

**Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química  
Departamento de Processos Químicos**

**Área de Concentração  
Desenvolvimento de Processos Químicos**

**Estudo Termodinâmico de Sistemas  
Poliméricos Contendo Solvente em  
Baixas Concentrações**

Autor: Eng. MSc. Rogério Augusto Gasparetto Sé

Orientador: Prof. Dr. Martín Aznar

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

**CAMPINAS - SÃO PAULO  
2006**

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

Se1e Sé, Rogério Augusto Gasparetto  
Estudo termodinâmico de sistemas poliméricos  
contendo solvente em baixa concentrações / Rogério  
Augusto Gasparetto Sé.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Martín Aznar  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Polímeros. 3.  
Copolímeros. 4. Absorção. 5. Polímeros cristalinos. I.  
Aznar, Martín. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Thermodynamic study of polymeric systems containing  
solvents in low concentrations

Palavras-chave em Inglês: Sorption gravimetric, Liquid – vapor equilibria,  
Polymers, Copolymers

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Jair Francisco Maggioni, Rosiane Lopes da Cunha,  
Jose Vicente Hallak d' Angelo, Maria Alvina  
Krähenbühl

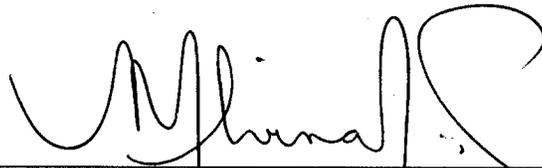
Data da defesa: 09/02/2006

Tese de Doutorado defendida pelo Eng. Rogério Augusto Gasparetto Sé e aprovada em 09 de Fevereiro de 2006 pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes membros:



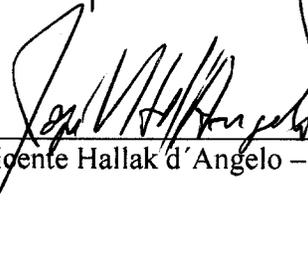
---

Prof. Dr. Martin Aznar – Orientador



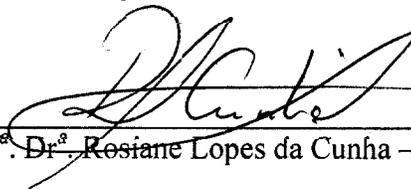
---

Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl – FEQ/UNICAMP



---

Prof. Dr. José Vicente Hallak d' Angelo – FEQ/UNICAMP



---

Prof.ª Dr.ª Rosiane Lopes da Cunha – FEA/UNICAMP



---

Dr. Jair Francisco Maggioni - Rhodia

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

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Martin Aznar', written in a cursive style.

---

Prof. Dr. Martin Aznar

## **Dedicatória**

À minha esposa

## **Agradecimentos**

- Agradeço ao Professor Dr. Martin Aznar, pela orientação, pela amizade, pela dedicação e por ter participado de um período tão importante para meu crescimento profissional e pessoal;
- Aos membros da banca examinadora a Professora Dra. Maria Alvina Krähenbühl, Professora Dra. Rosiane Lopes da Cunha, Professor Dr. José Vicente Hallak d'Angelo e Dr. Jair Francisco Maggioni, pelas críticas e sugestões, que proporcionaram um melhor trabalho;
- À minha esposa e meus familiares por toda compreensão nos momentos mais difíceis;
- Agradeço aos amigos Pedro e Geormenny pela amizade e, principalmente, pela troca de idéias que contribuíram para os mais minuciosos detalhes do trabalho;
- Agradeço aos amigos do LEF (Rilvia, Raquel e Victor) que propiciaram um ambiente agradável para se trabalhar;
- Agradeço aos companheiros do Laboratório de Caracterização de Materiais da FEM/UNICAMP, pois sem eles nenhum dado experimental seria obtido;
- Agradeço a FAPESP, pelo apoio financeiro total ao projeto, sem o qual nada disso seria possível.

# RESUMO

No presente trabalho foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV), de misturas binárias polímero + solvente e copolímero + solvente. Os sistemas estudados para os polímeros foram: benzeno + poliestireno, hexano + poliestireno, benzeno + polimetacrilato de metila, benzeno + polimetacrilato de etila, hexano + policloreto de vinila e água + policloreto de vinila, sendo utilizadas em todos os sistemas duas temperaturas, 30°C e 40°C. Os sistemas com copolímeros foram: hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno), todos a 60°C, e hexano + poli(23% estireno-co-butadieno), hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) e benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila) a uma temperatura de 70°C.

Para fazer a determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi utilizada uma aparelhagem experimental que se baseia na técnica da absorção gravimétrica, que é apropriada para soluções ricas em soluto e pobres em solvente. Para assegurar que o equipamento estivesse funcionando corretamente e que a metodologia experimental tinha sido dominada, dados da literatura estudados por

Gupta e Prausnitz (1995) foram reproduzidos e analisados, mostrando uma boa concordância.

Além disso, estes novos dados experimentais foram ajustados com os modelos Elbro-FV e UNIFAC-Zhong para o cálculo do coeficiente de atividade por contribuição de grupos. Primeiramente, parâmetros de grupo já existentes na literatura foram utilizados na modelagem termodinâmica. Em seguida, novos grupos UNIFAC foram propostos, com os monômeros presentes nos polímeros e copolímeros. Com estes novos grupos funcionais, os dados obtidos foram correlacionados, estimando-se novos parâmetros de interação energética.

Ao comparar os resultados obtidos com os dois modelos e os dois conjuntos de grupos, da literatura e propostos no trabalho, foi verificado que os novos grupos contribuem para um melhor ajuste dos dados experimentais. Além disso, foi observado que o modelo de contribuição de grupo Elbro-FV é capaz de ajustar os dados experimentais com maior precisão do que o modelo de Zhong.

# ABSTRACT

In the present work were determined new experimental data of vapor-liquid equilibrium (VLE), of binary mixtures polymer + solvent and copolymer + solvent. The systems that were studied for polymers are: benzene + polystyrene, hexane + polystyrene, benzene + polymethylmethacrylate, benzene + polyethylmethacrylate, hexane + polyvinylchloride and water + polyvinylchloride, with all the systems to a temperature of 30°C and 40 °C. The systems with copolymers are: hexane + poly(21% acrylonitrile-co-butadiene), hexane + poly(33% acrylonitrile-co-butadiene), hexane + poli(51% acrylonitrile-co-butadiene), all 60°C and hexane + poly(23% styrene-co-butadiene), hexane + poly(45% styrene-co-butadiene) and benzene + poly(44% styrene-co-methylmethacrylate) to a temperature of 70°C.

In order to determination of the data vapor-liquid equilibrium (VLE) was used an experimental equipment that if based on the technique of the gravimetric sorption, that is appropriate for rich solutions in polymers and poor in solvents. To ensure that the equipment was functioning correctly and that the experimental

methodology has been dominated data of literature studied by Gupta and Prausnitz (1995) were reproduced and analyzed.

Besides, these new experimental data were adjusted with models for the calculation of the coefficient of activity for contribution of groups Elbro-FV and UNIFAC-Zhong. First, parameters of group already existing in literature were used in the thermodynamic modeling. Next, new groups UNIFAC were considered, with monomers presents in polymers and copolymers. With the computational models was possible to adjust to the experimental data with the new groups and to make the calculation between parameters of energy interaction of the groups.

When compared the data calculated for the two models and the two sets of groups, of literature and the considered ones in this work, was verified that the new groups contribute for one better adjustment of the experimental data. Besides, was observed that the model of contribution of Elbro-FV group is capable to adjust the experimental data with bigger precision of that the model of Zhong.

