, as abscissas correspondem às frações molares do alcano (nC₁₃ ou nC₁₄) livre do CO₂ (x*). É importante ressaltar que para a predição dos TCPs e dos DCEPs, (a) os parâmetros de interação binária tiveram um valor de zero e diferente de zero (para calcular o parâmetro de interação binária, κ_{ij} , foi necessário modelar os dados experimentais do sistema binário respectivo a diferentes temperaturas e por regressão dos dados experimentais foi obtido o parâmetro de interação que leva em conta as interações entre as moléculas de cada componente do sistema binário, Tabelas 6.13 e 6.15a), e (b) o conteúdo de CO₂ nessas misturas ternárias teve um valor fixo de 95,00 % (percentagem molar) e o restante estava formada por varias proporções dos dois solutos somando 5,00 % (percentagem molar) na mistura. Nessas figuras, *na cor azul são identificados os TCPs e os DCEPs calculados pela EDE PC-SAFT*. Os TCPs e os DCEPs foram calculados usando um algoritmo baseado no mapeamento da pressão e da temperatura, ou seja dentro de um intervalo de pressões e temperaturas, faziam-se variar as frações molares e sob estas condições foram aplicadas os critérios matemáticos para determinar a existência de um TCP ou um DCEP (Apêndices D, E).

c. Sistemas ternários CO₂ + n-tridecano + 1-alcanol

Os dados experimentais correspondentes aos sistemas ternários formados por CO_2 + n-tridecano + 1-alcanol (1-pentanol, 1-hexanol e 1-octanol) foram obtidos de Gauter e colaboradores (Gauter et al., 1998). As Tabelas 6.18 e 6.19 apresentam os resultados obtidos em termos dos TCPs e dos DCEPs, respectivamente, para os três sistemas ternários. Percebe-se que cada sistema ternário apresenta dois TCPs, enquanto os sistemas ternários que contêm 1-hexanol e 1-octanol apresentam apenas um DCEP, ainda quando foi usado o parâmetro de interação binária (κ_{ij}) igual a zero. Os desvios na pressão e na temperatura no ponto tricrítico e no ponto dicrítico final foram calculados mediante o seguinte critério:

$$\Delta P = \frac{\left|P_{\exp} - P_{calc}\right|}{P_{\exp}} *100 \tag{6.9}$$

$$\Delta T = \frac{\left|T_{\exp} - T_{calc}\right|}{T_{\exp}} * 100 \tag{6.10}$$

A Figura 6.7 mostra os dados experimentais, bem como os TCPs e os DCEPs calculados para o sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -pentanol para $\kappa_{ij} = 0$ e $\kappa_{ij} \neq 0$. Este sistema tem a característica de apresentar dois TCPs e nenhum DCEP, razão pela qual este sistema não forma nenhuma região fechada de duas fases em superfícies de três fases.

$CO_2 +$		TCP ex	р		ТСР	calc (κ_{ij}		TCP calc ($\kappa_{ij} \neq 0$)					
n-tridecano +	x*	T (K)	P (MPa)	x*	Т (К)	P (MPa)	ΔΤ	ΔΡ	X*	T (K)	P (MPa)	ΔΤ	ΔΡ
1-pentanol	0,05	317,50	9,05	0,04	312,45	8,12	1,59	10,28	0,04	314,85	8,67	0,83	4,20
	0,82	318,20	9,34	0,78	312,85	8,56	1,68	8,35	0,79	315,85	9,12	0,74	2,36
1-hexanol	0,23	319,90	9,43	0,22	314,63	8,45	1,65	10,39	0,23	316,73	9,01	0,99	4,45
	0,85	318,10	9,29	0,88	313,56	8,78	1,43	5,49	0,86	316,56	8,98	0,48	3,34
1-octanol	0,56	318,40	9,36	0,58	315,23	8,84	1,00	5,56	0,58	316,83	9,04	0,49	3,42
	0,88	316,90	9,16	0,92	313,20	8,68	1,17	5,24	0,89	314,76	8,91	0,68	2,73

Tabela 6.18. Pontos tricríticos experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários CO₂ + n-tridecano + 1-alcanol

Tabela 6.19. Pontos dicríticos finais experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários

 CO_2 + n-tridecano + 1-alcanol

$CO_2 +$	DCEP exp			DCEP calc ($\kappa_{ij} = 0$)					DCEP calc ($\kappa_{ij} \neq 0$)				
n-tridecano +	x*	Т (К)	P (MPa)	X*	T (K)	P (MPa)	ΔT	ΔP	x*	Т (К)	P (MPa)	ΔT	ΔP
1-hexanol	0,05	295,40	5,92	0,07	290,45	5,45	1,68	7,94	0,07	293,45	5,67	0,66	4,22
1-octanol	0,39	299,40	6,29	0,43	296,12	6,02	1,10	4,29	0,42	298,12	6,16	0,43	2,07

As ocorrências dos fenômenos críticos do sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -hexanol são apresentadas na Figura 6.8. Percebe-se que este sistema também tem dois TCPs como o sistema ternário anterior, mas aparece um DCEP. A distância entre os TCPs deste sistema com relação ao sistema da Figura 6.7 é menor e de maneira qualitativa pode ser observado que a região de duas fases em superfícies de três vai se formando.



Figura 6.7. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -pentanol



Figura 6.8. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -hexanol

Na Figura 6.9, são apresentadas as ocorrências dos TCPs e dos DCEPs

experimentais e os calculados ($\kappa_{ij} = 0$ e $\kappa_{ij} \neq 0$) correspondentes ao sistema ternário CO₂ + nC₁₃ + 1-octanol. O laço, que era extremamente aberto na Figura 6.7, vai-se fechando, ou seja, a distância entre os TCPs é cada vez menor à medida que o número de carbonos do 1-alcanol aumenta, dando origem à região de duas fases em superfícies de três fases.



Figura 6.9. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{13} + 1$ -octanol

d. Sistemas ternários CO₂ + n-tetradecano + 1-alcanol

Os dados experimentais correspondentes às Figuras 6.10 até 6.14 foram obtidos de Peters e colaboradores (Peters et al., 1996). Estas figuras mostram o comportamento multifásico dos sistemas ternários $CO_2 + nC_{14} + 1$ -alcanol, onde 1-alcanol representa ao 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, e 1-decanol. De forma semelhante ao comportamento dos sistemas ternários $CO_2 + nC_{13} + 1$ -alcanol, inicialmente este sistema tem um laço aberto correspondente ao sistema $CO_2 + nC_{14} + 1$ -pentanol; enquanto o número de carbonos no 1-alcanol vai aumentando, a distância entre os TCPs vai sendo cada vez menor até o 1-octanol ou 1-decanol, quando os TCPs desaparecem provocando a formação de uma região LV envolvido em uma superfície L_1L_2V . O número de TCPs aumenta quando o número de carbonos do 1-alcanol também aumenta até o 1-hexanol, logo o número de TCPs diminui para o 1-heptanol, sendo que a partir do 1-octanol os TCPs desaparecem. O sistema $CO_2 + nC_{14} + 1$ -pentanol apresenta um TCP, já o sistema $CO_2 + nC_{14}$

+ 1-hexanol apresenta dois TCPs, enquanto o sistema ternário que contém 1-heptanol apenas apresenta um TCP, e os sistemas $CO_2 + nC_{14} + 1$ -octanol e $CO_2 + nC_{14} + 1$ -decanol não apresentam nenhum TCP (Tabela 6.20). Enquanto aos DCEPs, somente o sistema $CO_2 + nC_{14} + 1$ -pentanol apresenta um DCEP, os demais sistemas ternários apresentam dois DCEPs, quer dizer que o número de DCEPs também varia em relação ao número de carbonos do 1-alcanol (Tabela 6.21). Nestas tabelas, os desvios na pressão e na temperatura no ponto tricrítico e no ponto dicrítico final foram calculados usando as equações (6.9) e (6.10).

Na Figura 6.10, apresentam-se as ocorrências dos fenômenos críticos obtidos na modelagem do sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -pentanol. Este sistema apresenta apenas um TCP e um DCEP, ainda quando o parâmetro de interação binária é zero. Percebe-se que o laço de duas fases (LV) é completamente aberto.



Figura 6.10. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -pentanol

A modelagem das ocorrências dos fenômenos críticos do sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -hexanol é mostrada na Figura 6.11. Este sistema ternário tem a característica de ter dois TCPs e dois DCEPs. Assim, o laço de duas fases vai se fechando devido a que a distância entre os dois TCPs é menor que para o sistema ternário anterior.

$CO_2 +$		TCP ex	р	TCP calc ($\kappa_{ij} = 0$)					TCP calc ($\kappa_{ij} \neq 0$)				
n-tetradecano +	x*	T (K)	P (MPa)	X*	T (K)	P (MPa)	ΔΤ	ΔP	x*	T (K)	P (MPa)	ΔT	ΔΡ
1-pentanol	0,62	320,00	9,20	0,60	315,33	8,78	1,46	4,57	0,61	316,31	8,92	1,15	3,04
1-hevanol	0,21	318,00	9,10	0,22	314,05	8,75	1,24	3,85	0,22	315,25	8,85	0,86	2,75
	0,62	318,00	9,25	0,61	315,23	8,86	0,87	4,22	0,61	316,35	8,96	0,52	3,14
1-heptanol	0,55	318,00	9,15	0,54	315,02	8,75	0,94	4,37	0,54	316,34	8,85	0,52	3,28

Tabela 6.20. Pontos tricríticos experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários CO₂ + n-tetradecano + 1-alcanol

Fabela 6.21. Pontos dicrítico	os finais experimentais e ca	alculados com a EDE PC-SAl	FT para sistemas ternários C	O_2 + n-tetradecano +

1-alcanol

$CO_2 +$		DCEP ex	кр	DCEP calc ($\kappa_{ij} = 0$)						DCEP calc ($\kappa_{ij} \neq 0$)				
n-tetradecano +	x*	Т (К)	P (MPa)	x*	Т (К)	P (MPa)	ΔΤ	ΔΡ	x*	Т (К)	P (MPa)	ΔΤ	ΔΡ	
1-pentanol	0,93	300,00	6,00	0,89	295,41	5,68	1,53	5,33	0,91	296,41	5,81	1.20	3,17	
1-hexanol	0,03	296,00	6,00	0,06	294,23	5,71	0,60	4,83	0,05	294,63	5,81	0.46	3,17	
	0,93	295,00	6,00	0,90	293,25	5,45	0,59	9,17	0,91	293,45	5,65	0,53	5,83	
1-heptanol	0,23	298,00	6,15	0,26	295,03	5,85	1,00	4,88	0,25	296,75	5,95	0,42	3,25	
	0,95	297,00	6,00	0,92	300,04	6,32	1,02	5,33	0,93	298,45	6,25	0,49	4,17	
1-octanol	0,46	300,00	6,50	0,48	300,03	6,32	0,01	2,77	0,47	299,78	6,35	0,07	2,31	
	0,94	295,00	5,80	0,93	290,02	6,12	1,69	5,52	0,93	291,67	6,22	1,13	7,24	
1-decanol	0,73	300,00		0,72	302,15	5,92	0,72		0,72	301,15	6,28	0,38		
	0,91	295,80		0,91	293,12	6,25	0,91		0,91	293,92	6,65	0,64		



Figura 6.11. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO₂ + nC₁₄ + 1-hexanol

O comportamento de fases do sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -heptanol é apresentado através da Figura 6.12. Este sistema ternário apenas tem um TCP, mas mantém seus dois DCEPs como o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -hexanol. Ambas as características são necessárias para formar um laço fechado de duas fases (LV) em superfícies de três fases (L₁L₂V), o qual é tangente à curva UCEP (L₁ = V + L₂).



Figura 6.12. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO₂ + nC₁₄ + 1-heptanol

No comportamento multifásico do sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -octanol apresentado na Figura 6.13, pode-se observar quer este sistema não apresenta TCPs mas sim dois DCEPs com os quais forma o laço fechado de duas fases (LV) em superfícies de três fases (L₁L₂V). A curva UCEP (L₁ = V + L₂) está mais distante do laço fechado como se pode observar nas projeções da pressão e temperatura em função da fração molar do nC₁₄ (livre de CO₂).



Figura 6.13. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -octanol

A Figura 6.14 mostra as ocorrências no comportamento multifásico do sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -decanol, na qual se pode observar a presença de dois DCEPs e que a curva UCEP ($L_1 = V + L_2$) aparece mais longe do laço fechado de duas fases em relação ao sistema $CO_2 + nC_{14} + 1$ -octanol

e. Sistemas ternários $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-alcanol

Nesta seção, foi estudado o comportamento de fases de sistemas ternários $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-alcanol (onde 1-alcanol pode ser o 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol ou 1-octanol). Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais (Gauter e Peters, 1998) em função dos TCPs e dos DCEPs para cada mistura ternária. Na Tabela 6.22, são apresentados os dois TCPs encontrados para as misturas ternárias de $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-pentanol e $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-hexanol enquanto os sistemas ternários contendo 1-heptanol e 1-octanol não apresentam TCPs. A Tabela 6.23 mostra os DCEPs encontrados para

os sistemas ternários $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-alcanol. Nota-se que apenas o sistema ternário CO_2 + 2-nitrofenol + 1-pentanol não apresenta um DCEP enquanto os outros sistemas ternários contendo os outros 1-alcanóis apresentam um DCEP, motivo pela qual o laço de duas fases (LV) é apenas fechado a altas temperaturas e pressões e fica aberto a baixas temperaturas e pressões. Nestas tabelas, para o cálculo dos desvios na pressão e na temperatura no ponto tricrítico e no ponto dicrítico final, usaram-se os critérios das equações (6.9) e (6.10).



Figura 6.14. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + nC_{14} + 1$ -decanol

A Figura 6.15 apresenta a ocorrência do comportamento multifásico do sistema ternário $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-pentanol. Nota-se que este sistema ternário apresenta dois TCPs mas nenhum DCEP. Assim, o laço de duas fases (LV) é aberto e as distâncias entre o LCEP e o UCEP (L₁ = V + L₂) são maiores que as que apresentaram os sistemas $CO_2 + nC_{13} + 1$ -alcanol e $CO_2 + nC_{14} + 1$ -alcanol na abscissa do 1-alcanol puro (x* = 0,00).

O comportamento de fases do sistema ternário $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-hexanol é apresentado através da Figura 6.16. Este sistema ternário também apresenta dois TCPs de forma semelhante ao sistema ternário anterior, mas também apresenta um DCEP a baixas concentrações no eixo da abscissa (x* = 0,00). A distância entre os dois TCPs é menor, sendo que o laço de duas fases (LV) vai se fechando. Pode-se predizer que o laço se fechará quando o número de carbonos do 1-alcanol aumente. A ausência do outro DCEP faz com que a região de duas fases (LV) predomine sobre a superfície de três fases (L₁L₂V), característica que também apresentou o sistema ternário $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-pentanol.

CO ₂ +	TCP exp			TCP calc ($\kappa_{ij} = 0$)				TCP calc ($\kappa_{ij} \neq 0$)					
2-nitrofenol +	x*	Т (К)	P (MPa)	x*	T (K)	P (MPa)	ΔΤ	ΔP	x*	Т (К)	P (MPa)	ΔΤ	ΔP
1-pentanol	0,05	319,00	9,20	0,04	315,45	8,91	1,11	3,15	0,04	317,89	9,05	0,35	1,63
r p entan er	0,50	321,10	9,60	0,55	317,78	9,12	1,03	5,00	0,52	319,24	9,41	0,58	1,98
1-hexanol	0,37	320,00	9,48	0,32	315,45	9,05	1,42	4,54	0,35	317,25	9,28	0,86	2,11
	0,53	320,50	9,57	0,50	315,52	9,08	1,55	5,12	0,52	318,05	9,28	0,76	3,03

Tabela 6.22. Pontos tricríticos experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários

		(K)	(IVIF a)		(K)	(IVIF a)				(K)	(IVIF a)			_
$\begin{array}{c} 0,0\\ 0,2\end{array}$	0,05	319,00	9,20	0,04	315,45	8,91	1,11	3,15	0,04	317,89	9,05	0,35	1,63	
	0,50	321,10	9,60	0,55	317,78	9,12	1,03	5,00	0,52	319,24	9,41	0,58	1,98	
-hexanol	0,37	320,00	9,48	0,32	315,45	9,05	1,42	4,54	0,35	317,25	9,28	0,86	2,11	
nonullo1	0,53	320,50	9,57	0,50	315,52	9,08	1,55	5,12	0,52	318,05	9,28	0,76	3,03	
														Ì

 $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-alcanol.

Tabela 6.23. Pontos dicríticos finais experimentais e calculados com a EDE PC-SAFT para sistemas ternários

$CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-alcanol.

$CO_2 +$		DCEP exp			DCEP calc ($\kappa_{ij} = 0$)				DCEP calc ($\kappa_{ij} \neq 0$)				
2-nitrofenol +	x*	Т (К)	P (MPa)	X*	Т (К)	P (MPa)	ΔΤ	ΔΡ	x*	Т (К)	P (MPa)	ΔΤ	ΔΡ
1-hexanol	0,04	294,70	5,66	0,02	290,03	5,06	1,58	10,60	0,03	292,15	5,35	0,87	5,48
1-heptanol	0,18	291,70	5,37	0,15	287,04	4,89	1,60	8,94	0,17	289,48	5,14	0,76	4,28
1-octanol	0,32	289,50	5,09	0,30	283,05	4,68	2,23	8,06	0,30	286,32	4,94	1,10	2,95



Figura 6.15. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO₂ + 2-nitrofenol +

1-pentanol



Figura 6.16. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO₂ + 2-nitrofenol + 1-hexanol

A Figura 6.17 apresenta as ocorrências do comportamento de fases do sistema ternário $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-heptanol. Este sistema ternário apresenta apenas um DCEP (este ponto se encontra um pouco mais distante da abscissa do 1-alcanol puro, x* = 0,00 que o DCEP do sistema $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-hexanol) obtendo assim uma região aberta de duas fases (LV). A curva UCEP (L₁ = V + L₂) passa a uma certa distância desta região fechando a superfície de três fases (L₁L₂V).



Figura 6.17. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário CO₂ + 2-nitrofenol + 1-heptanol

O sistema ternário $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-octanol apresenta características semelhantes ao sistema ternário $CO_2 + 2$ -nitrofenol + 1-heptanol. Estas características são apresentadas na Figura 6.18, onde se pode observar apenas um DCEP, uma curva UCEP (L₁ = V + L₂) e a área aberta de duas fases (LV) sendo maior que a superfície de três fases (L₁L₂V).



Figura 6.18. Diagramas P vs x* e T vs x* para o sistema ternário $CO_2 + 2$ -nitrofenol +

Resumindo, para misturas binárias CO_2 + n-alcano foi estabelecido que sistemas com número de carbonos até 12 (n-dodecano) têm um comportamento de fases Tipo II; enquanto é característico do sistema com número de carbono de 13 (n-tridecano) apresentar um comportamento de fases de um fluido Tipo IV, e que sistemas com número de carbonos maiores que 13 apresentam o comportamento de fases de um fluido Tipo III (Enick et al., 1985; Miller e Luks, 1989; Peters, 1994). Sistemas binários formados por CO₂ e 1-alcanol apresentam um comportamento de fases Tipo II até o 1-butanol. O 1-pentanol apresenta um comportamento de fases Tipo IV, enquanto os sistemas binários como o 1-hexanol e os álcoois de maior número de carbono apresentam comportamento de fases de um fluido Tipo III (Lam et al., 1990; Raeissi et al., 1998). Estes tipos de sistemas binários não possuem TCPs, mas a determinadas condições de pressão, temperatura, e sobretudo de concentrações dos componentes na mistura ternária CO₂ + n-alcano + 1-alcanol, os TCPs existem. Isto dá origem às regiões de duas fases (LV) em superfícies de três fases (L₁L₂V) de laço aberto. Quando desaparecem os TCPs, este fenômeno apresenta regiões de duas fases (LV) em superfícies de três fases (L₁L₂V) de laço fechado.

Patton e colaboradores (Patton et al., 1993) explicaram a ocorrência da região de duas fases em uma superfície de três fases assumindo a formação de agregados das moléculas de 1-alcanol devido às ligações de hidrogênio. Por exemplo, quando uma mínima quantidade de n-alcano (nC₁₃ ou nC₁₄) é substituída por 1-alcanol em uma mistura binária (constituída em percentagens molares de 95,00 % de CO₂ e 5,00 % de nC₁₃ ou nC₁₄), a formação de agregados será quase insignificante desde que a concentração do 1-alcanol seja muito baixa. Contanto que as ligações de hidrogênio entre as moléculas de 1-alcanol possam ser omitidas, se a substituição de nC₁₃ ou nC₁₄ por 1-alcanol na mistura continua, resultará em uma diminuição da média do número de carbonos do soluto na mistura nC_{13} ou nC_{14} + 1-alcanol. Como resultado disto, Patton e colaboradores (Patton et al., 1993) discutiram que a mistura tenderia mais e mais a mudar sua natureza daquela que tinha o sistema binário $CO_2 + nC_{13}$ (ou nC₁₄). Assim por exemplo, a mistura ternária tenderá a mudar seu comportamento de fases do sistema binário $CO_2 + nC_{14}$ (Tipo III) na direção do sistema binário $CO_2 + nC_{13}$ (Tipo IV). Não obstante, se o processo de substituir nC_{14} pelo 1-alcanol continuasse, outro fenômeno começa ter um papel significante: a agregação de moléculas de 1-alcanol devido ao incremento de sua concentração. De estudos espectroscópicos de Fulton e colaboradores (Fulton et al., 1993), conhece-se que os agregados de 1-alcanol de quatro moléculas às condições de interesse industrial são bastante comuns. Como conseqüência, a média do número de carbonos do soluto na mistura n C_{14} + 1-alcanol incrementará com o incremento da concentração do 1-alcanol. Isto é, o comportamento de fases de aqueles sistemas de CO₂ com n-alcanos de um grande número de carbonos (Tipo III) voltará.