# Sumário

<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>SUMÁRIO</b> .....	xi

## **CAPÍTULO 1**

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	02
------------------------------	----

## **CAPÍTULO 2**

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	07
2.1 – TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR...07	
2.2 – MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO.....	13
2.3 – MÉTODO UNIFAC.....	16
2.4 – SOLUÇÕES POLIMÉRICAS.....	25
2.4.1 – MÉTODO UNIFAC-FV.....	30
2.4.2 – MÉTODO ELBRO-FV.....	37
2.4.3 – MÉTODO UNIFAC-ZHONG.....	39
2.5 – SOLUBILIDADE DOS SOLVENTES.....	42
2.6 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	45

## **CAPÍTULO 3**

CAPÍTULO 3 – MÉTODO EXPERIMENTAL.....	51
3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E APARELHO.....	54
3.3 – ESTIMATIVA DE PARÂMETROS.....	64

## **CAPÍTULO 4**

CAPÍTULO 4 – DADOS EXPERIMENTAIS.....	66
4.1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A REPRODUÇÃO DE DADOS DA LITERATURA.....	66
4.2 – NOVOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA SISTEMAS COM POLÍMEROS.....	77
4.3 – NOVOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA SISTEMAS COM COPOLÍMEROS.....	93

## **CAPÍTULO 5**

CAPÍTULO 5 – MODELAGEM E ANÁLISE DOS RESULTADOS COMPUTACIONAIS.....	99
5.1 – MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZANDO OS MODELOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO PARA OS SISTEMAS COM POLÍMEROS.....	100
5.2 – MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZANDO OS MODELOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO PARA OS SISTEMAS COM COPOLÍMEROS.....	119

## **CAPÍTULO 6**

CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	134
6.1 – DISCUSSÃO.....	134
6.2 – CONCLUSÃO.....	141
6.3 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143

## **CAPÍTULO 7**

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146
--	-----

## APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Dados Obtidos Experimentalmente e Fornecidos por Gupta e Prausnitz (1995).....	156
APÊNDICE 2 – Cálculo da Pressão de Vapor dos Solventes.....	160
APÊNDICE 3 – Parâmetros de Grupo R e Q Utilizados da Literatura para o Cálculo dos Modelos de Contribuição de Grupo.....	162
APÊNDICE 4 – Dados Experimentais Obtidos nos Ensaio Realizados para Polímeros e os Dados Calculados para os Modelos Elbro-Fv e Zhong com Parâmetros R e Q da Literatura.....	164
APÊNDICE 5 - Dados Experimentais Obtidos nos Ensaio Realizados para Polímeros e os Dados Calculados para os Modelos Elbro-Fv e Zhong com Novos Parâmetros R e Q.....	169
APÊNDICE 6 - Dados Experimentais Obtidos nos Ensaio Realizados para Copolímeros e os Dados Calculados para os Modelos Elbro-Fv e Zhong com Parâmetros R e Q da Literatura.....	174
APÊNDICE 7 - Dados Experimentais Obtidos nos Ensaio Realizados para Copolímeros e os Dados Calculados para os Modelos Elbro-Fv e Zhong com Novos Parâmetros R e Q.....	177
APÊNDICE 8 - Sistemas que não Puderam ser Invertigados, pois não Apresentaram Absorção de Solvente pelo Polímero.....	180

# CAPÍTULO 1

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O entendimento das interações polímero-solvente é de fundamental importância no desenvolvimento de novos produtos e processos em setores industriais de ponta, como tintas especiais, cosméticos, embalagens, processos de membranas poliméricas para purificação de produtos de alto valor agregado e para tratamento de efluentes, lentes de contato, membranas para células de combustível, 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, quase sempre polidispersa, em termos de propriedades que sejam facilmente mensuráveis, como também a interação do polímero com os demais componentes de baixo peso molecular, por meio de parâmetros convenientemente escolhidos. A aplicação generalizada das teorias tradicionais, como a de Flory-Huggins, em cálculos de equilíbrio de fases encontra justamente o seu maior obstáculo na obtenção do parâmetro  $\chi$ , que quantifica a interação polímero-solvente (Danner e High, 1993).

Entre os cálculos de equilíbrio de fases de interesse da indústria de polímeros, destaca-se a solubilidade de solventes em polímeros, pela generalidade de aplicações que encontra, e o equilíbrio líquido-vapor de sistemas polímero-solvente, pela sua conveniência e aplicabilidade na obtenção de parâmetros de interação polímero-solvente. Os métodos da termodinâmica fornecem um caminho seguro para a predição de solubilidades em sistemas polímero-solvente empregando modelos de fase líquida, desde que os parâmetros de interação do modelo estejam disponíveis como apontado acima. Brusantin (2000) demonstrou a factibilidade de predição de solubilidades de polímeros em misturas de solventes empregando modelos baseados em contribuição de grupos, com acertos da ordem de 70%, o que, para aplicações industriais, é considerado um valor muito bom.

Como contribuição ao desenvolvimento para a caracterização de interações polímero-solvente, foram realizados neste trabalho os seguintes passos:

- A reprodução de dados da literatura (Gupta e Prausnitz, 1995) para ser verificada primeiramente a possibilidade da utilização da técnica da absorção gravimétrica, adequada para a região de média e baixa concentração de solventes, para a determinação de novos dados experimentais de sistemas polímero + solvente e copolímero + solvente, com os equipamentos disponíveis no laboratório. Os sistemas reproduzidos foram: acetona + poli(5% estireno-co-butadieno) a 50°C, acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) a 50°C, acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) a 70°C e hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) a 70°C. Este procedimento realizado também visou o aprendizado prático da obtenção desses dados pelo método desejado;

- A determinação de novos dados experimentais para os sistemas: benzeno + poliestireno a 30 e 40°C, hexano + poliestireno a 30 e 40°C, benzeno + polimetacrilato de metila a 30 e 40°C, benzeno + polimetacrilato de etila a 30 e 40°C, hexano + policloreto de vinila a 30 e 40°C, água + policloreto de vinila a 30 e 40°C, hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) a 70°C e hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) a 70°C e benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila) a 70°C;
- O ajuste computacional dos dados experimentais obtidos neste trabalho, utilizando-se o método de contribuição de grupo Elbro-FV, que leva em consideração o volume livre existente entre moléculas de alto peso molecular, como os polímeros e copolímeros, e as moléculas de baixo peso molecular, como os solventes, e o método de Zhong, subdividindo as substâncias envolvidas em grupos que já fossem conhecidos e que seus parâmetros pudessem ser retirados de outros trabalhos já publicados na literatura;
- A proposta de novos grupos funcionais para representar os monômeros que compõem os polímeros e copolímeros, determinando novos parâmetros estruturais R e Q;
- A determinação de novos parâmetros de interação energética correspondente aos novos grupos pelo ajuste computacional dos dados experimentais com os dois modelos;

- A estimativa dos parâmetros de interação energética entre os novos grupos e entre os grupos já existentes, que foram utilizados para os solventes, e os novos grupos para os polímeros e copolímeros.

# CAPÍTULO 2

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Para que exista o equilíbrio líquido-vapor em sistemas multicomponentes devem-se satisfazer as seguintes relações:

$$T^v = T^l \quad (2.1)$$

$$P^v = P^l \quad (2.2)$$

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.3)$$

onde  $n$  é o número de componentes do sistema, e  $v$  e  $l$  referem-se às fases vapor e líquida, respectivamente.

Para os propósitos de engenharia, o potencial químico  $\mu$  não é uma variável prática (Smith e Van Ness, 2000), sendo usualmente substituído pela fugacidade. Pode-se demonstrar, para uma mistura qualquer, que a condição de equilíbrio de igualdade de potenciais químicos é equivalente à expressão análoga em termos de fugacidade (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [\text{T}] \quad (2.4)$$

De acordo com Lewis (Prausnitz *et al.*, 1986), a fugacidade do componente  $i$  em uma mistura,  $\hat{f}_i$ , é definida por:

$$d\mu_i = RTd \ln \hat{f}_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [\text{T}] \quad (2.5)$$

onde:  $R$  é a constante dos gases,  $\hat{f}_i$  é a fugacidade do componente  $i$  na mistura e  $T$  é a temperatura do sistema.

No caso do equilíbrio líquido-vapor, e admitindo-se que a fase vapor segue a lei dos gases ideais quando o sistema se encontra a baixas pressões, a definição de fugacidade é completada pelo limite:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = 1 \quad (2.6)$$

Sendo a fugacidade do componente  $i$  na fase vapor,  $\hat{f}_i^v$ , representada por:

$$\hat{f}_i^v = Py_i\hat{\phi}_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.7)$$

onde:  $P$  é a pressão do sistema e  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $\hat{\phi}_i$  é o coeficiente de fugacidade que se torna igual a 1 quando  $P \rightarrow 0$ .

O coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura está relacionada de forma exata às variáveis mensuráveis pressão, temperatura, volume e composição ( $P$ - $T$ - $v$ -composição) e é representada pela seguinte equação:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (2.8)$$

onde  $Z$  é o fator de compressibilidade, definido por:

$$Z = \frac{PV}{n_T RT} \quad (2.9)$$

sendo  $n_T$ , o número de moles totais.

A equação (2.8) é apropriada para uso com relações  $P$ - $v$ - $T$  explícitas em  $P$ , ou seja,  $P = f(T, v, n_1, n_2, \dots, n_n)$ .

Aplicando a equação (2.7) tanto para a fase líquida como para a fase vapor, e considerando que no equilíbrio líquido-vapor a fugacidade de cada componente em ambas as fases deve ser igual, chega-se à seguinte expressão:

$$\hat{\phi}_i^y y_i P = \hat{\phi}_i^l x_i P \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.10)$$

que relaciona as variáveis mensuráveis P, T,  $y_i$  e  $x_i$  nas condições do equilíbrio.

O cálculo dos coeficientes de fugacidade exige a disponibilidade de uma equação que represente bem as propriedades volumétricas de ambas as fases, na temperatura, pressão e composição de interesse. Existem na literatura várias equações que apresentam bons resultados no tratamento da fase vapor. Porém, poucos são os casos de relações P-v-T que representam convenientemente o comportamento da fase líquida. Torna-se, então, necessário propor outra abordagem para tratar a fase condensada.

A fugacidade do componente i na fase líquida,  $\hat{f}_i^l$ , não ideal é dada por:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i \hat{f}_i^0 \quad (2.11)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida que representa o desvio da idealidade,  $x_i$  é a fração molar do componente i na fase líquida e  $\hat{f}_i^0$  é a fugacidade de i em algum estado arbitrário conhecido usado como referência do componente i. A baixas pressões, o valor do coeficiente de fugacidade é próximo da unidade e a fugacidade de referência é aproximadamente igual àquela do componente i como do líquido puro, na temperatura e pressão do sistema. Para sistemas a baixas pressões, a equação (2.11) pode ser escrita (Prausnitz *et al.*, 1986) como:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.12)$$

onde  $P_i^{sat}$  é a pressão de vapor do componente  $i$  puro à temperatura  $T$ .

Substituindo-se as equações (2.6) e (2.12) em (2.7), o equilíbrio líquido vapor de um sistema homogêneo não ideal a baixas pressões fica definido por:

$$\hat{\phi}_i P y_i = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.13)$$

Da equação (2.13) verifica-se que o coeficiente de atividade de um componente numa solução líquida não ideal pode ser calculado a partir da pressão, das frações molares do componente nas fases líquida e vapor, e da pressão de vapor na temperatura de equilíbrio do sistema, ou seja:

$$\gamma_i = \frac{P y_i \hat{\phi}_i}{x_i P_i^{sat}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.14)$$

O coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , representa o afastamento da solução líquida das condições de idealidade e está relacionado com a maneira pela qual as moléculas se arranjam na solução e suas interações, bem como com a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de mistura a partir dos componentes puros. O coeficiente de atividade é função da composição, da temperatura e da pressão da mistura, que geralmente é calculado a partir de modelos propostos para o cálculo da Energia de Gibbs excedente ( $G^E$ ).

$$\gamma_i = f(x_i, T, P) \quad (2.15)$$

A regra das fases de Gibbs estabelece o número mínimo de variáveis intensivas físicas independentes necessárias para descrever um sistema em equilíbrio.

$$F = C + 2 - \pi \quad (2.16)$$

onde  $\pi$  é o número de fases e  $C$  o número de componentes no sistema. Pela regra das fases de Gibbs, um sistema binário em equilíbrio líquido-vapor apresenta dois graus de liberdade. Isso significa que, na equação (2.14), onde as incógnitas se resumem a temperatura, pressão e a composição molar das duas fases, é possível resolver o sistema quando duas das propriedades são fixadas.

Basicamente, existem quatro tipos de problemas de equilíbrio líquido-vapor, os quais são caracterizados pelas variáveis especificadas como mostrado na Tabela 1 (Abott e Van Ness, 1982).

Tabela 1 – Tipos de problemas de equilíbrio líquido-vapor

Variáveis conhecidas	Variáveis a serem determinadas	Nome típico de cálculo
P, $x_i$	T, $y_i$	Temp. de ponto de bolha (Bolha T)
T, $x_i$	P, $y_i$	Pressão de ponto de bolha (Bolha P)
P, $y_i$	T, $x_i$	Temp. de ponto de orvalho (Orvalho T)
T, $y_i$	P, $x_i$	Pressão de ponto de orvalho (Orvalho P)

## 2.2 – MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO

Vários são os modelos de energia de Gibbs excedente que foram propostos, a partir dos quais é possível se calcular o coeficiente de atividade. Existem modelos moleculares semiempíricos, como o de Margules ou de Van Laar; outros utilizam o conceito da composição local, tais como Wilson (1964) ou NRTL (Renon e Prausnitz, 1968); outros têm como base teórica a Mecânica Estatística, como UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975); além daqueles que utilizam o conceito da contribuição de grupos, como UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975,1977) ou ASOG (Derr e Deal, 1969; Kojima e Tochigi, 1979).

O conceito da contribuição de grupos foi introduzido por Langmuir (1925) e trata uma mistura como um conjunto de grupos funcionais, podendo-se determinar as propriedades da mistura somando as contribuições individuais de cada um dos grupos que a constituem, como mostra a Figura 1. A vantagem do método é que ele permite representar uma quantidade muito grande de misturas partindo de uma pequena quantidade de grupos. A desvantagem desse método relaciona-se à hipótese admitida, isto é, já que se considera que a presença de outros grupos na mistura não afeta a contribuição (EX:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ , o grupo oxietileno pode ser considerado como um grupo funcional ou poderiam ser considerados os grupos funcionais  $\text{CH}_2$  isoladamente). O cálculo do coeficiente de atividade através desse método é expresso por duas partes: a combinatorial, considerada uma contribuição entrópica (geometria); e outra residual, considerada como uma contribuição entálpica (energia).

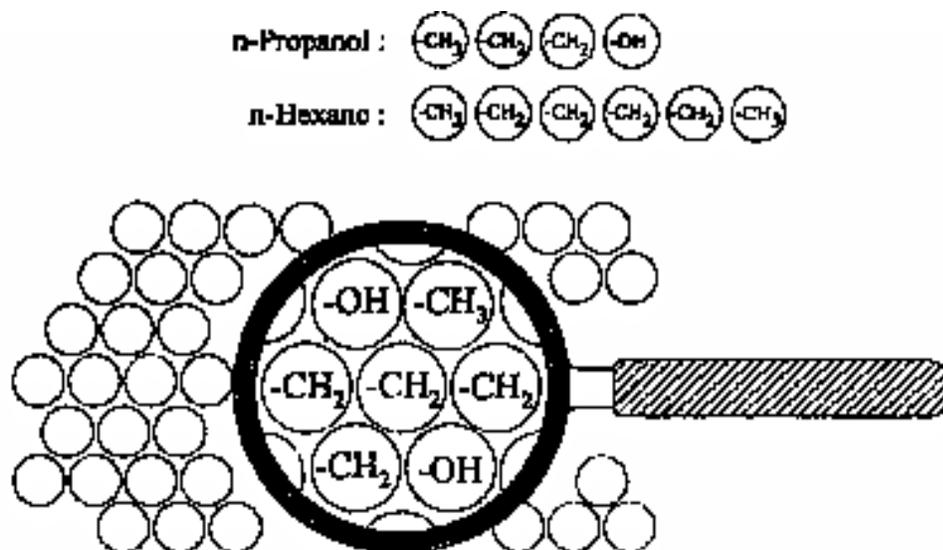


Figura 1: Esquema dos grupos funcionais em propano e hexano.

As hipóteses para o desenvolvimento dos métodos de contribuição de grupo para o cálculo de coeficientes de atividade foram estabelecidas por Wilson e Deal (1962) com base nas seguintes proposições:

- “Uma solução líquida é considerada como uma mistura dos grupos que constituem os componentes da solução”
- “A energia de Gibbs excedente é a soma de duas contribuições: uma combinatorial, devido essencialmente às diferenças de tamanho e forma das moléculas, e outra residual, que considera as interações energéticas entre as moléculas”, que pode ser expressa em termos do coeficiente de atividade de uma molécula em uma solução líquida como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.17)$$

onde *com* denota o termo combinatorial e *res* denota o termo residual.