Em um recente estudo de Scheidgen (1997), este comportamento foi descrito ser uma consequência do efeito do co-solvente. Co-solvência é definida como o efeito pelo qual uma mistura de dois solutos A e B é mais solúvel em um solvente que qualquer dos dois solutos A e B individualmente. Com a ocorrência da co-solvência em uma mistura ternária, a região líquida de uma fase é ampliada. Isto é, quando comparadas ambas regiões críticas de cada sistema binário individual, a região crítica do sistema ternário $L_1 = L_2$ é deslocada a baixas temperaturas e pressões. A Figura 6.19 ilustra esquematicamente o efeito desta co-solvência por meio de uma aproximação quase-binária. Naturalmente, os sistemas de três componentes apresentados anteriormente não podem ser considerados sistemas quase binários por que são sistemas ternários verdadeiros. Começando, por exemplo, com o sistema binário $CO_2 + nC_{14}$, o comportamento de fases obtido para este sistema é mostrado na Figura 6.19a (Tipo III). Devido à co-solvência, por exemplo, a gradual substituição do nC_{14} pelo 1-decanol, mantendo constante a fração molar do CO₂, diminui à pressão mínima da zona crítica $L_1 = L_2$. A determinadas concentrações de soluto, o mínimo desta região crítica se tornará tangente ao equilíbrio trifásico L_1L_2V (Figura 6.19b). Este ponto é o chamado ponto dicrítico final (DCEP) e indicará a mudança do comportamento de fases de um fluido Tipo III ao Tipo IV. Na Figura 6.14 (Tx*), este DCEP está localizado no lado direito do laço fechado. Se for continuamente substituído o nC₁₄ pelo 1-decanol, pode provocar um mínimo na região crítica ainda mais abaixo através de baixas pressões provocando como consequência a divisão do equilíbrio de três fases (LLV) em duas partes, a parte mais baixa e a parte mais alta na temperatura (Figura 6.19c). Este comportamento pode ser encontrado na Figura 6.14 para concentrações de soluto onde ocorre o fenômeno crítico (região de duas fases, LV, em uma superfície de três fases, L₁L₂V). Este comportamento de fases de um fluido é tipicamente de Tipo IV (ver também Figura 3.9). Desde que continuando o processo de substituição do nC₁₄ pelo 1-decanol, o comportamento de fases de um fluido Tipo III tende a voltar, o mínimo da região crítica aumenta outra vez a pressões mais elevadas. Na Figura 6.19d, para determinadas concentrações de solutos, esta região crítica de novo é tangente ao equilíbrio de três fases (L_1L_2V) conduzindo à ocorrência de um segundo DCEP (ver também o DCEP do lado esquerdo na Figura 6.14, na projeção Tx*), e a abertura entre ambos lados da curva de equilíbrio de três fases (L_1L_2V) está próxima a se fechar outra vez. Finalmente na Figura 6.19e, o comportamento de fases de um fluido Tipo III volta de novo a seu estado original (Figura 6.19a), o qual é também o tipo de comportamento de fases de um fluido de um sistema binário CO₂ + 1-decanol. Na Figura 6.14, a descrição deste fenômeno em um diagrama Tx* foi predita usando a EDE PC-SAFT. Nesta figura, os componentes estão representados pelo nC₁₄ e o 1-decanol. A Figura 6.14 claramente mostra que, mudando a natureza do soluto, ou seja, de 1-decanol (x* = 0,00) até o nC₁₄ (x* = 1,00) podem ocorrer as seguintes mudanças no comportamento de fases de um fluido:

Tipo III \rightarrow Tipo IV \rightarrow Tipo III

Em termos de uma representação tridimensional PTx* (pressão – temperatura – fração molar) é fácil entender que a ocorrência de uma região de duas fases (LV) em uma superfície de três fases (L_1L_2V) simplesmente é uma conseqüência da intersecção de um mínimo da superfície crítica $L_1 = L_2$ com a superfície de três fases (L_1L_2V). A Figura 6.14 simplesmente é a projeção Tx* desta representação tridimensional PTx*. Neste ponto vale a pena lembrar que, devido à ocorrência da co-solvência em uma mistura ternária CO₂ + soluto A + soluto B, pode ser observado o fenômeno da janela de miscibilidade. Por exemplo, a uma pressão fixa, a superfície crítica pode dar origem a regiões de laço fechado de uma fase em uma região de duas fases. Ainda que as janelas de miscibilidade e as regiões podem ser encontrados no mesmo sistema ternário, muitas vezes as janelas de miscibilidade ocorrem na maioria das vezes a pressões maiores do que as regiões de duas fases (LV) em superfícies de três fases (L_1L_2V) (Peters e Gauter, 1999).

Segundo Peters e Gauter (1999), uma mistura ternária formada por $CO_2 + A + B$ apresenta várias modificações no seu comportamento de fases de um fluido (Figura 6.20a e 6.20b). Nestas figuras podem ser observados os TCPs ($L_1 = L_2 = V$) e os DCEPs e que a região entre o eixo das abscissas para $x^*_B = 0,00$ e o DCEP₁, o tipo de comportamento de fases de um fluido é III; entre o DCEP₁ e o TCP₁, o tipo de comportamento de fases de um fluido é IV; entre o TCP₁ e o TCP₂, o comportamento de fases de um fluido



Figura 6.19. Ilustração esquemática da co-solvência por meio de uma aproximação quase-binária, levando à ocorrência de uma região de duas fases (LV) em uma superfície de

é de Tipo II; entre TCP₂ e o DCEP₂ o comportamento de fases é de Tipo IV; e finalmente, entre o DCEP₂ e o eixo das abscissas para $x_B^* = 1,00$, o comportamento de fases de um fluido é de Tipo III. Assim, nos sistemas ternários $CO_2 + nC_{13} + 1$ -alcanol, quando o 1-alcanol é o 1-pentanol, ocorre a seguinte sequência no comportamento de fases de um fluido neste sistema: Tipo IV \rightarrow Tipo II \rightarrow Tipo IV; enquanto se o 1-alcanol é o 1-hexanol ou 1-octanol, o tipo de comportamento de fases de um fluido que apresentam estes sistemas é: Tipo III \rightarrow Tipo IV \rightarrow Tipo II \rightarrow Tipo IV. No caso do sistema ternário CO₂ + nC₁₄ + 1-alcanol, se o 1-alcanol é o 1-pentanol, o sistema ternário tem a seguinte següência de transformações no seu comportamento de fases de um fluido: Tipo IV → Tipo II → Tipo IV → Tipo III. No caso do 1-hexanol, o seu sistema ternário apresenta a seguinte seqüência de transformações: Tipo III \rightarrow Tipo IV \rightarrow Tipo II \rightarrow Tipo IV \rightarrow Tipo III. Se o 1-alcanol é o 1-heptanol, 1-octanol ou 1-decanol, os seus sistemas ternários apresentam a seguinte ocorrência no comportamento de fases de um fluido: Tipo III → Tipo IV → Tipo III. O comportamento de sistemas ternários compostos de CO₂, 2-nitrofenol e 1-alcanol também apresentam ocorrências nos seus comportamentos de fases; assim, se o 1-alcanol é o 1-pentanol, a seguinte següência é apresentada por seu sistema ternário: Tipo IV -> Tipo II-> Tipo IV; enquanto, se o 1-alcanol é o 1-hexanol, a sequência de tipos no seu comportamento de fases de um fluido é: Tipo III → Tipo IV → Tipo II → Tipo IV; e finalmente, se o 1-alcanol é 1-heptanol ou 1-octanol, o comportamento de fases apresentado por ambos sistemas ternários é: Tipo III → Tipo IV.



Figura 6.20. Esquema de transformação dos tipos de comportamento de fases de um fluido.

6.3.2. Sistemas envolvendo componentes com alta massa molar (polímero + solvente + co-solvente).

a. Predição do equilíbrio multifásico do sistema ternário $iPP + nC_5 + CO_2$.

Inicialmente, os subsistemas binários do sistema ternário iPP + $nC_5 + CO_2$ foram modelados para determinar os parâmetros de interação binária ($\kappa_{nC5-CO2}$, κ_{PP-nC5} e κ_{PP-CO2}) de cada sistema binário. Os parâmetros característicos (parâmetros de componente puro) para o nC_5 , CO_2 e iPP foram reportados nas Tabelas 6.2 e 6.6 para o modelo PC-SAFT e nas Tabelas 6.3 e 6.7 para o modelo SL, respectivamente. Os parâmetros de componente puro para o iPP no modelo PR foram reportados na Tabela 6.8.

a.1. Sistema binário $nC_5 + CO_2$.

O cálculo do ELV para o sistema $nC_5 + CO_2$ foi realizado através de um algoritmo de ponto de bolha. A estimação dos parâmetros de interação binária foi feita utilizando-se o método modificado de máxima verossimilhança (Stragevitch e d'Avila, 1997), onde os pesos foram os desvios padrão dos valores experimentais das variáveis calculadas, neste caso a pressão e a fração molar da fase vapor. Na Tabela 6.24, apresentam-se algumas características dos dados experimentais usados na modelagem do sistema binário $nC_5 + CO_2$.

Sistema	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	11	408,00	1,20 - 9,00	
$nC_5 + CO_2$	9	438,00	2,05 - 7,05	Leu e Robinson (1987)
	9	463,00	2,99 - 4,70	

Tabela 6.24. Dados do ELV para a modelagem do sistema binário nC₅ + CO₂

A Tabela 6.25 mostra os valores estimados dos parâmetros de interação binária e dependente da temperatura e dos desvios de pressão e composição da fase vapor para o sistema $nC_5 + CO_2$. O desvio relativo percentual na pressão e o desvio absoluto percentual na fração molar da fase vapor foram obtidos de acordo às equações (6.7) e (6.8), respectivamente. A EDE PC-SAFT obteve os menores desvios tanto na pressão quanto na fração molar da fase vapor, mas como era de se esperar, por ser componentes cujas moléculas têm simetrias simples e massas molares baixas, as EDEs SL e PR também obtiveram resultados dentro do esperado. Dentro de estes desvios está contida a influência do ponto crítico, o qual foi calculado para cada EDE.

Tabela 6.25. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão e fração molar da fase vapor na modelagem do ELV do sistema binário $nC_5 + CO_2$

	Parâmetros e	Modelo Termodinâmico					
$CO_2(1) +$	globais	PC-SAFT	SL	PR			
	κ_{ij}	0,0124 – 7,5414 / T	-0,0084 + 51,2574 / T	0,0164 + 24,4241 / T			
nC ₅	ΔP	0,29	0,69	0,58			
	Δy_1	0,05	0,10	0,15			

A Figura 6.21 ilustra as curvas de ELV para o sistema $nC_5 + CO_2$, calculadas pelos modelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR e comparadas com os dados experimentais disponíveis. Também se apresentam os pontos críticos calculados apenas para a EDE PC-SAFT. Observa-se a boa concordância entre os valores experimentais e calculados por todos os modelos em estudo para três isotermas (408,00, 438,00 e 463,00 K). Também é preciso anotar que o ponto crítico da mistura é predito satisfatoriamente pelos modelos termodinâmicos anteriormente mencionados para o sistema binário $nC_5 + CO_2$.

a.2. Sistema binário $iPP + nC_5$

A modelagem das isopletas de pontos de névoa do sistema binário iPP + nC_5 foi feita usando dados experimentais para dois PM do iPP (50,40 e 95,40 kg/mol). As principais características deste sistema binário são apresentadas na Tabela 6.26.

Estes dados experimentais foram correlacionados pelas EDEs PC-SAFT, SL e PR, e por ajuste se obteve o parâmetro de interação binária (dependente da temperatura), que leva em conta as interações entre as moléculas de nC_5 e o iPP, é válido para o intervalo de temperaturas de 435,00 até 470,00 K. Os parâmetros de interação para cada modelo termodinâmico se apresentam na Tabela 6.27.



Figura 6.21. Isotermas do ELV para o sistema binário $CO_2 + nC_5$ a diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos na modelagem das isopletas do sistema binário $iPP + nC_5$ para $PM_{PP} = 50,40$ e 95,40 kg/mol, são apresentados em termos dos desvios relativos percentuais das pressões no ponto de névoa para as três EDEs usadas (Tabela 6..28). Nota-se a boa performance que se obteve com o modelo termodinâmico PC-SAFT.

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	7	435,00	1,90 - 2,00	
$iPP + nC_5$	7	450,00	4,00 - 4,00	
$(PM_{PP} = 50,40)$	7	460,00	5,00 - 5,30	
	7	470,00	6,00 - 6,50	_ Martin et al (1999)
	9	450,00	4,00 - 4,40	
$iPP + nC_5$	9	455,00	4,60 - 5,00	
$(PM_{PP} = 95,40)$	9	460,00	5,00 - 5,60	
	9	465,00	6,20 - 6,30	

Tabela 6.26. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário iPP + nC₅

		κ _{ij}	
Sistema binário	PC-SAFT	SL	PR
$nC_5 + iPP$	0,0321 + 21,5441 / T	-0,0124 - 56,4541 / T	0,0132 - 12,5405 / T

Tabela 6.27. Parâmetros de interação binária na modelagem do sistema binário $iPP + nC_5$.

Tabela 6.28. Desvios relativos globais na pressão no ponto de névoa em sistemas binários

		ΔP	
PM_{PP} (kg/mol)	PC-SAFT	SL	PR
50,40	0,78	1,84	1,99
95,40	0,58	1,07	1,11

 $iPP + nC_5 (PM_{PP} = 50,40 \text{ e} 95,40 \text{ kg/mol})$

Isopletas de pontos de névoa para várias concentrações de iPP são mostradas nas Figuras 6.22a e 6.22b para $PM_{PP} = 50,40$ kg/mol e nas Figuras 6.23a e 6.23b para $PM_{PP} = 95,40 \text{ kg/mol}$. Nas Figuras 6.22a e 6.23a, as isopletas de pontos de névoa são lineares com uma inclinação aproximada de 0,14 MPa / K. É de considerável importância nos projetos de processos de separação com solvente conhecer se nos diagramas PT as curvas LCST terminam em um LCEP ou em um segundo ponto crítico final (Koningsveld et al., 1984). Como foi apresentado na Figura 3.17b, o LCEP é observado quando a curva LCST cruza a curva LV. Na Figura 6.22a, a interseção das isopletas com a curva de saturação, ocorre entre temperaturas de 430,00 até 434,00 K e 1,80 até 2,00 MPa. Esta interseção é o LCEP do sistema. Entre a curva de saturação e as isopletas, existe um equilíbrio LL, acima das isopletas apenas existe uma única fase. Para a Figura 6.23a, Martin e colaboradores (Martin et al., 1999) não apresentaram dados experimentais de pontos de névoa suficientes para cruzar a curva de saturação do nC₅ para assim poder estabelecer o LCEP para este sistema. Ainda assim, o programa computacional foi capaz de predizer as isopletas nesse intervalo de temperaturas, cruzando a curva de saturação (LCEP) aproximadamente a temperaturas entre 425,00 até 432,00 K (as quais são levemente menores que o ponto de sublimação do polímero) e a pressões de 1,75 até 1,90 MPa. As diferenças nas curvas dos pontos de névoa podem ser observadas mais facilmente examinando os diagramas da pressão contra a composição (Px) para os sistemas iPP + nC_5 (Figura 6.22b para PM_{PP} = 50,40 kg/mol e Figura 6.23b para PM_{PP} = 95, 40 kg/mol). As curvas Px para o sistema binário de $PM_{PP} = 50,40 \text{ kg/mol}$ são semelhantes em aparência às curvas do sistema binário do PM_{PP} = 95,40 kg/mol, porém as curvas Px para o PM_{PP} = 50,40 kg/mol apresentaram menos dependência com relação à composição.



Figura 6.22a. Projeção PT para o iPP ($PM_{PP} = 50,40 \text{ kg/mol}$) em nC₅ a diferentes percentagens em peso do iPP na mistura binária.



Figura 6.22b. Projeção da pressão contra a fração em peso do iPP ($PM_{PP} = 50,40 \text{ kg/mol}$) em misturas binárias de iPP + nC₅ a diferentes temperaturas.



Figura 6.23a. Projeção PT para o iPP ($PM_{PP} = 95,40 \text{ kg/mol}$) em nC₅ a diferentes percentagens em peso do iPP na mistura binária.



Figura 6.23b. Projeção da pressão contra a fração em peso do iPP ($PM_{PP} = 95,40 \text{ kg/mol}$) em misturas binárias de iPP + nC₅ a diferentes temperaturas.

a.3. Sistema binário iPP + CO₂

Para obter os parâmetros de interação binária do sistema iPP + CO_2 , foi necessário minimizar os desvios relativos entre as solubilidades experimentais e as calculadas pelos três modelos termodinâmicos (PC-SAFT, SL e PR) a cada temperatura. Os dados experimentais forma obtidos da literatura e algumas características deles são apresentados na Tabela 6.29, enquanto a Tabela 6.30 apresenta os parâmetros de interação (dependentes da temperatura) e os desvios relativos na pressão, de acordo com a equação (6.7). Segundo Sato e colaboradores (Sato et al., 1999), o polímero iPP apresentou as seguintes características em relação a sua massa molar: Mw / Mn = 4,23 e PM = 220,00 kg/mol.

Tabela 6.29. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário iPP + CO₂

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
iPP + CO ₂	5 9 5	433,15 453,15 473,15	7,40 - 17,53 5,42 - 17,38 6,20 - 15,40	Sato et al. (1999)

A correlação entre as solubilidades experimentais e a EDE PC-SAFT com a regra de mistura de um fluido foi satisfatória, embora que o PM do iPP apresentou polidispersão. Enquanto os outros modelos termodinâmicos (SL e PR) não tiveram boa performance em termos dos resultados obtidos nos desvios relativos na pressão.

Tabela 6.30. Parâmetros de interação binária e resultados em termos dos desvios relativos na pressão para a modelagem do sistema binário iPP + CO₂.

Sistema	Parâmetros e	Modelo Termodinâmico						
binário	globais	PC-SAFT	SL	PR				
	κ _{ij}	-0,0112 + 24,5402 / T	-0,0012 + 21,6536 / T	-0,0082 + 23,6141 / T				
$IPP + CO_2$	ΔP	1,43	3,71	4,95				

As solubilidades de CO₂ em iPP a três temperaturas (433,15, 453,15 e

473,15 K) são comparadas na Figura 6.24 junto com as obtidas pelos modelos termodinâmicos. As inclinações das isotermas calculadas para o CO_2 aumentam levemente com relação à pressão.



Figura 6.24. Influência da pressão nas solubilidades do sistema iPP + CO₂ a três temperaturas (433,15, 453,15 e 473,15 K).

a.4. Sistema ternário $iPP + nC_5 + CO_2$

As isopletas dos pontos de névoa para iPP (PM = 50,40 kg/mol em misturas de nC₅ + CO₂ para concentrações de iPP de 3,00 % e 9,70 % em peso) foram preditas e comparadas com os dados experimentais (cujas características principais se apresentam na Tabela 6.31).

Para a modelagem deste sistema ternário foi necessário usar os parâmetros de interação binária ($\kappa_{nC5-CO2}$, κ_{PP-nC5} e κ_{PP-CO2}) obtidos anteriormente quando foram estudados cada subsistema binário. Assim, a Tabela 6.32 reporta os desvios relativos percentuais obtidos na modelagem do sistema ternário iPP + nC₅ + CO₂ para 3,00 % e 9,70 % em peso de iPP para PM_{PP} = 50,40 kg/mol, onde a melhor descrição na modelagem destas isopletas foi obtida pela EDE PC-SAFT.

Sistema ternário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	5	405,00 - 450,00	5,57 - 12,16	
$iPP + nC_5 + CO_2$	4	420,00 - 450,00	11,15 - 15,20	
$(PM_{PP} = 50,40)$	4	420,00 - 450,00	13,93 - 17,99	
(3,00 % peso iPP)	5	405,00 - 440,00	22,04 - 27,36	Martin et al (1999)
	4	405,00 - 420,00	29,64 - 31,92	(1999)
$iPP + nC_5 + CO_2$	6	405,00 - 450,00	5,07 - 11,67	_
$(PM_{PP} = 50,40)$	5	410,00 - 450,00	15,64 - 21,37	
(9,70 % peso iPP)	4	410,00 - 440,00	21,37 - 25,33	<u>, </u>

Tabela 6.31. Dados do equilíbrio de fases na modelagem do sistema ternário iPP + nC_5 + CO_2

Tabela 6.32. Desvios relativos globais na pressão no ponto de névoa em sistemas ternários $iPP + nC_5 + CO_2$ a diferentes concentrações de iPP na mistura.

% peso iPP na	ΔΡ						
mistura ternária	PC-SAFT	SL	PR				
3,00	0,58	1,90	1,55				
9,70	0,80	1,71	1,94				

As isopletas para o iPP (PM = 50,40 kg/mol) em misturas de $nC_5 + CO_2$

para concentrações de 3,00 e 9,70 % em peso de iPP são mostradas nas Figuras 6.25a e 6.25b, respectivamente. Enquanto a concentração de CO₂ aumenta a uma determinada temperatura, as pressões no ponto de névoa também aumentam devido ao efeito anti-solvente do CO₂. As isopletas de pontos de névoa nas Figuras 6.25a e 6.25b são lineares com uma inclinação média de 1,35 até 1,40 MPa / K (definida entre 410,00 até 450,00 K). Já que não aconteceu nenhuma diminuição nas inclinações das isopletas nos pontos de névoa com o incremento na concentração do CO₂, não há nenhuma indicação de uma transição entre os comportamentos de fases de LCST a UCST para o sistema ternário iPP + nC₅ + CO₂ no intervalo de concentrações de CO₂ estudadas (até 42,00 % em peso). Segundo Martin e colaboradores (Martin et al., 1999) uma transição ao comportamento UCST poderia acontecer para o sistema iPP + nC₅ + CO₂ a elevadas concentrações de CO₂ (isto é, concentrações maiores a 42.00 % em peso de CO₂).



Figura 6.25a. Projeção da pressão contra a temperatura para o iPP (3,00 % em peso e PM = 50,40 kg/mol) em misturas de nC₅ + CO₂ a diferentes concentrações de CO₂.



Figura 6.25b. Projeção da pressão contra a temperatura para o iPP (9,70 % em peso e PM = 50,40 kg/mol) em misturas de nC₅ + CO₂ a diferentes concentrações de CO₂.

O efeito das concentrações de CO₂ e iPP pode ser examinado mais facilmente em um diagrama pressão vs concentração (Px) para o sistema iPP + $nC_5 + CO_2$ (Figura 6.26). Para concentrações de CO₂ menores que 30,00 % em peso, a pressão no ponto de névoa é função linear da concentração do solvente (CO₂) a uma determinada temperatura. Quando a concentração de CO₂ aumenta acima de 30,00 % em peso, as pressões no ponto de névoa também aumentam, mas este incremento é apenas leve. As isotermas Px para misturas com 3,00 % em peso de iPP aproximadamente, coincidem com as isotermas para as misturas com 9,70 % em peso de iPP. Isto está de acordo com o fato de que as isotermas Px para 3,00 % em peso de iPP em nC₅ puro estão dentro dos limites de 0,20 MPa das isotermas do sistema binário iPP + nC_5 (Martin et al., 1999). Isto poderia sugerir que a pressão no ponto de névoa para o $PM_{PP} = 50,40 \text{ kg/mol}$ é relativamente insensível à concentração do polímero para o intervalo das concentrações do polímero estudadas. Os dados fornecidos por Kiran e Xiong (Kiran e Xiong, 1998) para uma mistura de 30,00 % em peso de CO₂ + nC₅ contendo 3,00 % peso de iPP ($PM_{PP} = 216,00 \text{ kg/mol}$) estão de acordo com os dados modelados. Poderia-se concluir que o efeito da diferença na massa molar deveria ser insignificante quando comparado ao efeito da concentração do CO₂.



Figura 6.26.Diagrama pressão vs concentração do CO_2 para o sistema iPP + nC₅ + CO_2 .
b. Predição do equilíbrio multifásico do sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$.

Antes de fazer a predição do equilíbrio de fases do sistema ternário PS + cC_6 + CO_2 , previamente foram calculados os parâmetros de interação binária (três parâmetros de interação binária $\kappa_{cC6-CO2}$, κ_{PS-cC6} e κ_{PS-CO2} foram obtidos dos dados experimentais de equilíbrio de fases dos sub-sistemas binários respectivos). Os parâmetros de componente puro de cC_6 , CO_2 e PS para o modelo PC-SAFT foram apresentados nas Tabelas 6.2 e 6.6, respectivamente; os parâmetros de componente puro de cC_6 , CO_2 e PS para o modelo SL foram apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.7, respectivamente, e os parâmetros de componente puro para o PS da EDE PR foram apresentados na Tabela 6.8.

b.1. Sistema binário $cC_6 + CO_2$.

Para ajustar o parâmetro $\kappa_{cC6-CO2}$ foi necessário dispor de dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema binário $cC_6 + CO_2$ (Tabela 6.33) no intervalo de temperaturas de 344,26 até 533,15 K. O parâmetro de interação foi calculado como sendo dependente da temperatura para uma melhor descrição dos dados experimentais. Na Tabela 6.34, são reportados estes parâmetros de interação, bem como os desvios relativos na pressão e os desvios absolutos na fração molar na fase vapor, sendo ambos globais e percentuais. Nestes desvios encontra-se embutido aquele obtido na predição dos pontos críticos desta mistura binária. Dos resultados que se observam na Tabela 6.34, pode-se deduzir o bom desempenho da EDE PC-SAFT sobre as EDEs SL e PR na modelagem deste sistema binário.