“O termo residual é a soma das contribuições de cada grupo na solução menos a soma das contribuições dos grupos no estado padrão de componente puro”

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{k=1}^{grupos} \nu_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2.18)$$

onde  $\nu_k^{(i)}$  é o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ ,  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$ ,  $\Gamma_k^{(i)}$  é o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$  em uma solução padrão com moléculas apenas do tipo  $i$ .

- “A contribuição residual de cada grupo é função apenas das concentrações dos grupos e da temperatura, e a mesma função  $f$  é usada para representar a contribuição residual no estado padrão”.

$$\Gamma_k = f(X_1, X_2, \dots, X_g, T) \quad (2.19)$$

onde  $T$  é a temperatura e a concentração de grupo  $X_k$  é definida por:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^N X_i \nu_{k,i}}{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^g X_i \nu_{l,i}} \quad (2.20)$$

Utilizando as suposições acima, foram desenvolvidos vários métodos de predição de coeficiente de atividade. Alguns desses métodos serão abordados a seguir.

### 2.3 – MÉTODO UNIFAC

O método UNIFAC (UNIQUAC Functional-group activity coefficient) idealizado a partir de trabalhos de Fredenslund *et al.*, (1975, 1977), tem como idéia básica a combinação do conceito da solução por grupos para a parte residual com o modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) (Abrams e Prausnitz, 1975) para a parte combinatorial, incluindo uma correção do tipo Staverman-Guggenheim (Guggenheim, 1952) na forma original de Flory-Huggins. O modelo, como anotado, representa o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.21)$$

Sendo que a parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (2.22)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.23)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.24)$$

$$\ell_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (2.25)$$

onde  $z$  é o número de coordenação, geralmente adotado como igual a 10,  $\Phi_i$  e  $\theta_i$  são, respectivamente, fração de volume e fração de superfície da molécula  $i$ , os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.26)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.27)$$

que, por sua vez, são calculados a partir da área superficial e volume dos grupos de van der Waals, dados por Bondi (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (2.28)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (2.29)$$

Os fatores de normalização 15,17 e  $2,5 \times 10^9$  foram determinados por Abrams e Prausnitz (1975), correspondendo ao volume e à área superficial externa de uma unidade  $\text{CH}_2$  em polietileno.

A parte residual é dada pelo conceito de solução por grupos:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k^{\text{grupos}} v_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2.30)$$

com os coeficientes de atividade residuais dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.31)$$

onde  $\Theta_m$  é a fração de área do grupo m, calculada por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.32)$$

com  $X_m$  sendo a fração molar do grupo m na mistura:

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (2.33)$$

e onde  $\Psi_{mn}$  são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n, dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) \quad (2.34)$$

onde  $U_{mn}$  é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n.

O modelo UNIFAC original, apesar de ser muito utilizado em diversas aplicações, apresenta algumas limitações no seu uso, limitações estas de alguma maneira inerentes ao modelo, e que têm provocado diversas modificações. Algumas destas limitações são:

- Por causa da contribuição de grupo, UNIFAC é incapaz de distinguir entre alguns tipos de isômeros.
- A abordagem assimétrica limita o uso de UNIFAC a aplicações abaixo da faixa 10-15 atm de pressão.
- O intervalo de temperatura está limitado dentro da faixa aproximada 275-425 K.
- Gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos.
- Efeitos de proximidade não são levados em conta.
- Os parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido são diferentes dos parâmetros para o equilíbrio líquido-vapor.

- Polímeros não estão incluídos.
  
- Eletrólitos não estão incluídos.

Algumas destas limitações podem ser superadas. A insensibilidade entre alguns tipos de isômeros pode ser eliminada através de uma escolha criteriosa dos grupos usados para representar as moléculas, como apontado por Wu e Sandler (1991). O fato de os parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido serem diferentes daqueles para o equilíbrio líquido-vapor parece não ter uma solução teórica no momento. Uma solução encontrada é usar simultaneamente dados de ambos os equilíbrios para determinar os parâmetros, como propõem Gmehling e colaboradores [Gmehling e Weidlich, 1986; Weidlich e Gmehling, 1987; Gmehling *et al.*, 1993] no seu modelo UNIFAC modificado. As limitações em relação à pressão e à temperatura podem ser superadas se o modelo UNIFAC for utilizado com equações de estado, que trazem embutidas dependências com pressão e temperatura.

A limitação da impossibilidade de inclusão de polímeros nos cálculos pode ser superada pela modificação do modelo original UNIFAC utilizando o conceito de volume livre. Este conceito e as modificações implementadas no modelo serão apresentados a partir da seção 2.4, quando serão introduzidos os conceitos de soluções poliméricas.

As outras limitações também podem ser superadas modificando-se partes do UNIFAC original. De acordo com Santos (1999), Fredenslund e Rasmussen (1985) e Fredenslund e Rasmussen (1986) planejaram uma unificação do modelo UNIFAC para o cálculo de coeficientes de atividade em quaisquer sistemas, contendo quaisquer componentes, não-condensáveis, polímeros ou sais. No entanto, esta unificação não se verificou, criando-se no seu lugar uma série de modelos satélites, em muitos casos derivados do UNIFAC, para cada uma destas

aplicações específicas. Estes modelos são chamados de satélites, já que o UNIFAC pode ser visto como um modelo central, em torno do qual gravitam estes modelos específicos.

Parâmetros de interação de grupo  $a_{mn}$  para uma grande quantidade de grupos têm sido sistematicamente reportados por vários autores, como Zarkarian *et al.* (1979), Herskowitz e Gottlieb (1981), Gmehling *et al.* (1982), Macedo *et al.* (1983), Tiegs *et al.* (1987) Hansen *et al.* (1991).

Fredenslund e Rasmussen (1985) apresentaram uma modificação do UNIFAC, chamada de SUPERFAC, onde vários aspectos do modelo original são alterados. A parte combinatorial foi modificada de acordo com uma sugestão de Kikic *et al.* (1980) e os fenômenos de associação e solvatação foram considerados de acordo com uma sugestão de Skjøld-Jorgensen *et al.* (1982). Assim, foram introduzidos parâmetros de interação dependentes da concentração, ao mesmo tempo em que os parâmetros de interação de grupo do modelo UNIFAC original foram considerados dependentes da temperatura.

O modelo SUPERFAC conseguiu correlacionar simultaneamente os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido, bem como dados experimentais de entalpia excedente de misturas do tipo álcool/alcano. Foram feitos esforços para transformar SUPERFAC numa ferramenta preditiva, mas vários problemas impediram a extensão do modelo. De acordo com Fredenslund e Rasmussen (1985), alguns desses problemas são:

- Os parâmetros de associação não podem ser preditos por contribuição de grupo, pois dependem do sistema.

- Os parâmetros de solvatação produzem um comportamento errático na predição do equilíbrio de fases de misturas multicomponentes, fato atribuído à natureza empírica das dependências admitidas com a temperatura.

- A correção de Staverman-Guggenheim no termo combinatorial do SUPERFAC conduz a coeficientes de atividade combinatoriais maiores que a unidade, produzindo previsões erráticas no equilíbrio de fases multicomponente.

Outra importante modificação do UNIFAC foi desenvolvida separadamente por Gmehling e Weidlich (1986) e Larsen et al. (1987), que apresentaram modelos bastante similares, conhecidos como UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby, respectivamente. Estes modelos apresentaram modificações nos dois termos, combinatorial e residual, seguindo também a sugestão de Kikic *et al.* (1980). De acordo com estes autores, o efeito da correção de Staverman-Guggenheim sobre a expressão original de Flory-Huggins é pequeno e pode ser desprezado. Fredenslund e Rasmussen (1985) também encontraram inconsistências no uso da correção de Staverman-Guggenheim no seu modelo SUPERFAC. Como consequência disso, a correção de Staverman-Guggenheim foi retirada das duas versões do UNIFAC. Por outro lado, a parte residual continuou inalterada em ambos os modelos, exceto pelos parâmetros de interação entre os grupos, que foram considerados dependentes da temperatura, como fora proposto originalmente por Skjold-Jorgensen *et al.* (1980).

O modelo de Dortmund [Gmehling e Weidlich, 1986; Weidlich e Gmehling, 1987; Gmehling *et al.*, 1993] é um pouco mais complicado e é preciso redefinir os parâmetros moleculares; o modelo de Lyngby [Larsen *et al.*, 1987] é um pouco mais simples e utiliza os mesmos parâmetros moleculares que o UNIFAC original. Skjold-Jorgensen *et al.* (1980) concluíram que estes modelos modificados do UNIFAC não oferecem um avanço muito grande em relação ao modelo original para previsões do equilíbrio líquido-vapor. No entanto, graças à

dependência com a temperatura dos parâmetros de interação entre grupos, a predição de entalpias excedentes é grandemente melhorada. Tochigi *et al.* (1986) compararam o UNIFAC original, o modelo de Lyngby e a equação de estado por contribuição de grupo (GC-EOS) de Skjoldal-Jorgensen (1984, 1988), para a predição do equilíbrio líquido-líquido-vapor, concluindo que o modelo de Lyngby fornece melhores resultados para os sistemas testados.

Gmehling *et al.* (1990a e 1990b) compararam os modelos de Lyngby e Dortmund, apresentando resultados favoráveis ao segundo. Estes autores determinaram parâmetros de interação entre grupos, dependentes da temperatura, para 45 grupos. No entanto, é importante assinalar que os parâmetros de grupo no modelo de Dortmund não são calculados a partir do volume e área de grupo dados por Bondi (1968), como no UNIFAC original, no modelo de Lyngby e no ASOG, mas são tratados como parâmetros ajustáveis.

Um novo modelo foi proposto por Santos (2005), chamado de UNIFAC-Campinas, referência à cidade em que o modelo foi desenvolvido, que realiza modificações nos termos combinatorial e residual do modelo UNIFAC original. Do termo combinatorial foi retirada a correção de Staverman-Guggenheim, isto significa que o termo combinatorial usado passa a ter a estrutura semelhante ao combinatorial de Flory-Huggins.

$$\ln \gamma_i^{com} = \ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} \quad (2.35)$$

A expressão do combinatorial de Flory-Huggins foi ligeiramente modificada com a utilização do parâmetro de volume  $r_i$  elevado a um expoente  $p$ , como mostrado na equação a seguir.

$$\phi_i' = \frac{x_i r_i^p}{\sum_j x_j r_j^p} \quad (2.36)$$

onde  $p$  tem um valor proposto igual a:

$$p = \frac{1}{6} \quad (2.37)$$

Para o termo residual o modelo UNIFAC-Campinas adota a mesma forma do termo residual do UNIFAC-Dortmund mostrada na equação 2.38.

$$\psi_{nm} = \exp \left[ - \frac{(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T} \right] \quad (2.38)$$

Como já foi dito neste capítulo, uma das restrições para o modelo UNIFAC é a sua não aplicabilidade em sistemas contendo polímeros. A seguir serão apresentados alguns conceitos para soluções poliméricas, bem como o conceito de volume livre que foi capaz de gerar modificações no modelo UNIFAC original e, com isso, propiciar algumas soluções que possibilitam o ajuste computacional de dados com polímeros através do método de contribuição de grupo.

## 2.4 – SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Polímeros são macromoléculas de peso molecular elevado, compostas da repetição de unidades químicas simples conhecidas como monômeros. Quando há mais de um tipo de monômero na cadeia, a macromolécula resultante é denominada copolímero; pelo contrário, quando há apenas um tipo de monômero, é conhecida como homopolímero.

As propriedades dos polímeros dependem principalmente de três fatores:

- A natureza química dos monômeros e suas implicações na estrutura molecular (configurações, peso molecular e conformação);
- O mecanismo de reação envolvido, que também influi na estrutura molecular;
- A técnica escolhida de preparação, com uma adequação específica do polímero para um determinado processo.

Qualquer que seja o método de preparação de um determinado composto químico simples, por exemplo, o etileno, as suas propriedades físicas e químicas serão sempre as mesmas; no entanto, dependendo do processo adotado para a sua preparação, um polímero, por exemplo, o polietileno, muda de características físico-químicas, podendo passar de material flexível e macio a rígido e resistente, com aplicações completamente diferentes. Isso se deve à diferença de regularidade estrutural e de peso molecular. Em função do mecanismo de reação envolvido, a

cadeia resultante pode ser linear, porém com ramificações e insaturações ou então, um encadeamento de grupos simples, extremamente regular. Esta variação estrutural influi decisivamente nas propriedades do material: as ramificações dificultam as interações entre os segmentos próximos da cadeia, diminuindo a energia dessas interações, e, portanto, a energia necessária para destruí-las. Em consequência, amaciam e flexibilizam o produto.

Entre as várias técnicas existentes para caracterizar os polímeros, duas propriedades de polímeros são especialmente importantes no desenvolvimento de modelos termodinâmicos de soluções poliméricas: a densidade e o peso molecular médio. Considerando-se o polímero amorfo, a picnometria fornece diretamente dados confiáveis de densidade e é usualmente empregada pela sua praticidade. Alternativamente, podem ser empregados métodos de contribuição de grupo para a predição de densidade, embora com confiabilidade menor. No caso do peso molecular médio, no entanto, existem diversas definições e abordagens para a sua determinação.

O peso molecular do polímero depende das condições da reação de polimerização. Para uma mesma estrutura polimérica, as propriedades variam progressivamente com o peso molecular; com o aumento deste, podem ser esperados aumentos na viscosidade das soluções, na capacidade de formação de filmes, no ponto de amolecimento, na resistência à tração, na resistência ao impacto, etc., bem como diminuição na solubilidade. Como os polímeros não são substâncias puras e sim misturas de moléculas de diferentes pesos moleculares e até de diferentes estruturas, é importante conhecer a curva de distribuição desses pesos e o peso molecular médio do produto.

O peso molecular médio do polímero depende da técnica utilizada na sua determinação. Existem três principais tipos de pesos moleculares referidos na

literatura: o peso molecular numérico médio, o peso molecular ponderal médio e o peso molecular viscométrico médio.

O peso molecular numérico médio depende do número de moléculas na cadeia; o qual pode ser obtido experimentalmente por técnicas de crioscopia (abaixamento do ponto de congelamento), destilação (abaixamento da pressão de vapor do solvente) e osmometria (pressão osmótica de membrana semipermeável). É dado por:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (2.39)$$

onde  $M_i$  é o peso molecular das moléculas da classe  $i$ , e  $n_i$  é o número de moléculas da classe  $i$ .

O peso molecular ponderal médio depende do número e do peso das moléculas presentes numa solução polimérica; pode ser determinado por espalhamento de luz (*light scattering*), ou por ultracentrifugação. É dado por:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (2.40)$$

O peso molecular viscométrico depende do espaço ocupado pelas moléculas numa solução polimérica, causando resistência ao escoamento; fatores importantes são não apenas o número e o peso das moléculas, mas também a sua

forma. Pode ser obtido com relativa facilidade, usando viscosímetros do tipo Ostwald.

Sabe-se que métodos para o cálculo de coeficiente de atividade para sistemas binários com misturas complexas, particularmente poliméricas, são de difícil aplicabilidade. Vários métodos foram propostos para descrever o comportamento dessas misturas; porém, como a parte combinatorial não é idêntica à dos métodos clássicos, há necessidade da adição de um novo termo de volume livre à equação do coeficiente de atividade tentando minimizar os erros encontrados quando se aplicam os métodos clássicos. Porém, apesar de haver conhecimento da necessidade deste termo, ainda poucos métodos propostos apresentam a adição do volume livre ao cálculo do coeficiente de atividade. Há também uma quantidade limitada de dados experimentais na literatura sobre sistemas binários contendo polímeros. Isso dificulta a escolha de um método que melhor representa o coeficiente de atividade da mistura. Alguns parâmetros de interação de grupo  $a_{mn}$ , bem como parâmetros de volume e área superficial  $R_k$  e  $Q_k$ , ainda não se encontram disponíveis para sistemas contendo polímero.

A seguir são apresentadas três adaptações aos modelos UNIFAC que possibilitam a aplicabilidade desse método para a análise computacional de sistemas contendo moléculas de alto peso molecular, como os polímeros.