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	8	473,15	1,34 - 12,97	
	8	483,15	1,57 - 12,26	
$\begin{array}{c} 13 \\ cC_6 + CO_2 \\ 12 \\ 6 \\ 10 \end{array}$	13	493,15	1,82 - 11,55	
	7	503,15	2,10 - 10,69	Krichevskii e Sorina (1960)
	12	513,15	2,43 - 9,22	
	6	523,15	2,83 - 8,41	
	10	533,15	3,17 - 6,99	
	20	344,26	0,50 - 10,96	Nagarajan e Robinson

Tabela 6.33. Dados do ELV do sistema binário $cC_6 + CO_2$

	Parâmetros e	Modelo Termodinâmico		
$CO_2(1) +$	globais	PC-SAFT	SL	PR
	κ_{ij}	0,1185 – 19,4502 / T	-0,1481 + 28,4303 / T	-0,0980 + 15,8623 / T
cC_6	ΔP	0,13	0,85	0,69
	Δy_1	0,18	0,80	0,74

Tabela 6.34. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão e fração molar na fase vapor na modelagem do ELV do sistema binário $cC_6 + CO_2$

Na Figura 6.27, apresenta-se em forma gráfica os cálculos de equilíbrio de fases do sistema binário $cC_6 + CO_2$ (apenas às temperaturas de 344,26, 473,15 e 523,15 K) obtidos usando os três modelos termodinâmicos em estudo. Nesta figura, também se pode perceber o ponto crítico predito com a EDE PC-SAFT. Os pontos críticos obtidos com as EDEs SL e PR não são apresentados nesta figura.



Figura 6.27. Isotermas do ELV para o sistema binário $CO_2 + cC_6$ a diferentes temperaturas.

b.2. Sistema binário $PS + cC_6$.

Para ajustar o parâmetro de interação κ_{PS-cC6} foi necessário dispor de um conjunto de pressões no ponto de névoa, os quais foram obtidos da literatura (Bungert et al., 1997a; Wohlfarth (2004) para o sistema binário PS + cC₆. Nos dados experimentais de Bungert e colaboradores (Bungert et al., 1997a) a concentração do PS foi mantida constante (fração em peso de 0,1140) à temperatura de 530,95 K e no caso dos dados experimentais de Wohlfarth (2004), as frações em peso do PS na mistura binária foram de 0,0600 e 0,1070. Com relação à caracterização de PS, as polidispersões apresentadas pelos pesquisadores foram: Mw / Mn = 1,09 (Bungert et al., 1997a), Mw / Mn = 1,10 (Wohlfarth, 2004). Outras características deste sistema binário se podem observar na Tabela 6.35.

Tabela 6.35. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário $PS + cC_6$

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	7	530,95	4,00 - 7,40	Bungert et al., (1997a)
$PS + cC_6$	9	496,09 - 516,10	2,40 - 5,10	Wahlfarth (2004)
	8	496,35 - 530,95	2,06 - 7,40	womaitii (2004)

Na Tabela 6.36, apresentam-se os resultados obtidos na modelagem dos pontos de névoa para o sistema binário $PS + cC_6$. Nessa tabela se podem observar os parâmetros de interação binária e os desvios relativos percentuais na pressão no ponto de névoa. Os dados experimentais foram obtidos usando o PS quase monodisperso (Mw / Mn \approx 1,00), então é de esperar que os desvios obtidos na modelagem destes dados experimentais sejam baixos, como é apresentado nesta Tabela para os modelos termodinâmicos da PC-SAFT e SL, enquanto a EDE PR obteve desvios maiores com relação aos anteriores modelos.

Tabela 6.36. Parâmetros de interação binária e resultados em termos dos desvios na pressão de névoa na modelagem do sistema binário PS + cC₆.

Sistema	Parâmetros e	Ν	Aodelo Termodinâmic	0
binário	globais	PC-SAFT	SL	PR
$\mathbf{D}\mathbf{C} + \mathbf{c}\mathbf{C}$	κ_{ij}	0,0386 – 15,1545 / T	-0,0326 + 25,1232 / T	-0,0123 + 18,2056 / T
$PS + cC_6$	ΔP	0,93	1,96	2,85

A Figura 6.28 mostra a curva dos pontos de névoa, calculadas para o sistema binário PS + cC_6 a 530,95 K (em função da pressão contra a percentagem em peso do PS na mistura) comparados com os dados experimentais (Bungert et al., 1997a). A descrição parece razoável para a curva obtida com o modelo PC-SAFT.



Figura 6.28. Curva dos pontos de névoa do sistema binário PS + cC_6 (T = 530,95 K).

A Figura 6.29 apresenta uma projeção PT do sistema binário $PS + cC_6$ para diferentes percentagens em peso de PS na mistura (10,70 e 11,40 % em peso). Da Tabela 6.36 e das Figuras 6.28 e 6.29, pode-se deduzir que o modelo PC-SAFT teve melhor performance na modelagem deste sistema binário às condições mencionadas na Tabela 6.35.

Para ajustar o parâmetro que leva em conta as interações entre as moléculas de PS e CO₂ (κ_{PS-CO2}) foi necessário contar com dados experimentais de equilíbrio de fases deste sistema binário. Estes dados experimentais foram obtidos de duas referências bibliográficas e cujas características principais são apresentadas na Tabela 6.37.



Figura 6.29. Curvas dos pontos de névoa em função da temperatura a duas concentrações do PS no sistema binário $PS + cC_6$.

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	12	373,15	2,07 - 20,07	Sato et al. (1996):
	11	423,15	2,16 - 16,14	Suio et ul. (1990),
	12	473,15	2,17 - 20,15	Sato et al. (2001)
$PS + CO_2$	7	338,22	3,71 - 24,52	
	8	362,50	4,30 - 24,65	Hilic et al. (2001)
	11	383,22	6,55 - 42,81	11111e et al. (2001)
	5	402,51	5,14 - 44,41	

Tabela 6.37. Características do equilíbrio de fases na modelagem do sistema binário PS + CO₂

Pela diversificação das temperaturas nos dados experimentais (Tabela 6.37), foi conveniente trabalhar a dependência do parâmetro de interação binária para o sistema $PS + CO_2$ com a temperatura. Assim, a modelagem das solubilidades de CO_2 em PS foi feita em um intervalo de temperaturas de 338,22 até 473,15 K. A Tabela 6.38 apresenta os parâmetros de interação binária (dependentes da temperatura), assim como também os desvios relativos percentuais na pressão de solubilidade de CO_2 em PS. Enquanto à caracterização de PS, Sato e colaboradores (Sato et al., 1996) reportaram Mw / Mn = 2,66,

enquanto Hilic e colaboradores (Hilic et al., 2001) reportaram Mw / Mn = 2,70. Sabe-se que para um polímero monodisperso, sua massa molar permanece quase constante (isto é, quando Mw / Mn tende a 1,00), sendo esta a provável razão de que os desvios obtidos na pressão sejam relativamente grandes, ainda para a EDE PC-SAFT.

Tabela 6.38. Parâmetros de interação binária e resultados em termos dos desvios na pressão de névoa na modelagem do sistema binário PS + CO₂.

Sistema	Parâmetros e	Modelo Termodinâmico			
binário	globais	PC-SAFT	SL	PR	
	κ _{ij}	0,0141 + 14,4521 / T	0,0251 – 8,7605 / T	0,0331 + 6,4452 / T	
$PS + CO_2$	ΔP	1,13	2,94	2,56	

As Figuras 6.30 e 6.31 apresentam as projeções da pressão contra a

fração em peso do PS na mistura, as quais são comparadas com os dados experimentais obtidos de Sato e colaboradores (Sato et al., 1996, 2001) e Hilic e colaboradores (Hilic et al., 2001), respectivamente. Em ambas figuras se pode observar a dependência inversa quase linear da fração em peso com a pressão.



Figura 6.30. Resultados das solubilidades de CO₂ em PS comparados com os dados experimentais (Sato et al., 1996, 2001)



Figura 6.31. Resultados das solubilidades de CO₂ em PS comparados com os dados experimentais (Hilic et al., 2001)

As Figuras 6.32 e 6.33 apresentam os cálculos obtidos da solubilidade de CO_2 em PS (g CO_2 / kg PS) a três temperaturas (373,15, 423,15 e 473,15 K) e a quatro temperaturas (338,22, 362,50, 383,22, e 402,51 K) as quais são comparadas com os dados experimentais (Sato et al., 1996, 2001; Hilic et al., 2001). Note-se a relação quase linear entre as solubilidades do CO_2 em PS e a pressão do sistema.

b4. Sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$.

O equilíbrio de fases do sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$ é predito usando três EDEs (PC-SAFT, SL e PR) a diferentes condições de pressão e temperatura. Os dados experimentais usados para a comparação com os resultados calculados foram obtidos da literatura e algumas características deles são apresentadas na Tabela 6.39. Os parâmetros de interação binária usados foram os mesmos que foram obtidos nas modelagens dos respectivos sistemas binários. As propriedades do PS foram fornecidas por Bungert e colaboradores (Bungert et al., 1997a). O PS é monodisperso (Mw / Mn = 1,09) de PM = 100,00 kg/mol.



Figura 6.32. Resultados das relações das solubilidades do CO₂ em PS a diferentes temperaturas (Sato et al., 2001)



Figura 6.33. Resultados das relações das solubilidades do CO₂ em PS a diferentes temperaturas (Hilic et al., 2001)

NP	% peso de CO ₂	T (K)	P (MPa)	Referência
8	0.00	496,35 - 530,95	2,06 - 7,40	
6	5.00	471,80 - 501,91	4,26 - 9,05	Browarzik e Kowalewski (1999)
5	13.90	418,75 - 467,75	6,65 - 15,02	
3	16.50	423,75 - 442,65	11,77 - 14,95	$D_{1} = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$
10	21.25	326,34 - 389,51	5,17 - 14,03	Bungert et al. (1997a)
6	22.36	321,15 - 384,45	8,46 - 15,87	

Tabela 6.39. Dados experimentais do comportamento de fases a altas pressões do sistema

ternário $PS + cC_6 + CO_2$.

Os resultados da modelagem do sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$ são apresentados em função dos desvios relativos globais das pressões de névoa. Estes desvios foram obtidos conhecendo as pressões no ponto de névoa calculadas os quais foram comparados com as pressões dos dados experimentais, de acordo com a equação (6.7). A Tabela 6.40 apresenta estes desvios para os três modelos termodinâmicos estudados. Observa-se que as percentagens dos desvios que apresentaram os modelos SL e PR (6,75 e 6,70 %) forma maiores que as obtidas com o modelo PC-SAFT (2,08 %), embora o PS seja monodisperso. Provavelmente, o cálculo dos parâmetros de interação binária feita com os modelos SL e PR no sistema binário PS + CO₂ (Mw / Mn = 2,66) tiveram influência quando estes parâmetros foram usados na predição do equilíbrio multifásico do sistema ternário.

Tabela 6.40. Desvios globais na pressão no ponto de névoa em sistemas ternários $PS + cC_6 +$

Sistema ternário —	ΔP				
	PC-SAFT	SL	PR		
$PS + nC_6 + CO_2$	2,08	6,75	6,70		

No diagrama PT (Figura 6.34a) para o sistema ternário PS + cC_6 + CO_2 (0,00 % em peso CO₂) o máximo da fronteira de fases entre a região líquida (Fluida) e a região de duas fases líquida + líquida (LL) é representada por uma linha reta. A baixas pressões, o solvente tende a se evaporar formando uma fase vapor. Esta linha é quase idêntica com a curva da pressão de vapor do solvente puro (cC_6) ou curva de saturação. Quando o CO₂ é adicionado ao sistema, a curva LCST muda dramaticamente a baixas temperaturas. Ao mesmo tempo, altas pressões são necessárias para manter o gás na solução.

Este comportamento torna-se mais evidente quando se observa a predição feita com a EDE PC-SAFT deste sistema ternário a 10,10 MPa e 443,15 K (Figura 6.34b). Em uma mistura de PS + CO₂, apenas 4.00 % em peso de CO₂ é dissolvida em PS (Sato et al., 1996). Quando a quantidade de cC₆ aumenta, mais quantidade de gás é dissolvida no sistema até que finalmente aparece uma região de ELLV. Isto é estabelecido pelo equilíbrio binário líquido + líquido e líquido + vapor de cC₆ + CO₂ do sistema ternário. Nota-se também que as linhas de amarração na região LL são quase paralelas.



Figure 6.34a. Diagrama da pressão no ponto de névoa contra a temperatura na modelagem do sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$ a diferentes concentrações de CO_2 .



Figura 6.34b. Diagrama ternário para o sistema $PS + cC_6 + CO_2$ a 10,10 MPa e 443,15 K.

c. Predição do equilíbrio multifásico do sistema ternário D,L-PLA + DME + CO₂.

Para a predição do equilíbrio de fases do sistema ternário D,L-PLA + DME + CO_2 foi necessário calcular os valores dos parâmetros de interação ($\kappa_{DME-CO2}$, $\kappa_{PLA-DME}$ e $\kappa_{PLA-CO2}$) a partir dos dados experimentais de cada subsistema binário. Previamente ao cálculo destes parâmetros de interação, foram calculados os valores dos parâmetros de componente puro para cada modelo termodinâmico (usando dados de pressão de vapor e de volume de líquido saturado para os componentes de baixa massa molar e dados PVT na fase líquida para o polímero) os quais foram apresentados na parte inicial deste capítulo. Assim, os parâmetros de componente puro de DME, CO_2 e D,L-PLA para o modelo PC-SAFT se apresentam nas Tabelas 6.2 e 6.6; para o modelo SL, estes parâmetros são apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.7, enquanto os parâmetros de componente puro para o modelo PR do polímero D,L-PLA são apresentados na Tabela 6.8.

c.1. Sistema binário DME + CO₂

A modelagem do ELV do sistema binário DME + CO_2 foi feita usando um programa computacional que usa o método de ponto de bolha onde a pressão e a composição da fase vapor foram obtidas e comparadas com os dados experimentais fornecidos pela literatura (Tabela 6.41). Este programa computacional também foi modificado para predizer os pontos críticos desta mistura binária.

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
DME + CO ₂ —	6	298,15	0,60 - 4,98	
	10	308,65	0,79 - 5,73	Laursen et al., 2002
	11	320,15	1,03 - 7,32	
	15	288,20	0,42 - 4,12	
	22	308,65	0,78 - 6,33	Jónasson et al., 1995
	18	320,12	1,04 - 6,79	

Tabela 6.41. Dados experimentais do ELV do sistema binário DME + CO₂

A Tabela 6.42 mostra os valores dos parâmetros de interação binária obtidos pelo ajuste dos modelos termodinâmicos em estudo aos dados experimentais em um intervalo de temperaturas de 298,15 até 320,12 K para o sistema binário DME + CO_2 . A Tabela 6.42 apresenta os valores dos desvios globais percentuais entre os valores experimentais e calculados pelos três modelos termodinâmicos na predição do equilíbrio de fases binário para a pressão (desvio relativo, equação 6.7) e para a fração molar na fase vapor (desvio absoluto, equação 6.8).

	Parâmetros e	Modelo Termodinâmico		
$CO_2(1) +$	globais	PC-SAFT	SL	PR
DME	κ_{ij}	0,0125 – 11,1563 / T	-0,0421 + 25,3621 / T	-0,0805 + 10,0481 / T
	ΔP	0,69	1,86	2,50
	Δy_1	0,81	3,08	2,66

Tabela 6.42. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão e fração molar na fase vapor na modelagem do ELV do sistema binário DME + CO₂

A Figura 6.35 mostra a comparação dos valores experimentais do sistema binário DME + CO₂ com valores calculados pelos modelos termodinâmicos que usam a regra de mistura clássica com os parâmetros de interação binária ajustados aos valores experimentais. As curvas calculadas para a fase vapor indicam, para o modelo PC-SAFT, uma boa reprodução qualitativa, ou seja, os valores calculados se apresentaram com a mesma ordem de grandeza dos pontos experimentais. Enquanto as curvas obtidas com os outros modelos (SL e PR) apresentam um leve desvio quando comparados de forma qualitativa com os dados experimentais na fase vapor.



Figura 6.35. Isotermas do ELV para o sistema binário CO₂ + DME a diferentes temperaturas.

De forma quantitativa, estas diferenças podem ser observadas na Tabela 6.42 para os desvios relativos percentuais na pressão e nos desvios absolutos percentuais na composição na fase vapor para cada EDE. Nesta figura também podem ser observados os pontos críticos preditos, obtidos com o modelo termodinâmico PC-SAFT.

c.2. Sistema binário D,L-PLA + DME.

Os pontos de névoa da D,L-PLA em DME foram modelados como função da pressão, temperatura, e concentração do polímero. Os dados experimentais em uma faixa de temperaturas de 327,15 até 373,35 K deste sistema binário se mostram na Tabela 6.43.

Os resultados obtidos na modelagem do sistema binário D,L-PLA (PM = 30,00 kg/mol) + DME são apresentados na Tabela 6.44. Foram obtidos parâmetros de interação binária, dependentes da temperatura, para a faixa de temperaturas dos dados experimentais fornecidos por Kuk e colaboradores (Kuk et al., 2001). Os resultados numéricos foram obtidos em função dos desvios relativos percentuais nas pressões de ponto de névoa (equação 6.7) os quais se apresentam na Tabela 6.44. A EDE PC-SAFT teve o melhor desempenho na correlação dos dados experimentais com um desvio menor que 0,80 % na pressão, enquanto a modelagem feita com a EDE PR não foi muito satisfatória como também aconteceu com a EDE SL.

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	6	333,25 - 372,45	1,65 - 11,75	
	6	358,55 - 373,35	2,19 - 13,45	
D,L-PLA + DME	5	328,65 - 372,95	2,47 - 13,73	Kuk et al. (2001)
	6	327,15 - 373,25	1,70 - 13,83	
	6	329,25 - 372,45	1,70 - 13,23	

Tabela 6.43. Características principais do sistema binário D,L-PLA + DME.

PR

0,0522 - 12,8421 / T

4,46

SL

0,0186 + 4,3615 / T

2,63

	equilíbrio d	le fases do sistem	na binário D,L-PLA + DME	
Sistema	Parâmetros e		Modelo Termodinâmico	
binário	alohaia —		CI.	מת

PC-SAFT

0,0103 + 11,2332 / T

0,75

1 abela 6.44.	Parametros o	de interação	binaria e	desvios na	a pressao	de nevoa	na model	agem do
	equilí	brio de fases	do sister	na binário	d,l-PLA	+ DME		

A Figura 6.36 mostra as isopletas de pressão contra a temperatura nos pontos de névoa da DL-PLA (PM = 30.00 kg/mol) em DME a várias concentrações do polímero (até quase uma percentagem de 15,00 em peso) obtidas com os três modelos termodinâmicos. Nesta figura também é mostrada a curva de saturação do DME, a qual foi obtida do DIPPR (1.2.0). Acima das isopletas dos pontos de névoa existe apenas uma fase única, enquanto sob estas isopletas existe uma região bifásica em equilíbrio (ELL). Este sistema se caracteriza por exibir características de um comportamento de fases correspondente à temperatura inferior crítica de solução (LCST) (Figura 3.17b). Percebe-se que o DME é um bom solvente para dissolver polímeros polares devido a seu momento dipolar ($\mu = 1,301$ D, DIPPR, 1.2.0), daí espera-se que seja capaz de dissolver à DL-PLA (polar). Isto é corroborado quando as temperaturas das isopletas do equilíbrio de fases (para pressões inferiores a 14,00 MPa) são inferiores à temperatura crítica do DME. Também desta figura se pode perceber que as curvas dos pontos de névoa (isopletas) têm inclinações semelhantes para todas as concentrações do polímero na mistura. As isopletas cruzam a curva de saturação do DME em um ponto inferior crítico final (LCEP), no qual acontece a última transição de fases entre o fluido e a região de duas fases (LL) (P = 1,20 MPa e T = 330,00 K).

A Figura 6.37 mostra as isotermas das pressões contra as concentrações do polímero para o sistema binário D_L -PLA (PM = 30,00 kg/mol) + DME. A pressão necessária para manter a solução polimérica em uma única fase aumenta em forma proporcional com a temperatura. Observa-se também nesta figura que, em cada isoterma, a pressão máxima do ponto de névoa é observada quase a concentrações constantes do polímero na solução (5,00 % em peso de DL-PLA). Depois desta concentração, a pressão vai se tornar quase constante dependendo pouco da influência da concentração do polímero na solução.

PLA + DME

globais

κ_{ij}

 ΔP



Figura 6.36. Isopletas dos pontos de névoa de D,L-PLA em DME. Projeção da temperatura com a pressão a diferentes percentagens em peso do polímero ($PM_{PLA} = 30,00 \text{ kg/mol}$)



Figura 6.37. Isotermas dos pontos de névoa do sistema binário DME (2) + _{D,L}-PLA (1). Projeção da percentagem em peso do polímero com a pressão (PM_{PLA} = 30,00 kg/mol) a diferentes temperaturas

c.3. Sistema binário D,L-PLA + CO_2

A solubilidade da D_{L} -PLA em CO₂ foi modelada baseada nos dados da literatura, fornecidos por Tom e Debenedetti (1991) e Conway e colaboradores (Conway et al., 2001). Algumas características dos dados experimentais na modelagem do equilíbrio de fases do sistema binário D_{L} -PLA + CO₂ são apresentadas na Tabela 6.45. Usou-se duas relações Mw/Mn para o polímero D_{L} -PLA (1,39 e 1,59) das quais se pode assumir que a D_{L} -PLA sob estas condições é um polímero monodisperso.

Tabela 6.45. Características principais do sistema binário D,L-PLA + CO₂.

Sistema binário	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	3	318,15	20,00 - 30,00	
	3	328,15	20,00 - 30,00	Tom e Debenedetti (1991)
D,L-PLA + CO_2	3	338,15	20,00 - 30,00	
	5	317,55 - 363,75	131,20 - 136,00	Convey at al. (2001)
	5	305,85 - 365,85	138,90 - 142,90	Conway et al. (2001)

A Tabela 6.46 apresenta os resultados obtidos na modelagem do sistema binário $_{D,L}$ -PLA + CO₂ em termos dos parâmetros de interação binária (dependentes da temperatura) e dos desvios relativos percentuais na pressão no ponto de névoa. Mais uma vez, o modelo termodinâmico PC-SAFT teve um melhor desempenho na modelagem deste sistema binário, sendo mais eficiente (0,86 % de desvio na pressão) que as outras EDEs (2,83 e 4,72 % de desvio na pressão para as EDEs SL e PR, respectivamente).

Tabela 6.46. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão de névoa na modelagem do equilíbrio de fases do sistema binário D_L-PLA + CO₂

Sistema	Parâmetros e	Ν	Iodelo Termodinâmic	0
binário	globais	PC-SAFT	SL	PR
	κ_{ij}	0,0615 – 17,5845 / T	0,0315 - 6,1233 / T	-0,0223 + 9,5432 / T
$PLA + CO_2$	ΔP	0,86	2,83	4,72

A solubilidade da D,L-PLA em CO₂ foi modelada a pressões de 20,00 até 30,00 MPa e temperaturas de 318,15 até 338,15 K (Tabela 6.45). Os resultados da modelagem sob estas condições se apresentam na Figura 6.38. Desta figura se pode perceber que a solubilidade da D,L-PLA em CO₂ aumenta quando a pressão e a temperatura aumentam. À temperatura de 338,15 K, a relação entre a solubilidade da D,L-PLA em CO₂ com a pressão é linear, enquanto a temperaturas mais baixas, a relação é linear até pressões de 25,00 MPa com inclinações quase horizontais para logo mudar as inclinações de forma mais pronunciadas para favorecer a solubilidade da D,L-PLA em CO₂ a pressões maiores a 25,00 MPa.



Figura 6.38. Dependência das percentagens em peso de D_L-PLA com as pressões no ponto de névoa na modelagem do sistema binário D_L-PLA + CO₂.

A Figura 6.39 mostra o impacto da relação Mw/Mn no comportamento de fases do sistema D,L-PLA + CO₂. Os pontos de névoa exibem uma leve inclinação positiva. De forma semelhante à Figura 6.36, este sistema binário também apresenta um comportamento de fases do tipo LCST, mas com algumas diferenças que é importante anotar. Por exemplo, precisa-se de altas pressões (maior que 100,00 MPa) para que o CO₂ seja capaz de dissolver à D,L-PLA. Assim, a região de transição final entre a fase fluida e a fase LL (ocorrência apresentada na Figura 6.36) na interseção das isopletas com a curva de saturação do CO_2 não vai ser possível para este sistema binário devido principalmente ao momento quadripolar do CO_2 ($\mu = 0,00$ D) em contraste ao momento dipolar da DME ($\mu = 1,30$ D, DIPPR). O CO_2 a relativas baixas pressões e temperaturas, é incapaz de dissolver à DL-PLA.



Figura 6.39. Dependência das temperaturas com as pressões no ponto de névoa na modelagem do sistema binário D,L-PLA + CO₂.

c.4. Sistema ternário D_{L} -PLA + DME + CO₂

Os dados experimentais dos pontos de névoa comparados com os obtidos na predição do comportamento de fases em sistemas contendo $D_{,L}$ -PLA em misturas de DME + CO₂ são apresentados na Tabela 6.47.

A Tabela 6.48 e as Figuras 6.40, 6.41 e 6.42 mostram as curvas dos pontos de névoa da D,L-PLA (PM = 30,00 kg/mol) em misturas de DME e CO_2 a várias composições de CO_2 até 73,00 % em peso (na base livre de polímero). A concentração do polímero na solução é fixa a mais ou menos 4,76 % em peso do total, para eliminar o efeito da concentração do polímero nos pontos de névoa.

Sistema ternário NP		T (K)	P (MPa)	Referência
	6	328,65 - 372,95	2,47 - 13,73	
	8	303,45 - 373,35	2,52 - 20,65	
$PLA + DME + CO_2$	8	303,05 - 372,95	8,55 - 25,95	
	8	303,25 - 372,95	18,70 - 34,28	Kuk et al. (2001)
(DM - 20.00)	8	304,55 - 372,75	27,12 - 41,40	
$(PM_{PLA} = 30,00)$	8	304,05 - 373,15	33,90 - 47,75	
	8	303,65 - 373,25	45,95 - 60,25	
	8	304,15 - 373,35	56,25 - 72,45	

Tabela 6.47. Dados experimentais usados no estudo do comportamento de fases de sistemas ternários contendo D_L-PLA em misturas de DME + CO₂

Tabela 6.48. Desvios na pressão de névoa na predição do equilíbrio de fases a altas pressões do sistema ternário DL-PLA + DME + CO₂

Sistema	ternui io		\mathbf{CO}_{2}	

Sistema temária	Desvios	Мс	odelo Termodinâm	ico
Sistema temano	globais	PC-SAFT	SL	PR
$PLA + DME + CO_2$	ΔP	0,80	2,87	3,99

As curvas das pressões no ponto de névoa exibem as características de uma curva LCST (Figura 3.17b) para todas as composições de CO₂. Quando aumentam as concentrações de CO₂ no solvente (DME), as curvas dos pontos de névoa são deslocadas a altas pressões, o que provoca um encolhimento das regiões de uma fase de miscibilidade polímero + solvente (Figura 6.40). A adição de CO₂ ao DME pode causar uma diminuição da força de dissolução da mistura dos solventes. Isto pode ser atribuído à diminuição da polaridade do solvente pelo incremento da composição do CO₂ no solvente. A Figura 6.41 mostra o efeito das composições do CO₂ na mistura dos solventes (CO₂ + DME) sobre as pressões dos pontos de névoa a diferentes temperaturas. As pressões dos pontos de névoa aumentam bruscamente com o aumento da concentração de CO₂ na mistura de solventes. A Figura 6.42 mostra o efeito da adição de CO₂ a uma mistura binária de D_L-PLA + DME mantendo constante o PM do polímero. Uma mistura ternária formada por D_L-PLA, CO₂ e DME apresenta pressões de pontos de névoa maiores que a mistura binária de D_L-PLA e DME



LL limitada entre a curva de pontos de névoa e a curva de saturação do DME.

Figura 6.40. Isopletas PT dos pontos de névoa da $_{D,L}$ -PLA (PM = 30,00 kg/mol) em uma mistura de solventes CO₂ + DME a diferentes composições de CO₂ (na base livre de

polímero)



Figura 6.41. Efeito da composição de CO_2 em uma mistura de solventes (DME + CO_2) sobre as pressões no ponto de névoa da DL-PLA (PM = 30,00 kg/mol) a várias temperaturas.



Figura 6.42. Efeito da adição de CO₂ em uma mistura binária de D,L-PLA + DME a diferentes temperaturas.

6.4. MODELAGEM DO ELV E ELL DE COPOLÍMEROS COMUNS E BIODEGRADÁVEIS + SOLVENTES A BAIXAS E ALTAS PRESSÕES.

O modelo termodinâmico PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2000 e 2001) usado na modelagem de componentes regulares e polímeros (homopolímeros) foi modificado para copolímeros usando os detalhes dados por Gross e colaboradores (Gross et al., 2003) e baseados nos estudos de Shukla e Chapman (1997) e de Banaszak e colaboradores (Banaszak et al., 1996) para o modelo SAFT. Um copolímero não associado (índice i) requer parâmetros de componente puro de todos os tipos de segmentos do qual ele está formado. Na simbologia da PC-SAFT, seria assim: o diâmetro de segmento $\sigma_{i\alpha,i\beta}$, o número de segmentos $m_{i\alpha}$, e o parâmetro de energia $\varepsilon_{i\alpha}/k$ (o índice α indica o tipo de segmento que forma o copolímero). Devido a que os copolímeros estão formados por diferentes tipos de segmentos, é necessário estabelecer novas regras de mistura para o copolímero (equações 4.56 e 4.57). Nessas equações, $\kappa_{i\alpha,i\beta}$ é um parâmetro que corrige as interações entre os diferentes tipos de segmentos (equação 4.48). Por exemplo, na modelagem de uma mistura composta de poli(etileno-co-propileno) e nC₅, é preciso conhecer o seguinte:

- a) Os parâmetros de componente puro do nC_5 (item 6.1.1).
- b) Com os parâmetros de componente puro do polietileno e do polipropileno (item 6.1.2.) e conhecendo a proporção em peso de cada um deles e dados PVT deste copolímero, pode-se obter o parâmetro de interação que leva em conta as interações entre os segmentos de etileno e propileno.
- c) Usando os dados de equilíbrio (ELV ou ELL) fornecidos pela literatura do sistema binário nC_5 + poli(etileno-co-propileno) pode-se fazer a modelagem deste sistema binário e obter os parâmetros de interação que descrevem as interações polímero + solvente (polietileno + nC_5 e polipropileno + nC_5).

A seguir se apresentam os sistemas binários envolvendo solventes e copolímeros com os quais foi feita a modelagem do equilíbrio de fases líquido + vapor e líquido + líquido.

Solvente	Copolímero (*)	Referência			
acetona	PSBR5, PSBR23, PSBR45				
1-butanol	PVAE9, PVAVC12				
clorofórmio	PVAE9, PVAE25, PVAE50, PVAE70				
	PSBR5, PSBR23, PSBR45	Gupta e Prausnitz (1995)			
ciclohexano	PVAE25, PVAE50, PVAE70	1			
tolueno	PSBR5, PSBR23				
n-hexano	PSBR23, PSBR45				
n-pentano	PSBR23, PSBR45				
ciclohexano	PSBR41	Wohlfarth (1997)			
benzeno	PSBR4.1	Kang et al. (2002)			
tolueno	PSBR41	Wohlfarth (1997)			

Tabela 6.49. Sistemas binários solvente + copolímero usados na modelagem do ELV.

(*) O número representa a percentagem em peso do primeiro polímero

Apresenta-se nas Tabelas 6.50a, 6.50b e 6.50c os parâmetros auxiliares da EDE PC-SAFT das interações segmento + segmento dos copolímeros PVAE, PSBR e PVAVC a diferentes percentagens em peso de um dos segmentos do copolímero.

PM	% peso ACV	κ _{iα,jβ}	z_{β}	$B_{\alpha\alpha}$	$B_{\alpha\beta}$	$\mathbf{B}_{\beta\beta}$	ΔΡ	Δv
100,00	9,00	0,0896	0,0802	0,8392	0,1608	0,0000	1,59	2,45
88,00	25,00	0,1032	0,2271	0,5423	0,4577	0,0000	1,68	2,62
250,00	50,00	0,1236	0,4686	0,0487	0,9513	0,0000	2,42	2,42
280,00	70,00	0,1355	0,6729	0,0000	0,4633	0,5367	2,10	2,11

Tabela 6.50a. Parâmetros de interação do copolímero PVAE (α : ACV, β : =C₂) a diferentes percentagens em peso de ACV.

Tabela 6.50b. Parâmetros de interação do copolímero PSBR (α : EST, β : =C₄=) a diferentes percentagens em peso de EST.

PM	% peso EST	$\kappa_{i\alpha,j\beta}$	z_{β}	$B_{\alpha\alpha}$	$B_{\alpha\beta}$	$\mathbf{B}_{\beta\beta}$	ΔΡ	Δv
100,00	4,10	-0,0101	0,0280	0,9462	0,0538	0,0000	1,25	2,75
100,00	5,00	-0,0108	0,0281	0,9438	0,0563	0,0000	0,96	2,42
720,00	23,00	0,0101	0,1409	0,7161	0,2839	0,0000	0,85	3,13
600,00	45,00	0,0123	0,3100	0,3707	0,6293	0,0000	1,13	2,15

Tabela 6.50c. Parâmetros de interação do copolímero PVAVC (α : VA, β : VC) a diferentes percentagens em peso de VA.

PM	% peso VA	$\kappa_{i\alpha,j\beta}$	z_{β}	$B_{\alpha\alpha}$	$B_{\alpha\beta}$	$\mathbf{B}_{\beta\beta}$	ΔΡ	Δv
30,00	12,00	0,0133	0,2536	0,3856	0,6144	0,0000	1,96	2,85

Os dados experimentais PVT dos copolímeros PVAE, PSBR e PVAVC a diferentes percentagens em peso de ACV, EST e VA foram obtidos da literatura (Rodgers, 1993; Zoller e Walsh, 1998). Os desvios na pressão e no volume foram calculados de acordo com as equações (6.5) e (6.6), respectivamente.

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos na modelagem dos sistemas binários PSBR + acetona, PVAE + 1-butanol, PVAVC + 1-butanol, PVAE + clorofórmio, PSBR + ciclohexano, PVAE + ciclohexano, PSBR + benzeno, PSBR + tolueno, PSBR + n-hexano e PSBR + n-pentano usando os modelos termodinâmicos PC-SAFT e PR (os parâmetros de interação foram calculados independentes da temperatura) e dos sistemas binários envolvendo polímeros e copolímeros biodegradáveis (PBS, PBSA e PLAG) com CO₂ e DME obtidos usando os modelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR (os parâmetros de interação foram calculados dependentes da temperatura). Os dados experimentais foram obtidos da literatura (Gupta e Prausnitz, 1995; Sato et al., 2000a e 2000b; Kuk et al., 2001) e os desvios na pressão foram calculados de acordo ao critério usado na equação (6.7). Na modelagem das solubilidades foi assumido que o copolímero é monodisperso (Índice de polidispersão = 1,00) e que ele não é dissolvido na fase vapor.

6.4.1. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + acetona.

A modelagem do sistema binário formado por acetona e PSBR (a diferentes percentagens em peso de PS no copolímero) foi feita a duas temperaturas 323,15 e 333,15 K. Na Tabela 6.51 apresentam-se os parâmetros de interação e os desvios na pressão. Percebe-se a grande diferença dos desvios na pressão entre os dois modelos termodinâmicos.

			PC S	VET	DE)
Sistema binário	T / K	acetona +	<u>ΓC-57</u> κ _{ij}	ΔΡ	κ _{ij}	ΔΡ
acetona + PSBR5	323,15	PS PB	0.0125 -0,0054	2,72	-0.0152 0,0045	11,79
acetona + PSBR23	323,15	PS PB	0.0142 0,0015	0,83	-0.0085 0,0081	8,57
	333,15	PS PB	0.0102 -0,0021	1,22	-0.0113 0,0041	8,67
acetona + PSBR/5	323,15	PS PB	0.0151 0,0103	1,12	0.0045 0,0102	8,29
	333,15	PS PB	0.0121 0.0006	1,01	0.0102 0.0102	8,51

Tabela 6.51. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário acetona + PSBR

Nas Figuras 6.43, 6.44 e 6.45, mostram-se os resultados das modelagens deste sistema binário para percentagens de 5,00, 23,00 e 45,00 em peso de PB no copolímero, respectivamente. Nestas figuras, nota-se a boa performance da EDE PC-SAFT com relação à EDE PR na modelagem dos sistemas binários formados pelos copolímeros PSBR5, PSBR23 e PSBR45 em equilíbrio com acetona.



Figura 6.43. Isotermas no ELV para o sistema PSBR5 (2) + acetona (1)



Figura 6.44. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + acetona (1)



Figura 6.45. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + acetona (1)

6.4.2. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PVAE + 1-butanol e PVAVC + 1-butanol.

A modelagem dos sistemas binários PVAE + 1-butanol e PVAVC + 1-butanol foi feita a uma temperatura (353,15 K) usando os modelos termodinâmicos PC-SAFT e PR. Os parâmetros de interação binária e os desvios em termos da pressão são apresentados na Tabela 6.52. Os desvios obtidos com a EDE PC-SAFT são relativamente altos em comparação aos obtidos na modelagem de outros sistemas copolímero + solvente, enquanto os desvios na pressão obtidos pela EDE PR são muito grandes quando comparados aos obtidos pela EDE PC-SAFT. Provavelmente, estes grandes desvios são originados pelas interferências das ligações do grupo OH que estão presentes nas interações entre as moléculas do 1-butanol.

Tabela 6.52. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário 1-butanol + PVAE e 1-butanol + PVAVC

Sistema binário	T / K	1-butanol +	PC-SAFT		PR	
			κ _{ij}	ΔP	κ_{ij}	ΔP
1-butanol + PVAE9	353,15	PVAc	0,0236	7,15	-0,0125	19,13
		HPDE	0,0189		0,0102	
1-butanol + PVAVC12	353,15	PVAc	-0,0123	6,10	0,0087	13,66
		PVC	-0,0089		0,0107	

A Figura 6.46 apresenta os resultados da modelagem do comportamento de fases deste sistema binário. Ainda quando as pressões obtidas pelas EDEs PC-SAFT e PR acompanham a mesma tendência dos dados experimentais, a distância em termos de desvios é alta quando comparados aos obtidos para outros sistemas binários copolímero + solvente.



Figura 6.46. Isotermas no ELV para os sistemas PVAE9 (2) + 1-butanol (1) e PVAVC12 (2) + 1-butanol (1)

6.4.3. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PVAE + clorofórmio.

O sistema binário PVAE + clorofórmio a diferentes percentagens em peso de PVAc no copolímero (9,00, 25,00, 50,00 e 70,00), modelado a 333,15 K, e os parâmetros de interação e desvios na pressão são apresentados na Tabela 6.53.

Tabela 6.53. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário clorofórmio + PVAE

Sistema binário	T / K	clorofórmio +	PC-SAFT		PR	
			κ_{ij}	ΔP	κ _{ij}	ΔP
clorofórmio + PVAE9	333,15	PVAc HPDE	-0.1236 -0,0125	1,12	0.0051 -0,0105	11,24
clorofórmio + PVAE25		PVAc HPDE	-0.0842 -0,0021	1,07	0.0091 -0,0088	11,75
clorofórmio + PVAE50		PVAc HPDE	-0.0712 0,0014	1,11	0.0105	11,09
clorofórmio + PVAE70		PVAc HPDE	-0.0523 0.0125	2,23	0.0109 0,0015	12,87

O comportamento do equilíbrio de fases é apresentado graficamente através das Figuras 6.47, 6.48, 6.49 e 6.50 para cada percentagem em peso do PVAc no copolímero, respectivamente. A EDE PC-SAFT tem uma boa performance quando comparada aos resultados obtidos com a EDE PR.



Figura 6.47. Isotermas no ELV para o sistema PVAE9 (2) + clorofórmio (1)



Figura 6.48. Isotermas no ELV para o sistema PVAE25 (2) + clorofórmio (1)



Figura 6.49. Isotermas no ELV para o sistema PVAE50 (2) + clorofórmio (1)



Figura 6.50. Isotermas no ELV para o sistema PVAE70 (2) + clorofórmio (1)

6.4.4. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + ciclohexano.

Este sistema binário foi estudado a três temperaturas (296,65, 333,15 e 343,15 K) para diferentes composições do PS no copolímero. Os parâmetros de interação e os desvios na pressão obtidos com os dois modelos termodinâmicos são apresentados na Tabela 6.54.

Sistema hinária	T / K	ciclohexano + -	PC-SAFT		PR	
Sistema Uniario			κ_{ij}	ΔP	κ_{ij}	ΔP
ciclohexano + PSBR5	333,15	PS PB	0.0125 0,0015	1,62	-0.0215 0,0085	17,10
ciclohexano + PSBR23 -	296,65	PS PB	0.0084 -0,0015	0,37	-0.0326 -0,0021	7,70
	333,15	PS PB	0.0153 0,0023	2,03	-0.0125 0,0101	13,01
ciclohexano + PSBR41	343,15	PS PB	0.0018 0,0028	1,20	-0.0189 0,0092	4,19
ciclohexano + PSBR45 -	296,65	PS PB	0.0093 0,0031	1,08	-0.0285 -0,0008	8,38
	333,15	PS PB	0.0163 0,0033	1,44	-0.0025 0,0112	9,54

Tabela 6.54. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário ciclohexano + PSBR

O equilíbrio de fases deste sistema binário a quatro percentagens em peso do PS no copolímero (5,00, 23,00, 41,00 e 45,00) é apresentado nas Figuras 6.51, 6.52, 6.53 e 6.54, respectivamente. A EDE PC-SAFT é o modelo termodinâmico que melhor modela este sistema binário sob as condições de pressão e temperatura dados na literatura.



Figura 6.51. Isotermas no ELV para o sistema PSBR5 (2) + ciclohexano (1)



Figura 6.52. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + ciclohexano (1)



Figura 6.53. Isotermas no ELV para o sistema PSBR41 (2) + ciclohexano (1)



Figura 6.54. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + ciclohexano (1)

6.4.5. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PVAE + ciclohexano.

O equilíbrio de fases entre o copolímero a três percentagens em peso do PVAc (25,00, 50,00 e 70,00) e o ciclohexano foi modelado a 353,15 K, cujos parâmetros de interação e os desvios na pressão são apresentados na Tabela 6.55.

Tabela 6.55. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário ciclohexano + PVAE

Sistema binário	T / K	ciclohexano +	PC-SAFT		PR	
			κ_{ij}	ΔP	κ_{ij}	ΔP
ciclohexano + PVAE25	353,15	PVAc HDPE	-0.1569 0,0125	2,36	0.0569 0,0015	10,36
ciclohexano + PVAE50		PVAc HDPE	-0.1356 0,0156	2,91	0.0745 0,0028	8,94
ciclohexano + PVAE70		PVAc HDPE	-0.1236 0,0185	3,73	0.0841 0,0035	12,22

A representação gráfica da modelagem deste sistema binário é mostrada na Figura 6.55 para três percentagens do PVAc no copolímero. Mais uma vez, a EDE PC-SAFT é capaz de modelar este sistema binário com desvios menores do que os obtidos com a EDE PR.



Figura 6.55. Isotermas no ELV para o sistema PVAE (2) + ciclohexano (1)

Desde o ponto de vista da termodinâmica, a forma como a EDE PC-SAFT leva em conta as interações segmento + segmento de cada polímero que conforma o copolímero, faz que a EDE PC-SAFT possa modelar muito melhor quando comparada com a modelagem que faz a EDE PR.

6.4.6. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + benzeno.

A Tabela 6.56 apresenta os parâmetros de interação binária e os resultados em termos dos desvios da pressão obtidos na modelagem feita a duas temperaturas do sistema binário PSBR + benzeno para uma composição de 4,10 % em peso do PS no copolímero. Claramente pode-se observar nas diferenças nos desvios da pressão que a EDE PC-SAFT se apresenta como a melhor opção na modelagem deste sistema binário.

Tabela 6.56. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário benzeno + PSBR

PR	
Р	
2,02	
	8,73
P) 7	

Na Figura 6.56, é apresentado o comportamento de fases deste sistema binário onde se pode observar a quase perfeita modelagem que é feita pela EDE PC-SAFT às temperaturas de 298.15 e 308.15 K devido à sua capacidade de poder conseguir a mesma tendência que os dados experimentais e aos baixos desvios na pressão.



Figura 6.56. Isotermas no ELV para o sistema PSBR (2) + benzeno (1)

6.4.7. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + tolueno

O sistema binário PSBR + tolueno (a três percentagens em peso do PS no copolímero) foi estudado às temperaturas de 308,15, 343,15 e 373,15 K e os parâmetros de interação binária e os desvios na pressão obtidos pelas EDEs PC-SAFT e PR são apresentados na Tabela 6.57. De forma numérica, pode concluir que das diferenças entre os desvios das EDEs PC-SAFT e PR, o modelo PC-SAFT pode descrever melhor o comportamento deste sistema binário sob as condições impostas pelos dados experimentais.

As Figuras 6.57 e 6.58 apresentam o comportamento de fases obtido para o sistema binário PSBR + tolueno a duas percentagens em peso do PS (5,00 e 23,00) respectivamente. Enquanto a Figura 6.59 apresenta as isotermas obtidas para este sistema binário quando a percentagem do PS no copolímero é de 41,00 às temperaturas de 343,15 e

373,15 K. Em forma qualitativa nestas figuras, pode-se perceber que o modelo PC-SAFT é capaz de modelar o comportamento de fases deste sistema copolímero + solvente levando bem em conta as interações segmento + segmento do copolímero e as interações entre os segmentos e as moléculas do solvente.

Tabela 6.57. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário tolueno + PSBR

	т / И	4 - 1	PC-SAFT		PR	
Sistema binario	1 / K	tolueno +	κ _{ij}	ΔP	κ_{ij}	ΔP
tolueno + PSBR5	209 15	PS	0,0089	6,07	0,0236	21,93
	508,15	PB	0,0153		-0,0156	
tolueno + PSBR23	308,15	PS	0,0092	5,70	0,0256	18,18
		PB	0,0162		-0,0108	
tolueno + PSBR41	343,15	PS	0,0096	3,71	0,0286	13,91
		PB	0,0122		-0,0084	
	373,15	PS	0,0108	2,31	0,0289	6,85
		PB	0,0132		-0,0048	



Figura 6.57. Isotermas no ELV para o sistema PSBR5 (2) + tolueno (1)


Figura 6.58. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + tolueno (1)



Figura 6.59. Isotermas no ELV para o sistema PSBR41 (2) + tolueno (1) às temperaturas de 343,75 e 373,15 K

6.4.8. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + n-hexano.

O sistema binário PSBR (a duas percentagens do PS no copolímero, 23,00 e 45,00) + n-hexano foi modelado à temperatura de 343,15 K e cujos resultados (parâmetros de interação binária e desvios na pressão) são apresentados na Tabela 6.58. Os menores

desvios obtidos pela EDE PC-SAFT fazem com que esta EDE tenha uma boa performance na modelagem do comportamento de fases deste sistema binário.

Tabela 6.58. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário n-hexano + PSBR

Sistema hinária	T / K	n-hexano +	PC-SAFT		PR	
			κ _{ij}	ΔP	κ_{ij}	ΔP
n-hexano + PSBR23	- 343,15	PS	0,0089	3,97	0,0108	11,40
		PB	0,0105		-0,0248	
n-hexano + PSBR45		PS	0,0092	2,18	0,0156	8,98
		PB	0,0126		-0,0153	

As Figuras 6.60 e 6.61 apresentam o comportamento de fases deste sistema binário a duas percentagens de PS no copolímero. Ainda que a EDE PR possa seguir a tendência dos pontos experimentais, a EDE PC-SAFT reproduz com maior exatidão os dados experimentais deste sistema binário.



Figura 6.60. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + n-hexano (1)



Figura 6.61. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + n-hexano (1)

6.4.9. Equilíbrio líquido + vapor do sistema PSBR + n-pentano.

Os resultados obtidos (parâmetros de interação e desvios em termos da pressão) na modelagem do sistema binário PSBR + n-pentano à temperatura de 333,15 K são apresentados na Tabela 6.59 para as duas percentagens de PS no copolímero (23,00 e 45,00).