Como já foi apresentado anteriormente, as soluções poliméricas são uma das limitações do modelo UNIFAC. Os modelos de contribuição de grupo UNIFAC-FV e Elbro-FV derivam do modelo UNIFAC e levam em consideração o volume livre que se forma entre as moléculas de alto e baixo peso moleculares, quando presentes num mesmo sistema.

Um outro modelo que será utilizado neste trabalho para os cálculos computacionais e que será apresentado adiante é o modelo de Zhong, que também

é uma modificação do modelo UNIFAC original. Sua principal vantagem com relação ao modelo original é que este não necessita de informações sobre dados de volume específico.

Apesar de no presente trabalho terem sido utilizados somente os modelos de Elbro-FV e Zhong para os cálculos de ajuste dos dados experimentais, o modelo UNIFAC-FV é demonstrado, pois este serve de passo inicial para a compreensão das modificações efetuadas no modelo Elbro-FV.

### 2.4.1 – MÉTODO UNIFAC-FV

Oishi e Prausnitz (1978) constataram que o modelo UNIFAC original subestimava os valores da atividade de solventes em polímeros; assim, adicionaram um terceiro termo, denominado de volume livre (pode ser encontrado na literatura também com as nomenclaturas de FV ou *free-volume*), mantendo os termos combinatorial e residual do modelo original. Assim, o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{fv} \quad (2.41)$$

Nas expressões tradicionais do UNIFAC, as composições são normalmente apresentadas em termos de fração molar de cada componente; no entanto, nos cálculos envolvendo polímeros é recomendável utilizar frações mássicas, pois os pesos moleculares dos polímeros são tão superiores aos dos solventes, que as frações molares envolvidas tem valores extremamente baixos, o que dificulta os cálculos. Assim, os coeficientes de atividade em base molar e em base mássica podem ser relacionados por (Oishi e Prausnitz, 1978):

$$a_i = \gamma_i x_i = \Omega_i w_i \quad (2.42)$$

Desta forma, a equação (2.41) pode ser reescrita como:

$$\ln \Omega_i = \ln \Omega_i^{com} + \ln \Omega_i^{res} + \ln \Omega_i^{fv} \quad (2.43)$$

As expressões para o termo combinatorial do modelo UNIFAC-FV, apresentadas por Danner e High (1993) são:

$$\ln \Omega_i^{com} = \ln \frac{\phi_i}{w_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i M_i}{w_i} \sum_j \frac{w_j \ell_j}{M_j} \quad (2.44)$$

$$\ell_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.45)$$

Lembrando que as frações de área e volume devem ser expressas em base mássica ao invés de molar, pois como o polímero e o solvente possuem pesos moleculares muito diferentes, e se os cálculos forem realizados em termos molares, o valor numérico da fração de solvente se tornará desprezível e os mesmos serão excluídos dos cálculos. Com isso:

$$\phi_i = \frac{\frac{r_i w_i}{M_i}}{\sum_j \frac{r_j w_j}{M_j}} \quad (2.46)$$

$$\theta_i = \frac{\frac{q_i w_i}{M_i}}{\sum_j \frac{q_j w_j}{M_j}} \quad (2.47)$$

e onde os parâmetros de área e volume do grupo continuam sendo calculados a partir dos parâmetros correspondentes de van der Waals:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.48)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.49)$$

No caso das soluções poliméricas, os parâmetros  $r$  e  $q$  de um polímero com  $n$  unidades monoméricas são  $n$  vezes os parâmetros  $r$  e  $q$  do monômero.

A contribuição residual também é dada pela solução por grupos, como no modelo original:

$$\ln \Omega_i^{res} = \sum_k^{grupos} v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.50)$$

com os coeficientes de atividade residuais dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.51)$$

onde  $\Theta_m$  continua sendo a fração de área do grupo  $m$ , calculada por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.52)$$

mas com  $X_m$  sendo agora a fração mássica do grupo  $m$  na mistura:

$$X_m = \frac{\sum_i^M \frac{v_m^{(i)} w_i}{M_i}}{\sum_i^M \sum_j^N \frac{v_j^{(i)} w_i}{M_i}} \quad (2.53)$$

e onde  $\Psi_{mn}$  são de novo os parâmetros de interação energética entre os grupos  $m$  e  $n$ , dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_m}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) \quad (2.54)$$

onde  $U_{mn}$  é uma medida da energia de interação entre os grupos  $m$  e  $n$ .

Por último temos a contribuição do volume livre foi proposta como sendo:

$$\ln \Omega_i^{fv} = 3c_i \ln\left(\frac{\tilde{v}_i^{1/3} - 1}{\tilde{v}_m^{1/3} - 1}\right) - c_i \left(\frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_m} - 1\right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}_i^{1/3}}\right)^{-1} \quad (2.55)$$

onde:

$$\tilde{v}_i = \frac{v_i M_i}{0,01517 b r_i} \quad (2.56)$$

$$\tilde{v}_m = \frac{\sum_i v_i M_i}{0,01517b \sum \frac{r_i w_i}{M_i}} \quad (2.57)$$

Segundo Oishi e Prausnitz (1978), nestas equações,  $v_i$  é o volume específico do componente  $i$ , enquanto a constante  $c_i$ , igual a 1,1 e a constante  $b$ , igual a 1,28, é o fator de proporcionalidade para polímeros.

Apesar de prever a atividade de solventes em polímeros com boa precisão, quando comparado ao UNIFAC original, o método UNIFAC-FV requer valores muito precisos dos volumes específicos do solvente e dos polímeros puros, para as mesmas condições de pressão e temperatura da mistura. Esta informação é relativamente difícil de se obter e na maior parte dos casos, deve ser estimada. Métodos úteis para esta estimativa são as equações de Rackett modificada (Rackett, 1970; Spencer e Danner, 1972) para o solvente puro, e as equações de Tait (Danner e High, 1993; Rodgers, 1993) e GCVOL (Elbro *et al.*, 1991) para o polímero puro.

Na equação de Rackett (1970), o volume líquido saturado,  $V$ , é dado pela seguinte equação:

$$V = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (2.58)$$

onde  $Z_c$  é a compressibilidade crítica,  $V_c$  é o volume crítico, e  $T_r$  é a temperatura reduzida.

Talvez, a representação empírica mais comum para dados PVT para polímeros seja dada pela equação de Tait (Rodgers, 1993). Esta não é de fato, uma equação de estado verdadeira, mas propriamente um modelo de compressibilidade isotérmico, isto é, uma relação volume-pressão. A forma geral da equação de Tait é:

$$V(P,T) = V(0,T) \left\{ 1 - C \ln \left[ 1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} \quad (2.59)$$

onde o coeficiente  $C$  é uma constante universal e geralmente tem valor igual a 0,0894. A isoterma pressão-zero,  $V(0,T)$ , é dada por:

$$V(0,T) = V_0^{\alpha T} \quad (2.60)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica. O parâmetro  $B(T)$  é dado por:

$$B(T) = B_0^{(-B_1 T)} \quad (2.61)$$

Assim a equação de Tait é normalmente representada por quatro parâmetros ( $V_0$ ,  $\alpha$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ ) dos dados experimentais PVT. No caso de as equações 2.60 e 2.61 não ajustarem os dados corretamente, as expressões polinomiais a seguir são usadas:

$$V(0,T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (2.62)$$

$$B(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (2.63)$$

Já o modelo GCVOL proposto por Elbro *et al.* (1991) para predizer o volume molar de um líquido é dado por:

$$V = \sum n_i \Delta v_i \quad (2.64)$$

onde  $n_i$  é o número de grupos  $i$ , e o volume molar de grupo,  $\Delta v_i$ , depende da temperatura e é dado pela seguinte função polinomial:

$$\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (2.65)$$

sendo  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  são volumes de dos grupos a temperatura constantes. Alguns valores podem ser encontrados em Elbro *et al.* (1991), bem como o método para a determinação de outros grupos.