Tabela 6.59. Parâmetros de interação binária e desvios na pressão da modelagem do ELV do sistema binário n-pentano + PSBR

Sistoma hinária	T / K	n-pentano + -	PC-SAFT		PR	
			κ _{ij}	ΔP	κ _{ij}	ΔP
n-pentano + PSBR23	333,15	PS	0,0075	3,61	0,0159	10,06
		PB	0,0123		-0,0136	
n-pentano + PSBR45		PS	0,0078	6,28	0,0186	13,17
		PB	0,0120		-0,0095	

Nas Figuras 6.62 e 6.63, pode-se observar os resultados da modelagem do comportamento de fases deste sistema binário para as duas percentagens de PS no copolímero, respectivamente. O modelo PC-SAFT é capaz de predizer com maior exatidão o comportamento de fases do sistema binário PSBR + n-pentano; isso quer dizer que é capaz de predizer melhor as interações entres os segmentos do copolímero e entre os segmentos do copolímero e o solvente.



Figura 6.62. Isotermas no ELV para o sistema PSBR23 (2) + n-pentano (1)



Figura 6.63. Isotermas no ELV para o sistema PSBR45 (2) + n-pentano (1)

6.4.10. Equilíbrio líquido + vapor dos sistemas binários PBS + CO₂ e PBSA + CO₂.

As solubilidades de CO₂ em PBS e em PBSA foram modeladas às temperaturas de 393,15, 423,15 e 453,15 K a diferentes percentagens de fluido (CO₂). A Tabela 6.60 apresenta algumas características dos dados experimentais obtidos da literatura. As massas molares e as relações Mw / Mn para os polímeros fornecidos por Sato e colaboradores (Sato et al., 2000a) são

Sistema binário CO ₂ +	NP	T (K)	P (MPa)	Referência
	13	393,15	2,35 - 20,00	
PBS	13	423,15	2,22 - 20,01	
	13	453,15	2,13 - 20,14	Sato et al. (2000a);
	13	393,15	2,08 - 20,04	- Sato et al. (2000b)
PBSA	12	423,15	2,10 - 20,08	× ,
	12	453,15	2,08 - 20,13	

140,00 kg/mol e 4,83 para o PBS e 180,00 kg/mol e 3,40 para o PBSA.

Tabela 6.60. Principais características dos sistemas binários CO₂ + polímeros biodegradáveis a altas pressões

Os parâmetros de interação binária (dependentes da temperatura) e os desvios na pressão de névoa foram calculados usando os modelos termodinâmicos PC-SAFT, SL e PR ajustando os dados experimentais. Estes parâmetros de interação são apresentados na Tabela 6.61, bem como os desvios nas pressões de névoa. Os desvios na pressão no ponto de névoa foram calculados usando o critério da equação (6.7). As Figuras 6.64 e 6.65 apresentam as isotermas destes sistemas binários para os três modelos termodinâmicos, onde se pode observar a relação linear entre a percentagem em peso do fluido (CO₂) e a pressão de névoa. Enquanto as Figuras 6.66 e 6.67 apresentam as curvas que relacionam a pressão de névoa com a temperatura a três percentagens do fluido nas misturas binários (2,64, 6,85 e 10,12 no caso do sistema binário $CO_2 + PBS$ e de 1,81, 4,55 e 10,20 no sistema binário $CO_2 + PBSA$). Note-se também que os desvios obtidos com a PC-SAFT são os mais baixos que os obtidos com os outros modelos (Tabela 6.61), podendo ser observado também nas Figuras 6.64 à 6.67. Nas Figuras 6.66 e 6.67, quando aumenta a percentagem do fluido na mistura, percebe-se certa instabilidade no comportamento do equilíbrio de fases dos modelos SL e PR, sobretudo o modelo PR, daí que apresenta os maiores desvios na pressão.

Sistema binário CO ₂ +	EDE	κ _{ij}	ΔΡ
	PC-SAFT	0,0085 + 3,4520 / T	0,72
PBS	SL	0,0125 + 5,6121 / T	2,26
	PR	0,0432 – 21,4152 / T	3,58
	PC-SAFT	-0,0105 + 12,3621 / T	1,25
PBSA	SL	-0,0025 - 8,4561 / T	3,46
	PR	0,0018 - 5,2304 / T	6,40

Tabela 6.61. Parâmetros ótimos de interação binária e desvios na pressão de névoa obtidos na modelagem dos sistemas binários PBS + CO₂ e PBSA + CO₂.



Figura 6.64. Modelagem das isotermas dos pontos de névoa do sistema binário CO₂ (1) + PBS (2) (PM_{PBS} = 140,00 kg/mol)



Figura 6.65. Modelagem das isotermas dos pontos de névoa do sistema binário $CO_2(1) + PBSA$ (2) ($PM_{PBSA} = 180,00 \text{ kg/mol}$)



Figura 6.66. Modelagem das isopletas de pontos de névoa do CO_2 em PBS a diferentes percentagens em peso do fluido ($PM_{PBS} = 140,00 \text{ kg/mol}$)



Figura 6.67. Modelagem das isopletas de pontos de névoa do CO₂ em PBSA a diferentes percentagens em peso do fluido (PM_{PBSA} = 180,00 kg/mol)

6.4.11. Equilíbrio de fases a altas pressões do sistema binário PLAG + DME.

Os dados experimentais dos pontos de névoa dos copolímeros de PLAG em DME podem ser observados na Tabela 6.62 (as massas molares têm unidades de kg/mol). Enquanto os resultados obtidos da modelagem dos pontos de névoa de sistemas contendo copolímeros de PLAG em DME estão representados, em forma numérica e gráfica, na Tabela 6.63 e na Figura 6.68. Desta figura pode-se perceber que enquanto as proporções em peso entre a lactida e a glicolida nos copolímeros diminuem de 90:10 até 55:45, as pressões de ponto de névoa aumentam a uma determinada temperatura. Se o conteúdo de lactida no copolímero diminui pode causar um encolhimento da região de uma fase mudando a curva de pontos de névoa de um comportamento temperatura menor crítica de solução (LCST) a um comportamento de temperatura superior crítica de solução (UCST). As curvas dos pontos de névoa para os copolímeros de razões em peso de 70:30 e 55:45 apresentaram um comportamento semelhante ao apresentado pelas curvas UCST cujas inclinações são negativas em uma superfície PT.

NP	PM copolímero	Wlactida / Wglicolida	T (K)	P (MPa)	Referência
8	5,00	90:10	303,65 - 373,25	8,55 - 23,90	
8	5,00	80:20	303,35 - 373,05	21,65 - 32,65	Kuk et al (2001)
8	10,00	70:30	305,15 - 373,45	44,25 - 49,05	Kuk et al.(2001)
6	14,50	55:45	324,85 - 373,35	52,35 - 61,35	

Tabela 6.62. Propriedades do equilíbrio de fases para a modelagem do sistema binário PLAG + DME

Tabela 6.63. Parâmetros ótimos de interação binária e desvios na pressão de névoa obtidos na modelagem do sistema binário PLAG + DME.

Sistema binário	EDE	κ_{ij}	ΔP
	PC-SAFT	0,0112 + 1,8413 / T	1,63
PLAG + DME	SL	0,0313 – 4,4563 / T	2,69
	PR	0,0503 – 11,1026 / T	4,46



Figura 6.68. Modelagem das isopletas de pontos de névoa do sistema binário DME + PLGA a diferentes razões em peso lactida / glicolida

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

- 1. Na predição do equilíbrio multifásico de sistemas ternários que envolvem polímeros, solventes e co-solventes, a primeira e principal etapa é o cálculo dos parâmetros de componente puro de um determinado modelo termodinâmico (EDE). No caso da terminação dos parâmetros de componente puro dos polímeros é necessário conhecer dados PVT do polímero líquido, enquanto para os componentes voláteis ou menos pesados, quer dizer de baixa massa molar (solventes ou co-solventes), precisam-se de relações da pressão de vapor e de volume do líquido saturado em função da temperatura.
- No caso dos polímeros, para a EDE PC-SAFT foi encontrada uma relação entre o parâmetro *m* e a massa molar e para a EDE PR foram encontradas relações entre os parâmetros *a* e *b* com a massa molar do polímero.
- Na predição do equilíbrio multifásico dos sistemas ternários polímero + solvente + co-solvente, os parâmetros de interação binária (κ_{polímero + solvente}, κ_{polímero + co-solvente} e κ_{solvente + co-solvente}) foram obtidos (dependentes da temperatura) por regressão dos dados experimentais dos respectivos sub-sistemas binários.
- 4. Os parâmetros de componente puro dos modelos termodinâmicos estudados e os parâmetros de interação binária foram otimizados usando uma técnica de otimização global por existirem muitos parâmetros ótimos locais em um intervalo razoável.
- 5. Na modelagem do sistema ternário iPP + nC_5 + CO_2 , todos as pressões no ponto de névoa exibiram um comportamento LCST aproximadamente com a mesma inclinação.

A pressão no ponto de névoa foi relativamente insensível à concentração do polímero e levemente incrementou com a massa molar. A uma determina temperatura, a pressão no ponto de névoa do sistema iPP + nC_5 + CO_2 aumentou quase linearmente com o aumento da concentração do solvente (CO_2).

- 6. O comportamento de fases do sistema ternário $PS + cC_6 + CO_2$ foi estudado através das pressões no ponto de névoa. Na mistura binária $PS + cC_6$, o máximo da fronteira de fases entre a fase Fluida e a região LL foi uma linha simples. Quando o conteúdo de CO_2 aumentou no sistema ternário, o sistema apresentou um comportamento de fases do tipo LCST, e a concentrações maiores do CO_2 este fenômeno apresentou-se a baixas temperaturas.
- 7. No estudo da modelagem do comportamento de fases do sistema ternário D,L-PLA + DME + CO₂, os pontos de névoa indicaram um comportamento de fases do tipo LCST na solubilidade de D,L-PLA em DME e nas misturas de DME + CO₂. Foi observado que o DME é um solvente de boa qualidade para o polímero D,L-PLA. A pressão no ponto de névoa foi relativamente independente com relação à concentração da D,L-PLA. A adição de CO₂ às soluções de D,L-PLA + DME diminuiu o poder de dissolução da mistura de solventes devido à diminuição da polaridade do solvente e reduziu a área de miscibilidade mudando a curva dos pontos de névoa a baixas e altas pressões.
- 8. O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões dos três sistemas ternários e de seus respectivos sub-sistemas levou a resultados razoáveis quando comparados aos dados experimentais. Levando em conta os resultados em termos dos desvios relativos na pressão de névoa, a EDE PC-SAFT pode ser recomendada para a modelagem do equilíbrio multifásico a altas pressões de sistemas envolvendo polímeros, solventes e co-solventes.
- 9. Para o comportamento de fases de componentes mais leves (baixa massa molar) foi comprovado que o aumento do número de carbonos do 1-alcanol reduz a área da região de duas fases (LV) na superfície de três fases (LLV) nas projeções Tx* e Px*. Este fenômeno também foi confirmado nas misturas ternárias de CO₂ + nC₁₄ + 1-alcanol. Comparando os sistemas ternários CO₂ + nC₁₃ + 1-alcanol e CO₂ + nC₁₄ + 1-alcanol,

pode-se deduzir que a região de duas fases (LV) reduz seu tamanho quando aumenta o número de carbonos do n-alcano. Em todas as séries (CO_2 + n-alcano + 1-alcanol) pode-se observar que elas têm um padrão comum. Esta conclusão também é válida para o comportamento de fases do sistema ternário CO₂ + 2-nitrofenol + 1-alcanol.

- 10. A modelagem do ELV de sistemas envolvendo copolímeros e solventes com a EDE PC-SAFT requer dos parâmetros de componente puro dos polímeros (cujos monômeros formam a cadeia do copolímero) e um parâmetro adicional que corrige as interações entre os diferentes tipos de segmentos nas cadeias. Este parâmetro de interação entre os segmentos depende da composição e da massa molar do copolímero.
- 11. Foi possível predizer o comportamento multifásico (ELL, ELV ou ELLV) através de programas computacionais, apenas conhecendo a pressão, temperatura, parâmetros de componente puro de um modelo termodinâmico determinado, e os parâmetros de interação binária. O método proposto inspecionou uma área delimitada por pressões e temperaturas e encontrou regiões onde acontecem os fenômenos críticos.
- 12. Na modelagem das isotermas de componentes puros e linhas críticas de sistemas binários e ternários, usaram-se as EDEs não cúbicas (teóricas) PC-SAFT e SPHCT e a EDE cúbica (empírica) PR com seus respectivos parâmetros de componente puro obtidos na primeira etapa desta tese. Os resultados em termos dos desvios relativos na pressão crítica e temperatura crítica demonstraram que a EDE PC-SAFT foi capaz de descrever com maior precisão as isotermas de componentes puros e as linhas críticas para sistemas binários quanto para sistemas ternários.
- 13. O coeficiente fugacidade foi calculado numericamente a partir de uma EDE determinada. Este método foi adequado no equilíbrio de fases e na modelagem das linhas críticas (onde foi calculada a segunda derivada do logaritmo da fugacidade em relação ao número de moles do componente j e k, Apêndice A).

CAPÍTULO VIII

SUGESTÕES

- Nesta tese, os polímeros foram considerados monodispersos (Mw / Mn → 1,00). Seria importante refazer os programas levando em conta a polidispersão dos polímeros nas misturas CO₂ + polímero + co-solvente e estudar o efeito dessa variável no equilíbrio multifásico.
- Procurar algum outro método numérico para o cálculo do ponto tricrítico e comparar os resultados (sobretudo no cálculo da sexta derivada parcial) com os do exemplo apresentado no Apêndice E.

REFERÊNCIAS **B**IBLIOGRÁFICAS.

- Abbott, N.L., Blankschtein, D. e Hatton, T.A.. Protein partitioning in two-phase aqueous polymer system. 4. Proteins in solutions of entangled polymers. Macromolecules, v. 25, p. 5192-5200, 1992.
- Adidharma, H. e Radosz, M. Prototype of an engineering equation of state for *heterosegmented* polymers. Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 4453-4462, 1998.
- Almeida, G.S., Aznar, M. e Telles, A.S. A new form for the temperature dependence of the attractive term of cubic equations of state. RBE Caderno de Eng. Química, v. 8 (2), p. 95-123, 1991.
- Andrade, M.H.C. Equilíbrio líquido-líquido-vapor de misturas ternárias: Algoritmo de cálculo e aspectos termodinâmicos. Tese de Mestrado, Faculdade de Eng. Química, UNICAMP, SP, Brasil, 1991.
- Andrade, F.W.M., Mattedi, S., Tavares, F.W. e Castier, M. Avaliação e comparação das Equações de Estado SPHCT, Peng-Robinson, Soave e Soave modificada através do cálculo de Propriedades Termodinâmicas. RBE – Caderno de Eng. Química, Brasil, v. 10 (2), p. 49-68, 1993.
- Andrade, M.H.C. e d'Ávila, S.G. *Algoritmo de cálculo para as seis especificações de Flash Trifásico*. Anais do 10° Congresso Brasileiro de Eng. Química, v. 1, p. 132-137, 1994.
- Arce, P. Modelagem do equilíbrio de fases em misturas de dióxido de carbono supercrítico e compostos presentes em produtos naturais. Tese de Mestrado. Faculdade de Eng. Química, UNICAMP, SP, Brasil, 2001.
- Baker, L.E., Pierce, A.C. e Luks, K.D.. Soc. Pet. Eng. J., v. Oct., p. 731-742, 1982.
- Banaszak, M., Chiew, Y.C. e Radosz, M. Thermodynamic perturbation theory: Sticky chains and square-well chains. Phys. Rev. E., v. 48, p. 3760-3765, 1993.
- Banaszak, M., Chiew, Y.C., O'Lenick, R. e Radosz, M. Thermodynamic perturbation theory: Lennard-Jones chains. J. Chem. Phys., v. 100, p. 3803-3807, 1994.
- Banaszak, M., Chen, C.K. e Radosz, M. Copolymer SAFT equation of state. Thermodynamic perturbation theory extended to heterobonded chains. Macromolecules, v. 29, p. 6481, 1996..
- Bardin, J.M. e Patterson, D. Lower critical solution temperatures of polyisobutylene plus isomeric alkanes. Polymer, v. 10, p. 247-255, 1969.
- **Barker, J.A. e Henderson, D.** *Perturbation theory and equation-of-state for fluids: the square-well potential.* J. Chem. Phys., v. 47, p. 2856-2861, 1967.

- **Becker, F. e Richter, P.** Non-aqueous ternary mixtures with "Island" miscibility gaps. Fluid Phase Equilibria, v. 49, p. 157-166, 1989.
- Benedetti, L., Bertucco, A. e Pallado, P. Production of micronic particles of biocompatible polymer using supercritical carbon dioxide. Biotech. Bioeng., v. 53, p. 232-237, 1997.
- Blas, F.J. e Vega, L.F. Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory. Mol. Phys., v. 92, p. 135-150, 1997.
- **Boshkov, L.S.** On the description of closed-loop phase diagrams of two-component solutions based on the one-fluid equation of state. Doklady Acad. Sci. USSR, v. 294, p. 901, 1987.
- Boublik, T. Hard-sphere equation of state. J. Chem. Phys., v. 53, p. 471-472, 1970.
- **Brennecke, J.F. e Eckert, C.A.** *Phase equilibria for supercritical fluid process design.* AIChE J., v. 35 (9), p.1409-1427, 1989.
- **Browarzik, D. e Kowalewski, M.** Calculation of the stability and of the phase equilibrium in the system polystyrene + cyclohexane + carbon dioxide based on equations of state. Fluid Phase Equilibria, v. 163, p. 43-60, 1999.
- **Brunner, G.** Fluid mixtures at high pressures. II Phase separation and critical phenomena of (ethane + n-alkanol) and of (ethene + methanol) and (propane + methanol). J. Chem. Thermodynamics, v. 17, p. 871-885, 1985.
- **Brunner, G.** Fluid mixtures at high pressure. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) systems. J. Chem. Thermodynamics, v. 22, p. 335-353, 1990.
- **Brunner, G.** *Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes.* Ed. Betz-Druck, Darmstadt, Alemanha, 1994.
- **Bungert, B., Sadowsky, G. e Arlt, W.** *Critical antisolvent fractionation: measurements in the systems monodisperse and bidisperse polystyrene cyclohexane carbon dioxide.* Fluid Phase Equilibria, v. 139, p. 349-359, 1997a.
- Bungert, B., Sadowsky G. e Arlt, W. New processes with compressed gas. Chem. Eng. Tech., v. 69, p. 298-311, 1997b.
- Bunz, A.P., Dohrn, R. e Prausnitz, J.M. Three-phase flash calculations for multicomponent systems. Comp. Chem. Eng., v. 15 (1), p. 47-51, 1991.
- **Carnahan, N.F. e Starling, K.E.** *Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids.* AIChE J., v. 18 (6), p. 1184-1189, 1972.
- **Chandra, P.K. e Singh, R.P.** *Applied numerical methods for food and agricultural engineers.* CRC Press, Inc., Florida, 1995.

- **Chang J. e Sandler, S.I.** *The correlation functions of hard-sphere chain fluids: Comparison of the Wertheim integral equation theory with the montecarlo simulation.* J. Chem. Phys., v. 102, p. 437-449, 1995..
- Chapman, W.G., Jackson, G. e Gubbins, K.E. Phase equilibria of associating fluids chain molecules with multiple bonding sites. Mol. Phys., v. 65 (5), p. 1057-1079, 1988.
- Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G. e Radosz, M. New reference equation of state for associating liquids. Ind. Eng. Chem. Res., v. 29, p. 1709-1721, 1990.
- **Chappelear, D.C.** *Phase equilibria in the critical region: Binary systems with chlorotrifluoromethane.* Ph. D. diss., Princeton Univ., 1960.
- Cheluget, E.L., Boskis, C.P., 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, p. 968-988, 2002.
- Chen, C.K., Duran, M.A. e Radosz, M. Supercritical antisolvent fractionation of polyethylene simulated with multistage algorithm and SAFT equation of state: Staging leads to high selectivity enhancements for light fractions. Ind. Eng. Chem. Res., v. 33, p. 306-310, 1994.
- **Chiew, Y.C.** *Percus-Yevick integral equation theory for athermal hard-sphere chains. II. Average intermolecular correlation functions.* Mol. Phys., v. 73 (2), p. 359-373, 1991.
- **Conway, S.E., Byun, H.-S., McHugh, M.A., Wang, J.D. e Mandel, F.S.** *Poly(lactide-co-glycolide) solution behavior in supercritical CO₂, CHF₃, e CHClF₂. J.* Appl. Polym. Sci., v. 80, p. 1155, 2001.
- **Cowie, J.M.G. e McCrindle, J.T.** Polymer cosolvent systems I. Selective adsorption in methyl cyclohexane (1), acetone (2), polystyrene (3). Eur. Polym. J., v. 8, p. 1185-1191, 1972a.
- **Cowie, J.M.G. e McCrindle, J.T.** Polymer cosolvent systems II. An asymmetric solubility parameter system: acetone (1), ciclohexanol (2), polystyrene (3). Eur. Polym. J., v. 8, p. 1325-1331, 1972b.
- Cowie, J.M.G. e McEwen, I.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans., v. 70, p. 171, 1974a.
- **Cowie, J.M.G. e McEwen, I.J.** *Polymer cosolvent systems. IV. Upper and lower critical solution temperatures in the system methylcyclohexane diethyl ether polystyrene.* Macromolecules, v. 7, p. 291-296, 1974b.
- **Cowie, J.M.G. e McEwen, I.J.** Polymer-cosolvent systems. 6. Phase behaviour of polystyrene in binary mixed solvents of acetone with n-alkanes "examples of classic cosolvency". Polymer, v. 24, p. 1449-1452, 1983.
- Danner, R.P. e High, M.S. Handbook of Polymer Solution Thermodynamics.

DIPPR-AIChE, New York, 1993.

- de Andrade, M.H. Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido-vapor e simulação de colunas de destilação trifásicas. Tese de Doutorado, Faculdade de Eng. Química, UNICAMP, SP, Brasil, 1997.
- **de Loos, T.W., Poot, W. e Diepen, G.A.** Fluid phase equilibria in the system polyethylene + ethylene. 1. Systems of linear polyethylene + ethylene at high pressure. Macromolecules, v. 16, p. 111-117, 1983a.
- de Loos, T.W., Lichtenthaler, R.N. e Diepen, G.A. Fluid phase equilibria in the system polyethylene + ethylene. 2. Calculation of cloud point curves for systems of linear polyethylene + ethylene. Macromolecules, v. 16, p. 117-121, 1983b.
- de Loos, T.W., Poot, W. e Lichtenthaler, R.N. The influence of branching on high-pressure vapor-liquid equilibria in systems of ethylene and polyethylene. J. Supercrit. Fluids, v. 8, p. 282-286, 1995.
- **Deiters, U.K. e Pegg, I.L.** Systematic investigations of the phase behavior in binary fluid mixtures. I. Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state. J. Chem. Phys., v. 90 (11), p. 6632-6641, 1989.
- **DIPPR** Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.
- Elgin, J.C. e Weinstock, J.J. Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems of ethylene and water with organic liquids: Salting out with a supercritical gas. J. Chem. Eng. Data, v. 4, p. 3, 1959.
- Enick, R., Holder, G.D. e Morsi, B.I. Critical and three phase behavior in the carbon dioxide tridecane system. Fluid Phase Equilibria, v. 22, p. 209-224, 1985.
- **Fall, D.J. e Luks, K.D.** *Liquid-liquid-vapor phase equilibria of the binary system carbon dioxide* + *n*-*tridecane*. J. Chem. Eng. Data, v. 30, p. 276-279, 1985.
- Folie, B. e Radosz, M. *Phase equilibria on high-pressure polyethylene technology*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1501-1516, 1995.
- Fulton, J.L., Yee, G.G. e Smith, R.D. In Supercritical Fluid Engineering Science -Fundamentals and Applications, in E. Kiran, J.F. Brennecke (Eds). ACS Symp. Ser. 514 American Chemical Society, Washington, DC, p. 175, 1993.
- Gasem, K.A.M. e Robinson, R.L. Evaluation of de SPHCT for prediction of phase behavior of *n*-paraffins and misturex of *n*-paraffins with ethane. Fluid Phase Equilibria, v. 58, p. 13-33, 1990.
- Gautam, R. e Seider, W.D. Computation of phase and chemical equilibrium. Part II: Phase Splitting. AIChE J., v. 25 (6), p. 999-1006, 1979.

- **Gauter, K. e Peters, C.J.** *Experimental results on the fluid multiphase behavior of various ternary systems of near-critical carbon dioxide, certain 1-alkanols and o-nitrophenol.* Fluid Phase Equilibria, v. 150-151, p. 501-514, 1998.
- Gauter, K., Florusse, L.J., Smits, J.C. e Peters, C.J. Fluid multiphase behaviour of various ternary systems of (carbon dioxide + 1-alkanol + tridecane). J. Chem. Thermodynamics, v. 30, p. 1617-1631, 1998.
- **Ghonasgi, D. e Chapman, W.G.** *A new equation of state for hard chain molecules.* J.Chem. Phys., v. 100, p. 6633-6639, 1994a.
- **Ghonasgi, D. e Chapman, W.G.** *Prediction of the properties of model polymer solutions and blends.* AIChE J., v. 40 (5), p. 878-887, 1994b.
- Gibbs, J.W. On the equilibrium of heterogeneous substances, Part I. Transactions of the Connecticutt Academy, v. 3, p. 108, 1876.
- Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P.J., Mills, S.J. e Burgess, A.N. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. J. Chem. Phys., v. 106, p. 4168-4186, 1997.
- **Gross, J. e Sadowski, G.** *Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: An equation of state for square-well chains.* Fluid Phase Equilibria, v. 168, p. 183-199, 2000.
- **Gross, J. e Sadowski, G.** Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a Perturbation Theory for chain molecules. Ind. Eng. Chem. Res., v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- Gross, J. e Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to associating systems. Ind. Eng. Chem. Res., v. 41, p. 5510-5515, 2002a.
- **Gross, J. e Sadowski, G.** Modeling polymer systems using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory equation of state. Ind. Eng. Chem. Res., v. 41, p. 1084-1093, 2002b.
- Gross, J., Spuhl, O., Tumakaka, F. e Sadowski, G. Modeling copolymer systems using the *Perturbed-Chain SAFT*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 42, p. 1266-1274, 2003.
- **Gupta, R.B. e Prausnitz, J.M.** Vapor-liquid equilibria of copolymer + solvent and homopolymer + solvent binaries: New experimental data and their correlation. J. Chem. Eng. Data, v. 40, p. 784-791, 1995.
- Hasch, B.M., Melichen, M.A., Lee S-H. e McHugh, M.A. Cosolvency effects on copolymer solutions at high pressure. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., v. 31, p. 429-439, 1993.

- Heidemann, R.A. e Khalil, A.M. The calculation of critical points. AIChE J., v. 26 (5), p. 769-779, 1980.
- **Henderson, D.** *Perturbation theory for a mixture of hard spheres and square-well molecules.* J.Chem. Phys., v. 61, p. 926-931, 1974.
- Henley, E.J. e Rosen, E.M. *Material and energy balance computations*. John Wiley & Sons, 1969.
- Henley, E.J. e Seader, J.D. Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. John Wiley & Sons, N.Y., 1981.
- **High, M.S. e Danner, R.P.** *Prediction of solvent activities in polymer solutions.* Fluid Phase Equilibria, v. 55, p. 1-15, 1990.
- Hilic, S., Boyer, S.A.E., Padua, A.A.H. e Grolier, J.-P.E. Simultaneous measurement of the solubility of nitrogen and carbon dioxide in polystyrene and of the associated polymer swelling. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., v. 39, p. 2063, 2001.
- **Hino, T. e Prausnitz, J.M.** A perturbed hard-sphere-chain equation of state for normal fluids and polymers using the square-well potential of variable width. Fluid Phase Equilibria, v. 138, p. 105-130, 1997.
- Hovotty, J.D., Luks, K.D. e Kohn, J.P. Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain binary $CO_2 n$ -paraffin systems. J. Chem. Eng. Data, v. 26, p. 256-258, 1981
- Huang, S.H. e Radosz, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. Ind. Eng. Chem. Res., v. 29, p. 2284-2294, 1990.
- Inomata, H., Honma, Y., Inahori, M. e Arai, K. Fundamental study of de-solventing polymer solutions with supercritical CO₂. Fluid Phase Equilibria, v. 158-160, p. 857-867, 1999.
- Johnson, J.K., Müller, E.A. e Gubbins, K.E. Equation of state for Lennard-Jones chains. J. Phys. Chem., v. 98, p. 6413-6419, 1994.
- Jónasson, A., Persson, O. e Fredenslund, A. *High pressure solubility of carbon dioxide and carbon monoxide in dimethyl ether*. J. Chem. Eng. Data, v. 40, p. 296-300, 1995.
- **Kamide, K.** *Thermodynamics of polymer solutions. Phase equilibria and critical phenomena.* Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1990.
- Kang, S., Huang, Y., Fu, J., Liu, H. e Hu, Y. Vapor-liquid equilibria of several copolymer + solvent systems. J. Chem. Eng. Data., v. 47, p. 788-791, 2002.
- Kim, C.H., Vimalchand, P., Donohue, M.D. e Sandler, S.I. Local composition model for chainlike molecules: A new simplified version of the perturbed hard chain theory. AIChE

J., v. 32 (10), p. 1726-1734, 1986.

- **Kiran, E. e Xiong, Y.** *Miscibility of isotactic polypropylene in n-pentane and n-pentane* + *carbon dioxide mixtures at high pressures.* J. Supercrit. Fluids, v. 11, p. 173-177, 1998.
- Kirby, C.F. e McHugh, M.A. Phase behavior of polymers in supercritical fluid solvents. Chem. Rev., v. 99, p. 565-602, 1999.
- Kolar, P. e Kojima, K. Prediction of critical points in multicomponent systems using the *PSRK group contribution equation of state*. Fluid Phase Equilíbria, v. 118, p. 175-200, 1996.
- **Koningsveld, R. e Staverman, A.J.** *Polymer fractionation. I. The preparative problem.* J. Polym. Sci: Part A-2, v. 6, p. 305, 1968a.
- Koningsveld, R. e Staverman, A.J. Liquid–liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. II. The critical state. J. Polym. Sci: Part A-2, v. 6, p. 325, 1968a.
- Koningsveld, R. e Staverman, A.J. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. III. Cloud-point curves. J. Polym. Sci: Part A-2, v. 6, p. 349, 1968a.
- Koningsveld, R., Kleintjens, L.A. e Diepen, G.A.M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 88, p. 848-855, 1984.
- Koningsveld, R., Stockmayer, W.H. e Nies, E. Polymer Phase Diagrams. A Textbook. Oxford University Press., New York, 2001.
- Krichevskii, I.R. e Sorina, G.A. Liquid-gas phase equilibria in the cyclohexane carbon dioxide and cyclohexane nitrous oxide systems. Russian J. Phys. Chem., v. 34 (7), p. 679-681, 1960.
- Kuk, M.S. e Montagna, J.C. Solubility of oxygenated hydrocarbons in supercritical carbon dioxide. In Chemical Engineering at Supercritical fluid conditions, ed. M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray, and P. Davidson, 101. Ann. arbor, MI: Ann Arbor Science, 1983.
- Kuk, Y.M., Lee, B.C., Lee, Y.W. e Lim, J.S. Phase behavior of biodegradable polymers in dimethyl ether and dimethyl ether + carbon dioxide. J. Chem. Eng. Data, v. 46, p. 1344-1348, 2001.
- Lam, D.H., Jangkamolkulchai, A. e Luks, K.D. Liquid-liquid-vapor phase equilibrium behavior of certain binary carbon dioxide n-alkanol mixtures. Fluid Phase Equilibria, v. 60, p. 131-141, 1990.
- Laursen, T., Rasmussen, P. e Andersen, S.I. VLE and VLLE measurements of dimethyl ether containing systems. J. Chem. Eng. Data, v. 47, p. 198-202, 2002.
- Lee, K.H., Lombardo, M. e Sandler, S.I. The generalized van der Waals partition function.

II. Application to the square-well-fluid. Fluid Phase Equilibria, v. 21, p. 177-196, 1985.

- Lee, S-H., LoStracco, M.A., Hasch, B.M. e McHugh, M.A. Solubility of poly (ethylene-co-acrylic acid) in low molecular weight hydrocarbons and dimethyl ether. *Effect of copolymer concentration, solvent quality, and copolymer molecular weight.* J. Phys. Chem., v. 98, p. 4055-4060, 1994.
- Leu, A. e Robinson, D.B. Equilibrium phase properties of selected carbon dioxide binary systems: n-pentane carbon dioxide and isopentane carbon dioxide. J. Chem. Eng. Data, v. 32, p. 447-450, 1987.
- Liu, H. e Hu, Y. Molecular thermodynamic theory for polymer systems. II. Equation of state for chain fluids. Fluid Phase Equilibria, v. 122, p. 75-97, 1996.
- Liu, H. e Hu, Y. Equation of state for systems containing chainlike molecules. Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 3058-3066, 1998.
- **LoStracco, M.A., Lee, S-H. e McHugh, M.A.** Comparison of the effect of density and hydrogen bonding on the cloud-point behaviour of poly(ethylene-co-methyl acrylate)-propane-cosolvent mixtures. Polymer, v. 35, p. 3272-3277, 1994.
- Louli, V. e Tassios, D. Vapor-liquid equilibrium in polymer-solvent systems with a cubic equation of state. Fluid Phase Equilibria, v. 168, p. 165-182, 2000.
- Mansoori, G.A., Carnahan, N.F., Starling, K.E. e Leland, T.W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. J. Chem. Phys., v. 54, p. 1523-1525, 1971.
- Martin, T.M., Lateef, A.A. e Roberts, C.B. Measurements and modeling of cloud point behavior for polypropylene/n-pentane and polypropylene/n-pentane/carbon dioxide mixtures at high pressure. Fluid Phase Equilibria, v. 154, p. 241-259, 1999.
- Matsumoto, K., Ishii, K., Kuroda, T., Inoue, K. e Iwama, A. Membrane process for organic vapor recovery from air. Polymer Journal, v. 23, p. 491-499, 1991.
- **Mauri, C.** Unified procedure for solving multiphase-multicomponent vapor-liquid equilibrium calculations. American Chemical Society, v. 19 (3), p. 482-489, 1980.
- Mawson, A., Johnston, K.P., Combes, J.R. e de Simone, J.M. Formation of poly(1,1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecylacrylate) submicron fibers and particles from supercritical carbon dioxide solution. Macromolecules, v. 28, p. 3182-3191, 1995.
- **McDonald, M.C. e Floudas, C.A.** *Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: Application to the NRTL equation.* Comp. Chem. Eng., v. 19 (11), p. 1111-1139, 1995.
- McHugh, M.A., Mallet, M.W. e Kohn, J.P. *High pressure fluid phase equilibria of alcohol-water-supercritical solvent mixtures*. In Chemical Engineering at Supercritical fluid conditions, ed. M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray and P. Davidson, 113,

Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sciences, 1983.

- McHugh, M.A. e Krukonis, V. Supercritical fluid extraction. Butterworth Publishers, London, 1986.
- McHugh, M.A. e Krukonis, V. Supercritical fluid extraction. Principles and practice. 2da ed., Butterworth Publishers, London, 1994.
- Michelsen, M.L. *The isothermal flash problem. Part II: Phase Split calculations*. Fluid Phase Equilibria, v. 9, p. 1-19, 1982.
- **Miller, M.M. e Luks, K.D.** *Observations on the multiphase equilibria behavior of CO*₂*-rich and ethane-rich mixtures.* Fluid Phase Equilibria, v. 44, p. 295-304, 1989.
- Mishima, K., Matsuyama, K. e Nagatani, M. Solubilities of poly(ethylene glycol)s in the mixtures of supercritical carbon dioxide and cosolvent. Fluid Phase Equilibria, v. 161, p. 315-324, 1999.
- **Modell, M. e Reid, R.** *Thermodynamic and its applications*. Englewood Cliffs Hall, Second Edition, 1983.
- Müller, E.A., Vega, L.F. e Gubbins, K.E. Theory and simulation of associating fluids: Lennard-Jones chains with association sites. Mol. Phys., v. 83 (6), p. 1209-1222, 1994.
- Nagarajan, N. e Robinson, R.L. Equilibrium phase compositions, phase densities and interfacial tensions for CO₂ + hydrocarbon systems. 3. CO₂ + cyclohexane. 4. CO₂ + benzene. J. Chem. Eng. Data, v. 32, p. 369-371, 1987.
- Nanda, V.S. e Simha, R. Equation of state for polymer liquids and glasses at elevated pressures. J. Chem. Phys., v. 41, p. 3870-3878, 1964.
- **Napper, D.H**. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. Academic Press, Londres, 1983.
- **Nelson, P.A.** *Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations.* Comp. Chem. Eng., v. 11, p. 581-591, 1987.
- **Ohanomah, M.O. e Thompson, D.W.** *Computation of multicomponent phase equilibria. Part III. Multiphase Equilibria.* Comp. Chem. Eng., v. 8 (3/4), p. 147-156, 1984.
- **O'Lenick, R., Li, X.J. e Chiew, Y.C.** Correlation functions of hard-sphere chain mixtures: Integral equation theory and simulation results. Mol. Phys., v. 86 (5), p. 1123-1135, 1995.
- O'Lenick, R. e Chiew, Y.C. Variational theory for Lennard-Jones chains. Mol. Phys., v. 85 (2), p. 257-269, 1995.

Panayiotou C.G. Makromol. Chem., v. 188, p. 2733, 1987

- Patton, C.L., Kisler, S.H. e Luks, K.D. Multiphase equilibrium behavior of a mixture of carbon dioxide, 1-decanol and tetradecane. Supercritical Fluid Engineering Science -Fundamentals and Applications, in E. Kiran, J.F. Brennecke (Eds). ACS Symp. Ser. 514 American Chemical Society, Washington, DC, p. 55-65, 1993.
- Patterson, D. Polym. Eng. Sci., v. 22, p. 64, 1982.
- **Paulaitis, M.E., Gilbert, M.L. e Nash, C.A.** Separation of ethanol water mixtures with supercritical fluids. Paper presented at the 2d. World Congress of Chemical Engineers, Montreal, Canada, October, 1981.
- Paulaitis, M.E., Kander, R.G. e Diandreth, J.R. Phase equilibria related to supercritical-fluid solvent extractions. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 88, p. 869, 1984.
- **Peng, D.Y., e Robinson, D.B.** *A new two constant equation of state*. Ind. Eng. chem. Fundam., v. 15, p. 59-64, 1976.
- Peters, C.J., Arons, J.S., Sengers, J.M.H.L. e Gallagher, J.S. Global phase behavior of mixtures of short and long n-alkanes. AIChE J., v. 34, n. 5, p. 834-839, 1988.
- Peters, C.J., De Roo, J.L., De Swaan Arons, J.S., Gallagher, J.S. e Sengers, J.M.H.L. *The search of the tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins.* Fluid Phase Equilibria, v. 51, p. 339-351, 1989.
- Peters, C.J. In Supercritical Fluids. Kiran, E. Levelt Sengers, J.M.H. Eds.: Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, p. 117, 1994.
- **Peters, C.J., Florusse, L.J., Hähre, S. e de Swaan Arons, J.** *Fluid multiphase equilibria* and critical phenomena in binary and ternary mixtures of carbon dioxide, certain *n-alkanols and tetradecane*. Fluid Phase Equilibria, v. 110, p. 157-173, 1995.
- Peters, C.J., Florusse, L.J. e Hähre, S. Measurements on multiphase equilibria in ternary mixtures of carbon dioxide, tetradecane and certain n-alkanols. J. Supercrit. Fluids, v. 9, p. 135-140, 1996.
- Peters, C.J. e Gauter, K. Ocurrence of holes in ternary fluid multiphase systems of near-critical carbon dioxide and certain solutes. Chem. Rev., v. 99, p. 419-431, 1999.
- **Pfohl, H., Petkov, S. e Brunner, G.** *Usage of PE. A program to calculate phase equilibria.* Ed. Herbert Utz Verlag – Wissenschaft, Munich, Germany, 1998.
- Pöhler, H. e Schneider, G.M. Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with tetradecanoic acid and docosane up to 43 MPa and 393 K: cosolvency effect and miscibility windows. Fluid Phase Equilibria, v. 110, p. 151-156, 1995.
- Pöhler, H., Scheidgen, A.L. e Schneider, G.M. Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with 1-alkanol and an n-alkane up to 100

MPa and 393 K: cosolvency effect and miscibility windows (Part II). Fluid Phase Equilibria, v. 115, p. 165-177, 1996.

- **Prausnitz, J.M.** *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.* Ch. 5, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- **Prausnitz, J.M., Lichtentaler, R.N. e de Azevedo, E.G.** *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.* Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.
- **Prausnitz, J.M., Lichtentaler, R.N. e de Azevedo, E.G.** *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.* Third edition, Prentice Hall, New Jersey, 1990.
- **Prausnitz, J.M., Lichtentaler, R.N. e de Azevedo, E.G.** *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.* Third edition, Prentice Hall, Madrid, 2000.
- Raeissi, S., Gauter, K. e Peters, C.J. Fluid multiphase behavior in quase-binary mixtures of carbon dioxide and certain 1-alkanols. Fluid Phase Equilibria, v. 147, p. 239-249, 1998.
- **Ramirez, L.P., Galeana, C.L. e Medina, C.T.** Application of the SPHCT model to the prediction of phase equilibria in CO₂-hydrocarbon systems. Fluid Phase Equilibria, v. 70, p. 1-18, 1991.
- Ratkowsky, D.A. Handbook of nonlinear regression models. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, EUA, 1989
- **Rodgers, P.A.** *Pressure-Volume-Temperature relationships for polymeric liquids: A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers.* J. Appl. Polym. Sci., v. 48, p. 1061-1080, 1993.
- Rowlinson, J. e Swinton, F. Liquids and liquids mixtures. Third edition, Butterworth & Co., London, 1982.
- Sanchez, I.C. e Lacombe, R.H. An elementary molecular theory of classical fluids. Pure *fluids*. J. Phys. Chem., v. 80, p. 2352-2362, 1976.
- Sanchez, I.C. e Lacombe, R.H. Statistical thermodynamics of polymer solutions. Macromolecules, v. 11, p. 1145-1156, 1978.
- **Sandler, S.I**. *The generalized van der Waals partition function. I. Basic theory.* Fluid Phase Equilibria, v. 19, p. 233-257, 1985.
- Sato, Y., Yurugi, M., Fujiwara, K., Takishima, S. e Masuoka, H. Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperatures and pressures. Fluid Phase Equilibria, v. 125, p. 129-138, 1996.
- Sato, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Takishima, S. e Masuoka, H. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density

polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures. Fluid Phase Equilibria, v. 162, p. 261-276, 1999.

- Sato, Y., Takikawa, T., Sorakubo, A., Takishima, S. e Masuoka, H. Solubility and diffusion coefficients of carbon dioxide in biodegradable polymers. Ind. Eng. Chem. Res., v. 39, p. 4813-4819, 2000a.
- Sato, Y., Inohara, K., Takishima, S., Masuoka, H., Imaizumi, M. Yamamoto, H. e Takasugi, M. Pressure-volume-temperature behavior of polylactide, poly(butylene succinate), and poly(butylene succinate-co-adipate. Polym. Eng. Sci., v. 40, p. 2602-2609, 2000b.
- Sato, Y., Takikawa, T., Takishima, S. e Masuoka, H. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene. J. Supercrit. Fluids, v. 19, p. 187-198, 2001.
- Scheidgen, A.L. Fluid phase equilibria of binary and ternary carbon dioxide mixtures with low-volatile organic substances up to 100 MPa cosolvency effect, miscibility windows and holes in the critical surface. Ph.D. Thesis. Ruhr-Universität Bochum, Germany, 1997.
- Scheidgen, A.L. e Schneider, G.M. Complex phase equilibrium phenomena in ternary mixtures up to 100 MPa : cosolvency, holes, windows, and island Reviews and new results. Fluid Phase Equilbria., v. 194-197, p. 1009-1028, 2002..
- **Schneider, G.M.** Influence of the pressure on the separation of liquid systems. IV. Separation of the liquid system n-alcane + CO₂ until -60 °C and 1500 bar. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 70, p. 10-16, 1966a.
- Schneider, G.M. *Phase equilibria of liquid systems at high pressure*. Ber. Bunsenges..Phys. Chem., v. 70, p. 497-520, 1966b.
- Schneider, G.M. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., v. 64 (88), p. 9, 1968.
- Schneider, G.M. *Phase equilibria in fluid mixtures at high-pressure*. Adv. Chem. Phys., v. 17, p. 1-42, 1970.
- Schneider, G.M., Stahl, E. e Wilke, G. (Eds.). *Extraction with supercritical gases*. Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
- Schneider, G.M. *Physico-chemical properties and phase equilibria of pure fluids and fluid mixtures at high pressure*, in: E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers (Eds). Supercritical Fluids. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 91-115, 1994a.
- Schneider, G.M. Applications of fluid mixtures and supercritical solvents: a survey, in: E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers (Eds). Supercritical Fluids. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 739-757, 1994b.

Scott, R.L. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 76, p. 296, 1972.

- Scott, R.L. e van Konynenburg, P.H. 2. Static properties of solutions. Discuss. Faraday Soc., v. 49, p. 87-97, 1970.
- Seckner, A.J., McClellan, A.K. e McHugh, M.A. *High-pressure solution behavior of the polystyrene toluene ethane system*. AIChE J., v. 34, p. 9-16, 1988.
- Shaver, R.D., Robinson, R.L. e Gasem K.A.M. Modified SPHCT equation of state for improved predictions of equilibrium and volumetric properties of pure fluids. Fluid Phase Equilibria, v. 112, p. 223-248, 1995.
- Shukla, K.P. e Chapman, W.G. SAFT equation of state for fluid mixtures of hard chain copolymers. Mol. Phys., v. 91, p. 1075-1082, 1997.
- Smith, J.M. e van Ness, H.C. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill International Editions. Chemical Engineering Series. Fourth Edition, 1987.
- **Sørensen, J.M., Magnussen, T., Rasmussen, P. e Fredenslund, A.A.** *Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction. Part I Retrieval.* Fluid Phase Equilibria, v. 2, p. 297-309, 1979.
- **Stragevitch, L. e d'Avila, S.G.** *Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data.* Braz. J. Chem. Eng., v. 14, p. 41-52, 1997.
- **Tait, P.G.** *Report on Some of the physical properties of fresh water and sea water.* Phys. Chem., v. 2, p. 1-76, 1888.
- Tanaka, H., Harada, S., Kurosawa, H. e Kajima, M. A new immobilized cell system with protection against toxic solvents. Biotech. Bioeng., v. 30, n. 1, p. 22-30, 1987.
- **Tavares, F.W., Chang, J. e Sandler, S.I.** A completely analytic equation of state for the square-well chain fluid of variable well width. Fluid Phase Equilibria, v. 140, p. 129-143, 1997.
- **Todd, D.B**. *Phase equilibria in systems with supercritical ethylene*., Ph. D. dissertation, Princeton Univ., 1952
- Tom, J.W., Debenedetti, P.G. e Jerome, R. Precipitation of poly(L-lactic acid) and composite poly(L-lactic acid)-pyrene particles by rapid expansion of supercritical solutions. J. Supercrit. Fluids, v..7, p. 9-29, 1994.
- **Tom, J.W. e Debenedetti, P.G.** Formation of bioerodible polymeric microspheres and microparticles by rapid expansion of supercritical solutions. Biotech. Prog., v.7, p. 403-411, 1991.
- Topliss, R.J., Dimitrelis, D. e Prausnitz, J.M. Computational aspects of a non-cubic

equation of state for phase equilibrium calculations. Effect of density-dependende mixing rules. Comp. Chem. Eng., v. 12 (5), p. 483-489, 1988.