### 2.4.2 - MÉTODO ELBRO-FV.

No modelo de volume livre de Elbro-FV (Elbro *et al.*, 1990), a parte combinatorial do UNIFAC original é substituída por uma parte combinatorial adicionada a uma parte de volume livre chamada contribuição combinatorial-volume-livre (*c-fv*):

$$\ln \gamma_i^{c-fv} = 1 - \frac{\phi^{fv}}{x_i} + \ln \frac{\phi^{fv}}{x_i} \quad (2.66)$$

com:

$$\phi^{fv} = \frac{x_i V_{fi}}{\sum_j x_j V_{fj}} \quad (2.67)$$

$V_f$  é normalmente definido como o volume disponível no centro da massa de uma molécula simples quando esta se move pelo sistema no momento em que todas as posições das outras moléculas permanecem fixadas. A melhor expressão matemática conhecida para definir o volume livre foi proposta por Bondi (1968):

$$V_f = V - V_j \quad (2.68)$$

onde  $V$  é o volume real (do sistema ou do componente  $i$ ) e  $V_j$  é conhecido como o centro duro, excluído ou rejeitado ou volume de empacotamento fechado,

geralmente significando o volume que é inacessível para o centro da massa de uma molécula devido ao volume não-zero de uma molécula no sistema. Isto é, de fato, o valor mínimo que o líquido poderia ocupar se suas moléculas ficarem firmemente empacotadas em contato umas com as outras. Neste caso, a expressão proposta para  $V_j$  é o volume de van der Waals, que é dado por van Krevelen *et al* (1990):

$$V_j(T) = V_w[1,30 + 0,45 \times 10^{-3}T] \quad (2.69)$$

$$V_w = 15,17R_k \quad (2.70)$$

### 2.4.3 - MÉTODO UNIFAC-ZHONG

Zhong *et al.* (1996) propuseram uma modificação no modelo UNIFAC original para calcular a atividade dos componentes de misturas polímero solvente. Neste trabalho esta modificação é denominada UNIFAC-Zhong. Sob o ponto de vista prático, esta versão modificada apresenta uma vantagem sobre o método UNIFAC-FV, já que não precisa de informações de volume específico.

Zhong *et al.* (1996) empregaram a expressão combinatorial desenvolvida por Kikic *et al.* (1980) e apresentada na equação (2.71), mas adotaram uma nova expressão para a fração de volume  $\phi_i'$ . O termo residual do modelo UNIFAC original não é modificado neste novo método.

$$\ln \gamma_i^c = \ln \phi_i' - \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{zq_i}{2} \left[ \ln \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (2.71)$$

No método UNIFAC-FV, o parâmetro de volume  $r(n)$  para os polímeros com  $n$ -meros é  $n$  vezes o parâmetro de volume  $r(1)$  do monômero. Este é o caminho direto para estender o modelo UNIFAC para solução com polímeros. Zhong *et al.*, no entanto, estabeleceram uma nova relação entre  $r(n)$  e  $r(1)$  para um polímero de  $n$ -meros.

Zhong *et al.* partiram dos conceitos geométricos sobre volume excluído para encontrar uma relação para o volume de um polímero, a partir de informações sobre o monômero. Para cadeias curtas, o volume excluído pode ser estimado pela equação derivada por Lusting (1986). Para esferas duras que se sobrepõem, os

volumes excluídos para um monômero, dímero e trímero são, respectivamente, de acordo com Honnell e Hall (1989), expressados por:

$$v_e(1) = (4/3)\pi\sigma^3 \quad (2.72)$$

$$v_e(2) = (9/4)\pi\sigma^3 \quad (2.73)$$

$$v_e(3) = 9,82605 \sigma^3 \quad (2.74)$$

onde  $\sigma$  é o diâmetro da esfera rígida.

$v_e$  é o volume excluído para um (1) monômero, (2) dímero e (3) trímero

Para um fluido com  $n$ -meros, o  $v_e(n)$  é aproximadamente:

$$v_e(n) \approx v_e(2) + (n - 2)[v_e(3) - v_e(2)] \quad (2.75)$$

Substituindo as expressões (2.72) e (2.74) em (2.75) tem-se que:

$$v_e(n) \approx 2,75747n\sigma^3 + 1,55364\sigma^3 \quad (2.76)$$

Para polímeros com cadeias longas, o segundo termo do lado direito da equação (2.76) pode ser desprezado.

$$v_e(n) \approx 2,75747n\sigma^3 \quad (2.77)$$

Além disso, é possível obter

$$v_e(n) \approx 0,6583nv_e(1) \quad (2.78)$$

Portanto, para um polímero com  $n$ -meros, o seu volume excluído é aproximadamente  $0,6583n$  vezes o volume excluído do monômero. Estendendo este conceito para o parâmetro de volume  $r(n)$  do modelo UNIFAC, tem-se que:

$$r(n) = 0,6583nr(1) \quad (2.79)$$

Para um sistema binário, a fração de volume  $\phi'_i$  do solvente  $i$  é dada por:

$$\phi'_i = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 [0,6583 nr(1)]} \quad (2.80)$$

onde os componentes  $1$  e  $2$  são o solvente e o polímero, respectivamente.

## 2.5 – SOLUBILIDADE DOS SOLVENTES

A solubilidade dos solventes nos polímeros e copolímeros é um tópico muito importante para se analisar sistemas em equilíbrio líquido-vapor. Apesar de a técnica adotada neste trabalho ser a gravimetria de absorção, que é realizada para sistemas com baixa concentração de solvente, e os dados de solubilidade serem obtidos no outro extremo, isto é, baixa concentração de soluto ou pelo menos alta concentração de solvente, os dois temas se relacionam. Quando o projeto deste trabalho foi idealizado, não se levou em consideração se todos os polímeros e copolímeros eram solúveis nos solventes.

Apesar de o projeto conter quatro solventes, quatro polímeros e três copolímeros, não foi possível produzir sistemas que envolvessem todos os reagentes, isto é, solutos e solventes presentes no trabalho. No Apêndice 8 são apresentados na Tabela 62 alguns sistemas que não foram analisados por não apresentarem absorção de solvente pelo polímero ou copolímero.

A seguir são apresentados trabalhos que demonstram a impossibilidade da realização de alguns sistemas que, a princípio, foram idealizados para serem realizados neste trabalho se não fossem os problemas de insolubilidade que, como será visto, são comuns entre os polímeros e copolímeros.

Além da insolubilidade, em muitos casos, há necessidade de se trabalhar a temperaturas elevadas para se atingir a solubilidade em alguns sistemas. Como o objetivo geral deste trabalho é analisar sistemas que sejam possíveis serem utilizados na indústria de tintas, não havia interesse em se realizar experimentos em temperaturas muito elevadas. Portanto, os sistemas foram definidos pela possibilidade de haver solubilização do solvente em determinado polímero ou

copolímero na temperatura de interesse para esse projeto, e conseqüentemente ser possível a absorção do solvente pelo soluto.

Segundo Rogošić *et al.* (2003) polimetacrilato de metila, PMMA, é insolúvel em hexano, etanol e água.

Brandrup *et al.* (1975) e Rogošić *et al.* (2003) mostram que poliestireno, PS, é insolúvel em hexano, etanol e água.

Brusantim (2000) afirma que soluções com policloreto de vinila, PVC, são de baixa solubilidade na maioria dos solventes.

Molyneux (1990) aponta que a maioria dos polímeros e matérias com bases poliméricas são insolúveis em água. Isso vai poder ser evidenciado neste projeto, pois somente um polímero foi capaz de absorver este solvente e, mesmo assim, como se verá nos resultados deste trabalho, a absorção foi muito pequena se comparada com os outros sistemas aqui presentes.

Alguns solventes possuem uma solubilidade somente acima de determinada temperatura como, por exemplo, o etanol em polimetacrilato de etila, PEMA, que é solúvel acima de 80°C de acordo com Brandrup *et al.* (1975).

Dados dos sistemas hexano + poli(estireno-co-butadieno) e benzeno + poli(estireno-co-butadieno) são apresentados por Gupta e Prausnitz (1995), Wohlfarth (1997), Iwai *et al.* (1990 e 1991) e Kang *et al.* (2002).

Sistemas de benzeno + poli(estireno-co-metacrilato de metila) são apresentados por Wohlfarth (1997), Kang *et al.* (2002) e Tambonliong e

Prausnitz(1997) , podendo serem utilizados estes dados como base para a escolha de solventes e temperaturas de trabalho que ocorre a absorção e, conseqüentemente, o equilíbrio desejado para obtenção de dados experimentais.

Também como base de informação para escolha do solvente apropriado, ou pelo menos, capaz de ser solúvel no polímero, dados para o sistema hexano + poli(acrilonitrila-co-butadieno) são apresentados por Gupta e Prausnitz (1995).