- Tork, T., Sadowski, G., Arlt, W., de Haan, A. e Krooshof, G. Modeling of high-pressure phase equilibria using the Sako-Wu-Prausnitz equation of state. I. Pure-components and heavy n-alkanes solutions. Fluid Phase Equilibria, v. 163, p. 61-77, 1999a.
- Tork, T., Sadowski, G., Arlt, W., de Haan, A. e Krooshof, G. Modeling of high-pressure phase equilibria using the Sako-Wu-Prausnitz equation of state. II. Vapour-liquid equilibria and liquid-liquid equilibria in polyolefin systems. Fluid Phase Equilibria, v. 163, p. 79-98, 1999b.
- Tumakaka, F. Gross, J. e Sadowski, G. Modeling of polymer phase equilibria using *Perturbed-Chain SAFT*. Fluid Phase Equilibria, v. 194-197, p. 541-551, 2002.
- Valderrama, J.O. The state of the cubic equations of state. Ind. Eng. Chem. Res., v. 42, p. 1603-1618, 2003.
- Van Konynenburg, P.H. *Critical lines and phase equilibria in binary mixtures*. PhD Thesis, University of California, Los Angeles, 1968.
- Van Konynenburg, P.H. e Scott, R.L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. Phil. Trans. of the Royal Society (London), v. 298, p. 495-540, 1980.
- Van Pelt, A., Peters, C.J. e Arons, J.S. Liquid-liquid inmiscibility loops predicted with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory. J. Chem. Phys., v. 95, p. 7569-7576, 1991.
- Van Pelt, A., Peters, C.J. e Arons, J.S. Application of the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory for pure components near the critical point. Fluid Phase Equilibria, v. 74, p. 67-83, 1992.
- Van Pelt, A., Peters, C.J. e Arons, J.S. Calculation of critical lines in binary mixtures with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory. Fluid Phase Equilibria, v. 84, p. 23-47, 1993.
- Viras, F. e Viras, K. Preferential solvation in polymer cosolvent systems: Polystyrene + cyclohexane + ethanol and poly(vinyl-2-pyridine) + nitromethane + carbon tetrachloride. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., v. 26, p. 2525-2533, 1988.
- Wang, J.L., Wu, G.W. e Sadus, R.J. *Closed-loop liquid-liquid equilibria and the global phase behaviour of binary mixtures involving hard-sphere + van der Waals interactions.* Mol. Phys., v. 98, p. 715-723, 2000.
- Wei, Y. S. e Sadus, R. J. Equations of State for the Calculation of Fluid Phase Equilibria. AIChE J. v. 46, p. 169, 2000.
- Weinstock, J.J. Phase equilibrium at elevated pressure in ternary system of ethylene and water and organic liquids. Ph.D. dissertation, Princeton Univ., 1952.

- Wertheim, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. 1. Statistical thermodynamic. J. Stat. Phys., v. 35 (1/2), 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 (1/2), p. 35-47, 1984b.
- Wertheim, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. J. Stat. Phys., v. 42 (3/4), p. 459-476, 1986a.
- Wertheim, M.S. Fluids of dimerizing hard-spheres, and fluid mixtures of hard-spheres and dispheres. J. Chem. Phys., v. 85, p. 2929-2936, 1986b.
- Wertheim, M.S. *Thermodynamic perturbation-theory of polymerization*. J. Chem. Phys., v. 87, p. 7323-7331, 1987.
- Wiesmet, V., Weidner, E., Behme, S., Sadowski, G. e Arlt, W. Measurement and modeling of high-pressure phase equilibria in the system polyethylene glycol (PEG) propane, PEG nitrogen and PEG carbon dioxide. J. Supercrit. Fluids, v. 17, p. 1-12, 2000.
- Wolf, B.A. e Blaum, G. Measured and calculated solubility of polymers in mixed solvents: Monotony and cosolvency. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., v. 13, p. 1115-1132, 1975.
- Wohlfarth, C. Vapour-liquid equilibria of concentrated poly(styrene-co-butadiene) and poly(styrene-co-acrylonitrile) solutions. Macromolecules Chem. Phys., v. 198, p. 2689, 1997.
- **Wohlfarth, C.** *Thermodynamic data of polymer solutions at elevated pressures.* CRC Press LLC, Florida, 2004.
- Yelash, L.V. e Kraska, T. Closed-loops of liquid-liquid inmiscibility in binary mixtures of equal sized molecules predicted with a simple theoretical equation of state. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 102, p. 213-223, 1998.
- Yethiraj, A., Hall, C.K. e Honnell, K.G. Site-site correlations in short chain fluids. J. Chem. Phys., v. 93, p. 4453-4461, 1990.
- Yethiraj, A. e Hall, C.K. Montecarlo simulations and integral equation theory for microscopic correlations in polymeric fluids. J. Chem. Phys., v. 96, p. 797-807, 1992.
- Zoller, P. e Walsh, D.J. Standard Pressure-Volume-Temperature data for polymers. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, Basel, 1998.

A P Ê N D I C E S

APÊNDICE A

MODELAGEM DAS LINHAS CRÍTICAS DE SISTEMAS

BINÁRIOS E TERNÁRIOS

A.1. Estabilidade Termodinâmica.

CRITÉRIO CRÍTICO

Segundo Heidemann e Khalil (1980), a derivação do critério crítico começa da condição de estabilidade termodinâmica. A distância D tangente ao plano deve ser positiva (Gibbs, 1876) para uma fase homogênea sujeita a qualquer variação isotérmica desde um estado de referência (denotado pelo subscrito o):

$$D = \left[A - A_0 - \sum_{i}^{NC} \mu_{i0} \Delta n_i \right]_{T_0, V_0} > 0$$
(A.1)

Expandindo a energia livre de Helmholtz, A, em uma série de Taylor para variações no número de moles, tem-se:

$$D = \underbrace{\frac{1}{2!} \sum_{j}^{NC} \sum_{i}^{NC} \left[\frac{\partial^{2} A}{\partial n_{i} \partial n_{j}} \right] \Delta n_{i} \Delta n_{j}}_{b}}_{b} + \underbrace{\frac{1}{3!} \sum_{k}^{NC} \sum_{j}^{NC} \sum_{i}^{NC} \left[\frac{\partial^{3} A}{\partial n_{i} \partial n_{j} \partial n_{k}} \right] \Delta n_{i} \Delta n_{j} \Delta n_{k}}_{c}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{4!} \sum_{l}^{NC} \sum_{k}^{NC} \sum_{j}^{NC} \sum_{i}^{NC} \left[\frac{\partial^{4} A}{\partial n_{i} \partial n_{j} \partial n_{k} \partial n_{l}} \right] \Delta n_{i} \Delta n_{j} \Delta n_{k} \Delta n_{l}}_{d} + \ldots \ldots$$
(A.2)

onde:

b, c e d são o segundo, terceiro e quarto coeficiente de estabilidade, respectivamente.

A.2. Determinação dos Pontos Críticos (Heidemann e Khalil, 1980).

No ponto crítico, os primeiros dois termos da equação (A.2) devem ser zeros. Este corresponde ao seguinte critério crítico:

$$b = \frac{1}{2}Q.\Delta n = 0 \tag{A.3}$$

onde:

$$\Delta n = \left[\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_C\right]^T \tag{A.4}$$

onde Δn é um vetor unitário das composições perturbadas, isto é:

$$Q = \sum_{i}^{NC} \sum_{j}^{NC} Q_{ij} = \left[\frac{\partial^2 (A/RT)}{\partial n_i \partial n_j} \right]_{\substack{i=1,C\\j=1,C}} = \left[\frac{\partial \ln \hat{f_i}}{\partial n_j} \right]_{\substack{i=1,C\\j=1,C}} \Delta n^T \cdot \Delta n = 1$$
(A.5)

e

$$c = \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \left[\frac{\partial^3 (A/RT)}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right] \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0$$
(A.6)

$$c = \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \left[\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_i}{\partial n_j \partial n_k} \right] \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k$$
(A.7)

A primeira condição crítica (A.3) define o limite de estabilidade (curva espinodal). O ponto crítico é estável se a forma cúbica na equação (A.7) é zero.

A.3. Conectando o Método de Heidemann e Khalil com o Programa para calcular o Equilíbrio de Fases.

Para a primeira derivada na equação (A.5), a perturbação dos moles do componente j é:

$$n_{T}' = \sum_{\substack{k=1\\j\neq k}}^{NC} n_{k} + \left(n_{j} + \Delta n_{j}\right) \longrightarrow \qquad x_{i}' = \frac{n_{i}}{n_{T}'}$$
(A.8)

$$n_T^{"} = \sum_{\substack{k=1\\j\neq k}}^{NC} n_k + \left(n_j - \Delta n_j\right) \longrightarrow x_i^{"} = \frac{n_i}{n_T^{"}}$$
(A.9)

então a derivada do logaritmo da fugacidade do componente "i" com o números de moles do componente "j" é:

$$\left[\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial n_j}\right] = \frac{\ln f_i(T, \underline{V}', x') - \ln f_i(T, \underline{V}'', x'')}{2*h_j}$$
(A.10)

Para a segunda derivada na equação (A.7), as perturbações dos moles do componente "j" e dos moles do componente "k" são:

$$n'_{T} = \sum_{\substack{l=1\\j\neq l\\k\neq l}}^{NC} n_{l} + \left(n_{j} + \Delta n_{j}\right) + \left(n_{k} + \Delta n_{k}\right) \longrightarrow x'_{i} = \frac{n_{i}}{n'_{T}}$$
(A.11)

$$n_T^{"} = \sum_{\substack{l=1\\j\neq l\\k\neq l}}^{NC} n_l + \left(n_j - \Delta n_j\right) + \left(n_k + \Delta n_k\right) \longrightarrow x_i^{"} = \frac{n_i}{n_T^{"}}$$
(A.12)

$$n_T^{""} = \sum_{\substack{l=1\\j\neq l\\k\neq l}}^{NC} n_l + \left(n_j + \Delta n_j\right) + \left(n_k - \Delta n_k\right) \longrightarrow x_i^{""} = \frac{n_i}{n_T^{""}}$$
(A.13)

$$n_T^{m} = \sum_{\substack{l=1\\j\neq l\\k\neq l}}^{NC} n_l + \left(n_j - \Delta n_j\right) + \left(n_k - \Delta n_k\right) \longrightarrow \qquad x_i^{m} = \frac{n_i}{n_T^m}$$
(A.14)

então a segunda derivada do logaritmo da fugacidade do componente "i" com o números de moles do componente "j" e o número de moles do componente "k" é:

$$\left[\frac{\partial^{2} \ln \hat{f}_{i}}{\partial n_{j} \partial n_{k}}\right] = \frac{\ln f_{i}(T, \underline{V}', x') - \ln f_{i}(T, \underline{V}'', x'') - \ln f_{i}(T, \underline{V}''', x''') + \ln f_{i}(T, \underline{V}''', x''')}{4*\Delta n_{j}*\Delta n_{k}}$$
(A.15)

lembre-se que o volume molar, \underline{V} é função do número de moles totais.

A fugacidade pode ser calculada a partir das relações fundamentais da termodinâmica:

$$\hat{f}_i = x_i \hat{\phi}_i P \longrightarrow \ln \hat{f}_i = \ln \hat{\phi}_i + \ln(x_i P)$$
 (A.16)

onde:

$$\ln \hat{\phi}_{i} = \frac{1}{RT} \int_{V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_{i}} \right)_{T,V,n_{i\neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{PV}{RT} \right)$$
(A.17)

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_{i}}\right)_{T,V,n_{i\neq j}} = f(EDE) \rightarrow EDE \begin{cases} Cúbicas \begin{cases} SRK \\ PR \\ PTV \\ Não Cúbicas \end{cases}$$
(A.18)

A.4. Testes de Estabilidade dos Pontos Críticos (van Pelt et al., 1993).

Uma descrição termodinâmica do comportamento de fases é sempre completada testando a estabilidade de fase. A termodinâmica clássica provê os testes seguintes:

i) Teste de estabilidade mecânica. Para que uma fase seja mecanicamente estável, a pressão crítica calculada deve ser positiva e sua primeira derivada parcial com respeito ao volume deve ser negativa:

$$P_C > 0$$
 ; $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{n,T_C} < 0$ (A.19)

ii) Teste de estabilidade de difusão local. Em uma fase crítica, os coeficientes b e c nas equações (A.3) e (A.6) são iguais a zero. A fase crítica será estável com respeito a pequenas flutuações de composições se o coeficiente de estabilidade de quarta ordem d, equação (A.2) (Kolar e Kojima, 1996) é positivo.

$$d > 0$$
 (A.20)

iii) Teste de estabilidade global. Um ponto crítico calculado será estável se não houver nenhuma fase adicional com a mais baixa energia de Gibbs a uma determinada temperatura e pressão (Baker et al, 1982). Nos trabalhos relacionados à modelagem das linhas críticas, foi usado o critério de estabilidade global pelo método de busca proposto por Michelsen (1982).

A.5. Fluxograma do Cálculo.



A.6. Cálculo Numérico do Coeficiente D.

Segundo a equação (A.2), o quarto coeficiente de estabilidade é:

$$d = \frac{1}{4!} \sum_{l=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{l=1}^{NC} \left[\frac{\partial^4 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k \partial n_l} \right] \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \Delta n_l$$
(A.21)

Em termos da fugacidade, tem-se que:

$$d = \frac{1}{4!} \sum_{l=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NC} \left[\frac{\partial^3 \ln \hat{f}_i}{\partial n_j \partial n_k \partial n_l} \right] \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \Delta n_l$$
(A.22)

Aplicando a definição das derivadas parciais, tem-se:

$$\left[\frac{\partial^{3}\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}\partial n_{k}\partial n_{l}}\right] = \frac{\partial}{\partial n_{l}} \left[\frac{\partial^{2}\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}\partial n_{k}}\right] = \frac{\partial}{\partial n_{l}} \left[\frac{\partial}{\partial n_{k}} \left[\frac{\partial\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}}\right]\right]$$
(A.23)

então:

$$\frac{\partial}{\partial n_{l}} \left[\frac{\partial}{\partial n_{k}} \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_{i}}{\partial n_{j}} \right) \right] = \frac{\left[\frac{\partial}{\partial n_{k}} \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_{i}}{\partial n_{j}} \right) \right]_{n_{l} + \Delta n_{l}} - \left[\frac{\partial}{\partial n_{k}} \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_{i}}{\partial n_{j}} \right) \right]_{n_{l} - \Delta n_{l}}}{2 * \Delta n_{l}}$$
(A.24)

As segundas derivadas na equação (A.24) podem-se calcular da seguinte maneira:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_{k}}\left(\frac{\partial\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}}\right)\right]_{n_{l}+\Delta n_{l}} = \frac{\left(\frac{\partial\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}}\right)_{n_{k}+\Delta n_{k},n_{l}+\Delta n_{l}} - \left(\frac{\partial\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}}\right)_{n_{k}-\Delta n_{k},n_{l}+\Delta n_{l}}}{2*\Delta n_{k}}$$
(A.25)

e

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_{k}}\left(\frac{\partial\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}}\right)\right]_{n_{l}-\Delta n_{l}} = \frac{\left(\frac{\partial\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}}\right)_{n_{k}+\Delta n_{k},n_{l}-\Delta n_{l}} - \left(\frac{\partial\ln\hat{f}_{i}}{\partial n_{j}}\right)_{n_{k}-\Delta n_{k},n_{l}-\Delta n_{l}}}{2*\Delta n_{k}}$$
(A.26)

e onde as primeiras derivadas podem-se calcular como:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial n_j}\right)_{n_k + \Delta n_k, n_l + \Delta n_l} = \frac{\left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j + \Delta n_j, n_k + \Delta n_k, n_l + \Delta n_l} - \left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j - \Delta n_j, n_k + \Delta n_k, n_l + \Delta n_l}}{2*\Delta n_j}$$
(A.27)

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial n_j}\right)_{n_k - \Delta n_k, n_l + \Delta n_l} = \frac{\left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j + \Delta n_j, n_k - \Delta n_k, n_l + \Delta n_l} - \left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j - \Delta n_j, n_k - \Delta n_k, n_l + \Delta n_l}}{2*\Delta n_j}$$
(A.28)

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial n_j}\right)_{n_k + \Delta n_k, n_l - \Delta n_l} = \frac{\left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j + \Delta n_j, n_k + \Delta n_k, n_l - \Delta n_l} - \left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j - \Delta n_j, n_k + \Delta n_k, n_l - \Delta n_l}}{2*\Delta n_j}$$
(A.29)

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial n_j}\right)_{n_k - \Delta n_k, n_l - \Delta n_l} = \frac{\left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j + \Delta n_j, n_k - \Delta n_k, n_l - \Delta n_l} - \left(\ln \hat{f}_i\right)_{n_j - \Delta n_j, n_k - \Delta n_k, n_l - \Delta n_l}}{2*\Delta n_j}$$
(A.30)

onde Δn_j , Δn_k e Δn_l são as perturbações dos moles dos componentes j, k e l respectivamente. Com estas perturbações tem-se que calcular o novo número total de moles e com este recalcular as novas frações molares assim como também o novo volume molar. Com estes dados, pode-se calcular a fugacidade (equação A.16) mediante o coeficiente de fugacidade (equação A.17) na forma numérica (equação A.18).

Assim, suponha-se que se deseja calcular: $(\ln \hat{f}_i)_{n_j+\Delta n_j,n_k-\Delta n_k,n_l-\Delta n_l}$. Inicialmente, tem-se o volume molar, \underline{V} , tomando uma base de número de moles totais como n_T, então o volume absoluto é $V = n_T \underline{V}$ e n_T = n₁ + n₂ + + n_i + n_j + n_k + n_l + + n_C. Os moles dos componentes j, k e l sofrem perturbações: n_j' = n_j + Δn_j , n_k' = n_k - Δn_j , n_l' = n_l + Δn_l . Assim, o novo número de moles totais é: n_T' = n₁ + n₂ + + n_i + n_j' + n_k' + n_l' + + n_C, e o novo volume molar é: $\underline{V}' = \frac{V}{n_T'}$.
APÊNDICE B

DETERMINAÇÃO NUMÉRICA DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE

A perturbação do número de moles do componente *i* na mistura é:

$$n_{T}' = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{NC} n_{j} + (n_{i} + \Delta n_{i})$$
(B.1)

$$n_{T}^{"} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{NC} n_{j} + (n_{i} - \Delta n_{i})$$
(B.2)

então a variação da pressão com o número de moles do componente *i* é feito numericamente, evitando a necessidade de se ter que conhecer antecipadamente a forma da função, neste caso, do modelo termodinâmico (EDE), assim:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \frac{P(n_T, T, V) - P(n_T^{"}, T, V)}{2*\Delta n_i}$$
(B.3)

substituindo a equação (B.3) na equação (2.23), ela fica como:

$$\ln \hat{\phi}_{i} = \frac{1}{RT} \int_{V}^{\infty} \left[\left\{ \frac{P(n_{T}, T, V) - P(n_{T}, T, V)}{2 * error} \right\} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z$$
(B.4)

A integral da equação (B.4) é resolvida numericamente usando o método de Simpson (3/8).

APÊNDICE C

Equações para os Fatores de Separação : α e β

Balanço Global de Massa:

$$F = L^{I} + L^{II} + V \tag{C.1}$$

Balanço de Massa por componente:

$$Fz_{i} = L^{I}x_{i}^{I} + L^{II}x_{i}^{II} + Vy_{i}$$
(C.2)

Definindo-se:

$$\alpha = \frac{V}{F} \qquad ; \qquad 0 \le \alpha \le 1 \tag{C.3}$$

$$\beta = \frac{L^{I}}{L^{I} + L^{II}} \qquad ; \qquad 0 \le \beta \le 1 \tag{C.4}$$

$$K_i^I = \frac{y_i}{x_i^I} \tag{C.5}$$

$$K_i^{II} = \frac{y_i}{x_i^{II}} \tag{C.6}$$

Rearranjo das equações:

da equação (C.4):

$$L^{I} = \beta \left(L^{I} + L^{II} \right) \tag{C.7}$$

da equação (C.4):

$$L^{II} = (1 - \beta) \left(L^{I} + L^{II} \right) \tag{C.8}$$

da equação (C.1):

$$L^{I} + L^{II} = F - V \qquad (/F)$$

$$\frac{L^{I} + L^{II}}{F} = (1 - \alpha)$$

$$L^{I} + L^{II} = F(1 - \alpha) \qquad (C.9)$$

Substituindo as equações (C.7), (C.8) e (C.9) na equação (C.2):

$$Fz_i = \beta(1-\alpha)Fx_i^I + (1-\alpha)(1-\beta)Fx_i^{II} + Vy_i$$

dividindo a equação acima por F, tem-se:

$$z_{i} = \beta (1 - \alpha) x_{i}^{I} + (1 - \alpha) (1 - \beta) x_{i}^{II} + \alpha y_{i}$$
(C.10)

expressando a equação (C.10) em termos de:

1.
$$x_{i}^{I}, K_{i}^{I} e K_{i}^{II}$$
:
 $z_{i} = \beta(1-\alpha)x_{i}^{I} + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}}\right)x_{i}^{I} + \alpha K_{i}^{I}x_{i}^{I}$
 $z_{i} = \left[\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}}\right) + \alpha K_{i}^{I}\right]x_{i}^{I}$
 $x_{i}^{I} = \frac{z_{i}}{\left[\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}}\right) + \alpha K_{i}^{I}\right]}$
(C.11)
2. $x_{i}^{II}, K_{i}^{I} e K_{i}^{II}$:

$$z_{i} = \beta (1 - \alpha) \left(\frac{K_{i}^{H}}{K_{i}^{H}} \right) x_{i}^{H} + (1 - \alpha) (1 - \beta) x_{i}^{H} + \alpha K_{i}^{H} x_{i}^{H}$$

$$z_{i} = \left[\beta (1 - \alpha) \left(\frac{K_{i}^{H}}{K_{i}^{H}} \right) + (1 - \alpha) (1 - \beta) + \alpha K_{i}^{H} \right] x_{i}^{H}$$

$$x_{i}^{H} = \frac{z_{i}}{\left[\beta (1 - \alpha) \left(\frac{K_{i}^{H}}{K_{i}^{H}} \right) + (1 - \alpha) (1 - \beta) + \alpha K_{i}^{H} \right]}$$
(C.12)
3. $y_{i}, K_{i}^{T} \in K_{i}^{II}$:
$$z_{i} = \beta (1 - \alpha) \left(\frac{y_{i}}{K_{i}^{H}} \right) + (1 - \alpha) (1 - \beta) \left(\frac{y_{i}}{K_{i}^{H}} \right) + \alpha y_{i}$$

$$z_{i} = \left[\beta (1 - \alpha) \left(\frac{1}{K_{i}^{H}} \right) + (1 - \alpha) (1 - \beta) \left(\frac{1}{K_{i}^{H}} \right) + \alpha \right] y_{i}$$

$$y_{i} = \frac{z_{i}}{\left[\beta (1 - \alpha) \left(\frac{1}{K_{i}^{H}} \right) + (1 - \alpha) (1 - \beta) \left(\frac{1}{K_{i}^{H}} \right) + \alpha \right]}$$
(C.13)

No equilíbrio, tem-se:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i^I = 1 \qquad ; \qquad \sum_{i=1}^{NC} x_i^{II} = 1 \qquad ; \qquad \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1$$

Portanto para o EL^IV, tem-se: $\sum_{i=1}^{NC} x_i^I - \sum_{i=1}^{NC} y_i = 0$

Utilizando as equações (C.11) e (C.13), tem-se:

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{\left[\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_i^I}{K_i^{II}}\right) + \alpha K_i^I\right]} - \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{\left[\beta(1-\alpha)\left(\frac{1}{K_i^I}\right) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{1}{K_i^{II}}\right) + \alpha\right]} = 0$$

Multiplicando e dividindo o 2do termo por K_i^{I} e ajustando, obtem-se:

$$f_{1}(\alpha,\beta) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_{i}(1-K_{i}^{T})}{\left[\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_{i}^{T}}{K_{i}^{T}}\right) + \alpha K_{i}^{T}\right]} = 0$$
(C.14)

Analogamente para o EL^IL^{II}, tem-se: $\sum_{i=1}^{NC} x_i^I - \sum_{i=1}^{NC} x_i^{II} = 0$

e

$$f_{2}(\alpha,\beta) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_{i} \left(1 - \frac{K_{i}^{T}}{K_{i}^{T}}\right)}{\left[\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_{i}^{T}}{K_{i}^{T}}\right) + \alpha K_{i}^{T}\right]} = 0$$
(C.15)

Da mesma forma, para o EL^{II}V, tem-se: $\sum_{i=1}^{NC} x_i^{II} - \sum_{i=1}^{NC} y_i = 0$

e

$$f_{3}(\alpha,\beta) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_{i} \left(\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}} - K_{i}^{I}\right)}{\left[\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)\left(\frac{K_{i}^{I}}{K_{i}^{II}}\right) + \alpha K_{i}^{I}\right]} = 0$$
(C.16)

APÊNDICE D

Cálculo do Ponto Tricrítico e do Ponto Dicrítico Final

D.1. Ponto Tricrítico (TCP).

Considerando que o cálculo de G_{2x} usando um modelo termodinâmico como a EDE PC-SAFT requer de um moderado esforço matemático, a formula para o G_{3x} é muito mais complexa para ser avaliada mediante o cálculo analítico; assim, o cálculo analítico de derivadas maiores até a G_{6x} é quase impossível. Portanto, nós calculamos essas derivadas por diferenciação numérica. Porém, é importante ter cuidado que ao usar técnicas de diferenciação numérica na parte residual da energia livre de Gibbs, todas as derivadas do termo de mistura ideal divergem para $x_1 \rightarrow 1,00$ ou $x_1 \rightarrow 0.00$, provocando uma severa perda da precisão numérica. As equações usadas na computação das derivadas da energia livre de Gibbs são:

$$G_{1x} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{T,P,x_j} = \frac{G(T,P,x_i+\delta_x,x_{j\neq i}) - G(T,P,x_i-\delta_x,x_{j\neq i})}{2*\delta_x}$$
(D.1)

$$G_{2x} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2}\right) = \frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)}{\partial x_i} = \frac{\partial G_{1x}}{\partial x_i}$$
(D.2)

$$G_{nx} = \frac{\partial G_{(n-1)x}}{\partial x_i} \tag{D.3}$$

onde G(T,P,x) depende do modelo termodinâmico que esta sendo usado para determinar os fenômenos críticos. Assim, para a EDE PC-SAFT, tem-se:

$$\overline{G} = \overline{G}_{(T,V,N)}^{ideal} + \overline{G}_{(T,V,N)}^{res}$$
(D.4)

$$\frac{\overline{G}_{(T,V,N)}}{RT} = \frac{A_{(T,V,N)}^{res}}{RT} + (Z-1) - \ln(Z) = \widetilde{a}^{res} + (Z-1) - \ln(Z)$$
(D.5)

onde \tilde{a}^{res} é a energia livre de Helmholtz residual molar e Z é o fator de compressibilidade. A energia livre de Helmholtz residual molar é obtida da equação (4.2) e o coeficiente de compressibilidade é obtido da equação (4.3).

D.2. Ponto Dicrítico Final (DCEP).

Uma expressão para a inclinação da linha de três fases no *ponto crítico final* é improvável ser encontrada em livros de termodinâmica, mas Deiters e Pegg (1989) deram uma dedução matemática desta inclinação.

Para uma mistura binária, o diferencial total de energia livre molar de Gibbs é dado por:

$$d\overline{G} = -\overline{S}dT + \overline{V}dP + G_x dx_i \tag{D.6}$$

os potenciais químicos podem ser calculados de:

$$\mu_i = \overline{G} - (-1)^i (1 - x_i) G_x \qquad i = 1, 2, .. NC \qquad (D.7)$$

Isto leva às seguintes expressões para as diferenciais dos potenciais químicos:

$$d\mu_{1} = -(\overline{S} + x_{2}S_{x})dT + (\overline{V} + x_{2}V_{x})dP + x_{2}G_{2x}dx_{1}$$

$$d\mu_2 = -(\overline{S} + x_1 S_x) dT + (\overline{V} - x_1 V_x) dP - x_1 G_{2x} dx_1$$
(D.8)

No *ponto crítico final* (critical endpoint) de duas fases, uma fase crítica e a outra uma fase auxiliar, ambas em equilíbrio, Deiters e Pegg postulam:

$$d\mu_i^c = d\mu_i^a \qquad \qquad i = 1,2 \tag{D.9}$$

inserindo a equação (D.8) na equação (D.9) obtem-se um conjunto de duas equações lineares.

Na fase crítica, G_{2x}^{c} é quase zero, ou seja, é insignificante seu valor, assim os termos que contem dx₁ não são levados em conta. Os termos contendo dx₁^a podem ser eliminados da equação (D.9). Os outros termos podem ser arranjados em:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S}^c - \overline{S}^a - (x_1^c - x_1^a)S_x^c}{\overline{V}^c - \overline{V}^a - (x_1^c - x_1^a)V_x^c}$$
(D.10)

Esta é a inclinação da linha de três fases no *ponto crítico final* em uma projeção PT. Para um DCEP, esta inclinação é a mesma que a inclinação da linha crítica. A equação (3.4) é a representação matemática desta condição.

Entropia.

A entropia molar residual em função da energia livre de Helmholtz residual é:

$$\frac{\overline{S}^{res}(P,T)}{R} = -T \left[\left(\frac{\partial \widetilde{a}}{\partial T}^{res} \right)_{\rho,x_i} + \frac{\widetilde{a}^{res}}{T} \right] + \ln(Z)$$
(D.11)

onde a entropia absoluta pode ser obtida a partir da entropia residual na seguinte expressão:

$$\overline{S} = \overline{S}_{(T,V,N)}^{ideal} + \overline{S}_{(T,V,N)}^{res}$$
(D.12)

a diferencial da energia livre de Helmholtz residual com respeito à temperatura é calculada numericamente

$$\left(\frac{\partial \widetilde{a}^{res}}{\partial T}\right)_{\rho,x_i} = \frac{\widetilde{a}_{T+\Delta T}^{res} - \widetilde{a}_{T-\Delta T}^{res}}{2\Delta T}$$
(D.13)

e a energia livre de Helmholtz residual é calculada da EDE PC-SAFT usando a seguinte definição:

$$\widetilde{a}_{T,\rho,x_i}^{res} = \widetilde{a}_{T,\rho,x_i}^{hc} + \widetilde{a}_{T,\rho,x_i}^{disp}$$
(4.2)

Assim, $S_{2x}^{\ c}$ pode ser obtido numericamente usando as seguintes relações:

$$\overline{S}_{1x} = \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial x_i}\right)_{T,P,x_i} = \frac{\overline{S}(T,P,x_i+\delta_x,x_{j\neq i}) - \overline{S}(T,P,x_i-\delta_x,x_{j\neq i})}{2*\delta_x}$$
(D.14)

$$\overline{S}_{2x} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial x_{i}}\right)}{\partial x_{i}}\right)_{T,P,x_{j}} = \frac{\left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial x_{i}}\right)_{(T,P,x_{i}+\delta_{x},x_{j\neq i})} - \left(\frac{\partial \overline{S}}{\partial x_{i}}\right)_{(T,P,x_{i}-\delta_{x},x_{j\neq i})}}{2*\delta_{x}}$$
(D.15)

Volume

$$\overline{V} = \frac{1}{\overline{\rho}} \tag{D.16}$$

$$\overline{\rho} = \frac{\rho}{N_{AV}} \left(10^{10} \frac{A}{m} \right)^3 \left(10^{-3} \frac{kmol}{mol} \right)$$
(D.17)

ρ é a densidade de moléculas e tem unidades de Å⁻³ e N_{AV} = 6,023 * 10²³ mol⁻¹. ρ é calculado a partir de η (densidade reduzida):

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left(\sum x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \tag{D.18}$$

e η é calculada com a EDE PC-SAFT a uma pressão e temperatura determinada.

Pressão

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

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta}\right)_{T,x_i}$$
(D.19)

a pressão pode ser calculada aplicando a seguinte relação:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\mathring{A}}{m}\right)^3 \quad ; \qquad \text{N/m}^2 \tag{D.20}$$

onde k é o número de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Potencial químico

O potencial químico residual pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$\frac{\mu_k^{res}(T,v)}{kT} = \widetilde{a}^{res} + (Z-1) + \left(\frac{\partial \widetilde{a}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T,v,x_{i\neq k}} - \sum_j^{NC} \left[x_j \left(\frac{\partial \widetilde{a}^{res}}{\partial x_j}\right)_{T,v,x_{i\neq j}}\right]$$
(D.21)

APÊNDICE E

Métodos Numéricos usados no Cálculo do Ponto Tricrítico

O ponto tricrítico foi calculado numericamente a partir das Derivadas Parciais, seguindo o mesmo método usado para calcular o coeficiente d (equação A.22). No inicio, os resultados do método proposto foi comparado com aqueles obtidos com o método das Diferenças Finitas (Forward, Backward e Central Differences) até a 4ta derivada, proposto por Chandra e Singh (1995). Mais adiante, foi implementada as equações de Diferenças Finitas para a 5ta derivada seguindo o critério de Chandra e Singh (1995) e cujos resultados também foram comparados com os obtidos do método das Derivadas Parciais. A seguir, apresenta-se um programa computacional onde foram programados os dois métodos anteriormente mencionados usando uma função algébrica não linear (é predita numericamente a 6ta derivada parcial).

```
PROGRAM DERIVADA
USE GLOBAL_DATA
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
```

!

X = 0.8 Y = 0.9 Z = 0.5DERIVADAS PARCIAIS

```
1
 _____
WRITE(*,*)
 WRITE(*,*) 'USANDO DERIVADAS PARCIAIS'
 WRITE(*,*)
CALCULATING THE FIRST DERIVATE
!
 WRITE(*,*) D1F DX1(X,Y,Z)
!
!
 CALCULATING THE SECOND DERIVATE
1
 WRITE(*,*) D2F_DX2(X,Y,Z)
!
 CALCULATING THE THIRD DERIVATE
1
!
 WRITE(*,*) D3F_DX3(X,Y,Z)
 CALCULATING THE FOURTH DERIVATE
!
!
 WRITE(*,*) D4F DX4(X,Y,Z)
!
 CALCULATING THE FIFTH DERIVATE
!
 WRITE(*,*) D5F_DX5(X,Y,Z)
!
 CALCULATING THE SIXTH DERIVATE
WRITE(*,*) D6F DX6(X,Y,Z)
! DIFERENÇAS FINITAS
WRITE(*,*)
 WRITE(*,*) 'USANDO DIFERENÇAS FINITAS'
 WRITE(*,*)
X1 = X + ERR
 X2 = X + 2.0 * ERR
 X3 = X + 3.0 * ERR
 X4 = X + 4.0 * ERR
 X5 = X + 5.0 * ERR
 X11 = X - ERR
 X12 = X - 2.0 * ERR
```

1

1

I

```
X13 = X - 3.0 * ERR
 X14 = X - 4.0 * ERR
 X15 = X - 5.0 * ERR
CALCULATING THE FIRST DERIVATE
!
1
 CALL FIRST DERIVATE(X,Y,Z)
CALCULATING THE SECOND DERIVATE
!
!
 CALL SECOND_DERIVATE(X,Y,Z)
١
 CALCULATING THE THIRD DERIVATE
!
!
 CALL THIRD DERIVATE(X,Y,Z)
!
 CALCULATING THE FOURTH DERIVATE
!
1
 CALL FOURTH DERIVATE(X,Y,Z)
1
 CALCULATING THE FIFTH DERIVATE
CALL FIFTH DERIVATE(X,Y,Z)
 STOP
 END
!
1
 DOUBLE PRECISION FUNCTION F(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
F = 4.*POT(X,2.D0)/Z*POT(Y,0.5D0)-DLOG(X*Z/Y)*Y-POT(Z,0.5D0)*
    POT(Y,3.D0)/X
 RETURN
 END
1
  *****
  DIFERENÇAS FINITAS
  *****
```

```
! A PRIMEIRA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
1
SUBROUTINE FIRST_DERIVATE(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D1F DX1 1 = (F(X1,Y,Z)-F(X,Y,Z))/ERR
 D1F DX1 2 = (F(X,Y,Z)-F(X11,Y,Z))/ERR
 D1F DX1 3 = (F(X1,Y,Z)-F(X11,Y,Z))/(2.*ERR)
 WRITE(*,*) D1F DX1 1,D1F DX1 2,D1F DX1 3
 RETURN
 END
1
 A SEGUNDA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
!
  SUBROUTINE SECOND_DERIVATE(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D2F DX2 1 = (F(X2,Y,Z)-2.0*F(X1,Y,Z)+F(X,Y,Z))/POT(ERR,2.D0)
 D2F DX2 2 = (F(X,Y,Z)-2.0*F(X11,Y,Z)+F(X12,Y,Z))/POT(ERR,2.D0)
 D2F DX2 3 = (F(X1,Y,Z)-2.0*F(X,Y,Z)+F(X11,Y,Z))/POT(ERR,2.D0)
 WRITE(*,*) D2F DX2 1,D2F DX2 2,D2F DX2 3
1
 RETURN
 END
A TERCEIRA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
SUBROUTINE THIRD_DERIVATE(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D3F DX3 1 = (F(X3,Y,Z)-3.0*F(X2,Y,Z)+3.0*F(X1,Y,Z)-F(X,Y,Z))/POT(ERR,3.D0)
 D3F DX3 2 = (F(X,Y,Z)-3.0*F(X11,Y,Z)+3.0*F(X12,Y,Z)-F(X13,Y,Z))
             /POT(ERR, 3.D0)
```

D3F DX3 3 = (F(X2,Y,Z)-2.0*F(X1,Y,Z)+2.0*F(X11,Y,Z)-F(X12,Y,Z))/(2.*)

```
POT(ERR, 3.D0))
 WRITE(*,*) D3F_DX3 1,D3F DX3 2,D3F DX3 3
!
 RETURN
 END
A QUARTA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
1
  SUBROUTINE FOURTH DERIVATE(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D4F DX4 1 = (F(X4,Y,Z)-4.0*F(X3,Y,Z)+6.0*F(X2,Y,Z)-4.0*F(X1,Y,Z)+F(X,Y,Z))/
             POT(ERR,4.D0)
 D4F DX4 2 = (F(X,Y,Z)-4.0*F(X11,Y,Z)+6.0*F(X12,Y,Z)-4.0*F(X13,Y,Z)+
              F(X14,Y,Z))/POT(ERR,4.D0)
 D4F DX4 3 = (F(X2,Y,Z)-4.0*F(X1,Y,Z)+6.0*F(X,Y,Z)-4.0*F(X11,Y,Z)+
              F(X12,Y,Z))/POT(ERR,4.D0)
 WRITE(*,*) D4F DX4 1,D4F DX4 2,D4F DX4 3
!
 RETURN
 END
! A QUINTA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
SUBROUTINE FIFTH DERIVATE(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D5F DX5 1 = (F(X5,Y,Z)-5.0*F(X4,Y,Z)+10.0*F(X3,Y,Z)-10.0*F(X2,Y,Z)+
              5.0*F(X1,Y,Z)-F(X,Y,Z))/POT(ERR,5.D0)
 D5F DX5 2 = (F(X,Y,Z)-5.0*F(X11,Y,Z)+10.0*F(X12,Y,Z)-10.0*F(X13,Y,Z)+
              5.0*F(X14,Y,Z)-F(X15,Y,Z))/POT(ERR,5.D0)
 D5F DX5 3 = (F(X5,Y,Z)-5.0*F(X4,Y,Z)+10.0*F(X3,Y,Z)-10.0*F(X2,Y,Z)+
              5.0*F(X1,Y,Z)-5.0*F(X11,Y,Z)+10.0*F(X12,Y,Z)-10.0*F(X13,Y,Z)+
              5.0*F(X14,Y,Z)-F(X15,Y,Z))/(2.0*POT(ERR,5.D0))
 WRITE(*,*) D5F DX5 1,D5F DX5 2,D5F DX5 3
RETURN
 END
```

1

!

```
******
  DERIVADAS PARCIAIS
  *****
 A PRIMEIRA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
!
 DOUBLE PRECISION FUNCTION D1F_DX1(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D1F DX1 = (F(X+ERR,Y,Z)-F(X-ERR,Y,Z))/(2.*ERR)
 RETURN
 END
 A SEGUNDA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
DOUBLE PRECISION FUNCTION D2F_DX2(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D2F DX2 = (D1F DX1(X+ERR,Y,Z)-D1F DX1(X-ERR,Y,Z))/(2.*ERR)
!
 RETURN
 END
 A TERCEIRA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
1
 DOUBLE PRECISION FUNCTION D3F_DX3(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D3F DX3 = (D2F DX2(X+ERR,Y,Z)-D2F DX2(X-ERR,Y,Z))/(2.*ERR)
1
 RETURN
```

```
END
! A QUARTA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
DOUBLE PRECISION FUNCTION D4F_DX4(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D4F DX4 = (D3F DX3(X+ERR,Y,Z)-D3F DX3(X-ERR,Y,Z))/(2.*ERR)
!
 RETURN
 END
A QUINTA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
!
 DOUBLE PRECISION FUNCTION D5F_DX5(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D5F DX5 = (D4F DX4(X+ERR,Y,Z)-D4F DX4(X-ERR,Y,Z))/(2.*ERR)
1
 RETURN
 END
! A SEXTA DERIVADA DO "F" COM RELAÇÃO A "X"
!
 DOUBLE PRECISION FUNCTION D6F_DX6(X,Y,Z)
 USE GLOBAL DATA
 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
 D6F DX6 = (D5F DX5(X+ERR,Y,Z)-D5F DX5(X-ERR,Y,Z))/(2.*ERR)
RETURN
 END
1
! FIM DO PROGRAMA
```

! !

Ao rodar o programa anterior, obtêm-se os seguintes resultados para diversos valores do ERRO:

ERRO = 0,01

USANDO DERIVADAS PARCIAIS

1ra	11.823652281874
2da	14.570766045038
3ra	4.043879086146
4ta	-24.662120856611
5ta	171.088089251370
6ta	-1370.64493088701

USANDO DIFERENÇAS FINITAS

	FORWARD	BACKWARD	CENTRAL
1ra	11.8965091863482	11.7507953774001	11.8236522818742
2da	14.6105473700420	14.5297550204848	14.5713808948145
3ra	3.6870735433680	4.4262542795436	4.03961747785786
4ta	-21.4450857960457	-28.2885718405623	-24.5939908438685
5ta	139.869760218403	208.562784820288	174.216276960237

ERRO = 0,001

USANDO DERIVADAS PARCIAIS

1ra	11.82358568421
2da	14.57157750306
3ta	4.03544830884
4ta	-24.57206660366
5ta	169.89187834326
6ta	-1526.55665885959

USANDO DIFERENÇAS FINITAS

	FORWARD	BACKWARD	CENTRAL
1ra	11.830871476033	11.8162998923879	11.8235856842106
2da	14.575606765987	14.5675359553010	14.5715836454840
3ta	3.998720465858	4.0724330574448	4.0354053432167
4ta	-24.241053608875	-24.9142928510082	-24.5670150889054
5ta	173.194791841524	171.4184350021242	172.7507026316741

ERRO = 0,0001

USANDO DERIVADAS PARCIAIS

1ra	11.8235850183757
2da	14.5715855826012
3ra	4.0351055830001
4ta	-21.0942374678780
5ta	24980.0180540660
6ta	-360822483.003176

USANDO DIFERENÇAS FINITAS

FORWARD CENTRAL BACKWARD 11.8243135976659 11.8228564390854 11.8235850183757 1ra 2da 14.5719888600126 14.5711818611005 14.5715858046458 3ra 4.0349945606976 4.0358827391173 4.0349945606976 4ta -62.1724893790085 -79.9360577730110 -71.054273576009 5ta 266453.525910038 -532907.051820076 -88817.8419700126

Dos resultados apresentados anteriormente, pode-se observar valores semelhantes obtidos para erros de 0,01 e 0,001 até a 5ta derivada nos dois métodos. Se o erro diminui a 0,0001 apenas há concordância de resultados até a 3ra derivada. No cálculo do ponto tricrítico foi usado um erro de 0,001.

APÊNDICE F

PRODUÇÃO CIENTÍFICA OBTIDA DURANTE O

DESENVOLVIMENTO DESTA TESE

CONGRESSOS.

- 1. ARCE P., AZNAR M. Vapor-liquid Phase Equilibrium of Copolymer-Solvent Mixtures using the PC-SAFT EOS. ENPROMER, Rio de Janeiro, 2005.
- ARCE P., AZNAR M. Phase Behavior Modeling of Comercial Biodegradable Polymers in Supercritical Fluids. XXI Interamerican Congress of Chemical Engineering, VIII Peruvian Congress of Chemical Engineering, Lima, Perú, 2005.
- ARCE P., LOYOLA W., AZNAR M., VALDERRAMA J. Study of Phase Equilibria Behavior of Systems containing Supercritical CO₂ and Components present in Natural Products using Cubic and Non-Cubic Equations of State. XXI Interamerican Congress of Chemical Engineering, VIII Peruvian Congress of Chemical Engineering, Lima, Perú, 2005.
- ARCE P., LOYOLA W., ROBLES P., PARRERA S. Rigurous Modeling of Distillation Columns using the Non-Cubic Equation of State PC-SAFT. XXI Interamerican Congress of Chemical Engineering, VIII Peruvian Congress of Chemical Engineering, Lima, Perú, 2005.
- ARCE P., AZNAR M. Modeling of Ternary Mixture Critical Lines with Cubic and Non Cubic Equations of State. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTERMO, Curitiba, 2004.

- ARCE P., AZNAR M. Phase Equilibria at High Pressures in Ternary Systems containing Carbon Dioxide. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTERMO, Curitiba, 2004.
- ARCE P., AZNAR M. Phase Behavior of polypropylene + n-pentane and polypropylene
 + n-pentane + carbon dioxide: Modeling with Cubic and Non Cubic Equations of State.
 V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos EBFS, Florianopolis, 2004.
- AZNAR M., ARCE P., MEIRELES M.A.A. Thermodynamic Modeling of High-Pressure Phase Equilibria for Three Essential Oil + Carbon Dioxide Systems. 6th International Symposium on Supercritical Fluids – ISASF, Versailles, 2003.
- ARCE P., AZNAR, M., D'ÁVILA, S. G. Computation and Modeling of Binary Mixture Critical Lines with Cubic and Non-Cubic Equations of State. VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design - EQUIFASE, 2002, Foz de Iguaçu., 2002.

PERIÓDICOS.

- ARCE P., AZNAR M. Phase behavior of polypropylene + n-pentane and polypropylene + n-pentane + carbon dioxide: modeling with cubic and non-cubic equations of state. J. Supercrit. Fluids, v. 34, p. 177-182, 2005.
- 2. ARCE P., AZNAR M. Modeling the phase behavior of commercial biodegradable polymers and copolymer in supercritical fluids (submetido a Fluid Phase Equilibria).
- ARCE P., AZNAR, M. and VALDERRAMA, J.O. Modeling High-Pressure Equilibria of Substances present in Natural Products in Supercritical Carbon Dioxide using several Mixing Rules. I. Vapor-liquid Equilibrium (submetido a Fluid Phase Equilibria).

EM PREPARAÇÃO.

- 1. ARCE P., AZNAR M. Modeling of binary and ternary mixture critical points using non cubic and cubic equations of state.
- 2. SANTOS G., ARCE P., AZNAR M. Modeling of Liquid-liquid Equilibrium of Binary and Ternary Systems containing Amines.
- 3. ARCE P., AZNAR M. Critical Phenomena Modeling of Binary Systems (CO₂ + n-alkane) with co-solvents.
- 4. ARCE P., MATTEDI S., AZNAR M. Vapor-Liquid Equilibrium of Copolymer + Solvent Mixtures: Thermodynamic Modeling by Two Theoretical Equations of State.