## 2.6 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Existem vários métodos experimentais disponíveis para determinar a pressão de um solvente numa solução polimérica (Danner e High, 1993). Estes incluem cromatografia gasosa inversa, absorção piezoelétrica, absorção gravimétrica, espalhamento de luz e análise de turbidimetria. Alguns destes métodos são mais úteis que outros, geralmente dependendo da faixa de concentração da solução analisada. A técnica da absorção gravimétrica é útil na determinação de dados do equilíbrio líquido-vapor quando a solução polimérica é muito rica em polímero e muito diluída em solvente, isto é, num dos extremos de faixa de concentração. Para estudar o outro extremo, ou seja, soluções muito diluídas em polímero, a técnica do espalhamento de luz é mais adequada. Neste trabalho será utilizado o método de absorção gravimétrica, pois objetivando resultados para a indústria de tintas, as soluções são mais concentradas no soluto.

A técnica da absorção gravimétrica proporciona diretamente a medida do equilíbrio líquido-vapor em sistemas polímero + solvente. O método foi descrito originalmente por Panayiotu e Vera (1984), e posteriormente aperfeiçoado por Prausnitz e colaboradores (Gupta e Prausnitz, 1995, 1996; Tanbonliong e Prausnitz, 1997; Mio et al., 1997; Mio e Prausnitz, 1998; Jayachandran et al., 1998; Lieu et al., 1989, 2000; Lieu e Prausnitz, 1999; Kim et al., 1998, 1999).

Gupta e Prausnitz (1995) utilizaram uma aparelhagem deste tipo para obter dados do equilíbrio líquido-vapor em sessenta e quatro sistemas binários copolímero + solvente e homopolímero + solvente. Foi utilizada a equação de estado PHSC (perturbed hard-sphere chain, Song *et al.*, 1993, 1994a-c) para correlacionar os dados experimentais. Esta equação de estado foi inicialmente desenvolvida para fluidos puros e misturas de fluidos (Song *et al.*, 1996), porém o

modelo PHSC tem sido usado para correlacionar o equilíbrio líquido-vapor bem como o equilíbrio-líquido-líquido para sistemas homopolímeros + solvente e copolímero + solvente (Gupta e Prausnitz, 1995). Segundo os autores, a equação de estado PHSC para misturas de cadeias heteronucleares conseguiu representar o equilíbrio líquido-vapor das soluções de copolímeros reais, usando um, ou no máximo, dois parâmetros binários para cada par de segmentos diferentes.

Gupta e Prausnitz (1996) determinaram também efeitos de repulsão intermolecular em sistemas poli(acrilonitrila-co-butadieno) + acetonitrila e poli(acrilonitrila-co-butadieno) + metil etil cetona. Conclui-se que o solvente tem maior afinidade pelo copolímero do que por um ou outro homopolímero. Foi utilizada novamente a equação de estado PHSC (Song *et al.*, 1993, 1994 a-c) para correlacionar os dados experimentais, com a qual foi possível representar o equilíbrio líquido-vapor das soluções.

Em outras aplicações envolvendo a mesma técnica, Tanbonliong e Prausnitz (1997) determinaram o equilíbrio líquido-vapor de sete misturas binárias polímero + solvente e uma mistura ternária polímero + solvente misto. As misturas consistiram os polímeros poliestireno, poli(metilmacrilato), e o copolímero poli(estireno-co-50% metilmacrilato) em acetona, acetato de metila e clorofórmio. Um comportamento normal foi observado para o clorofórmio em poli(estireno-co-50% metilmacrilato), mas acetona e acetato de metila mostraram diminuição na solubilidade em copolímero comparado com aqueles em poliestireno e poli(metilmacrilato). Os efeitos combinados do segmento metilmacrilato polar e interações de solvente polar no movimento dos anéis aromáticos e conformação das cadeias dos copolímeros causam uma diminuição na entropia dos mesmos, resultando na diminuição da absorção da acetona e do acetato de metila. Dados do equilíbrio líquido-vapor ternários também foram obtidos para poliestireno + clorofórmio + tetracloreto de carbono. A equação de estado PHSC pode representar o equilíbrio líquido-vapor de ambas as misturas

polímero + solvente binário e ternário. Além disso, pode correlacionar a absorção normal e reduzida de solventes em copolímeros.

Mio e Prausnitz (1998) mediram as atividades dos solventes acetona, clorofórmio e ciclohexano misturados com poli(óxido de etileno) e poli(estireno) em diferentes estruturas, linear e ramificado. Os autores concluíram que não há diferença significativa na atividade do solvente em soluções concentradas dos dois arranjos de polímeros, linear e estrela; entretanto, o polímero estrela parece ser um pouco mais solúvel no solvente. A cristalização nos polímeros tem um efeito importante no seu inchaço em temperaturas abaixo do ponto de mistura. Os polímeros lineares são mais facilmente cristalizados que os estrela, porque eles têm uma capacidade relativamente baixa de absorver solvente.

Jayachandran *et al.* (1998) determinaram o equilíbrio líquido-vapor de soluções de poli(metil metacrilato) em clorofórmio. O equilíbrio líquido-vapor para polímeros “brush” (também conhecido com as nomenclaturas de escova de polímeros ou floresta molecular) é qualitativamente similar para polímeros lineares. Entretanto, há uma grande diferença em magnitude porque as cadeias são presas em um terminal e, portanto a contribuição elástica é significativa. Dados do equilíbrio líquido-vapor para “brushes” planos e esféricos dependem de uma maior quantidade de informações. A Figura 2 apresenta um esquema da constituição física do polímero brush.

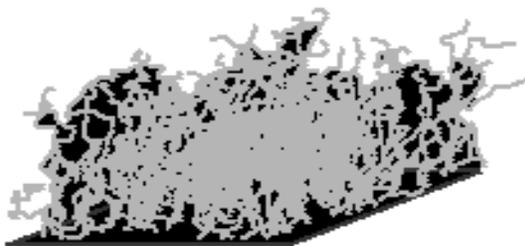


Figura 2: Esquema da constituição física do polímero “brush” ou escova de polímero.

Kim *et al.* (1998) mediram o equilíbrio líquido-vapor de seis misturas binárias polímero + solvente, usando n-hexano, n-pentano, ciclohexano, metanol, e água como solventes e os polímeros poli(dimetilsiloxano), poli(óxido de propileno), poli(álcool vinil) e poli(isobutileno). Os dados foram correlacionados pelos autores com o modelo UNIQUAC, proposto por Abrams e Prausnitz (1975) e uma equação de estado volumétrica NRTL-EOS, proposta por You *et al.* (1994), Yoo *et al.* (1996) e Kim *et al.* (1998).

Kim *et al.* (1999) mediram o equilíbrio líquido-vapor de nove misturas binárias polímero + solvente, usando n-heptano, n-octano, n-nonano, metanol, etanol, n-propanol e água como solventes e os polímeros poli(dimetilsiloxano), poli(óxido de propileno) e poli(etileno glicol). Os dados foram correlacionados pelo modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), que representou bem os sistemas.

Lieu *et al.* (1999) mediram o equilíbrio líquido-vapor em misturas de alguns solventes como clorofórmio, acetona, trietilamina, tolueno, tetrahydrofurano, acetonitrila, n-hexano, n-heptano, n-octano e n-nonano com três tipos de dendrímeros, polímeros caracterizados por uma estrutura altamente ramificada.

Lieu e Prausnitz (1999) estudaram misturas binárias de poli(isobutileno) com n-hexano, n-heptano, n-octano e n-nonano. Foram utilizadas a teoria de Flory-Huggins (Flory, 1953) e a teoria das equações de estado de Prigogine-Flory-Patterson (Flory, 1970; Patterson, 1969; Patterson e Delmas, 1970; Prigogine, 1957). Lieu e Prausnitz (1999) concluíram que a solubilidade dos alcanos decresce com a elevação do número de carbono nos alcanos. Além disso, verificou-se que ambas as teorias possibilitaram uma razoável representação dos dados.

Lieu *et al.* (2000) usaram a mesma técnica para estudar misturas binárias de clorofórmio, ciclohexano e tolueno com poliestireno de dois tipos: linear e na forma de árvore (arborescente). Foi utilizada a teoria de Flory-Huggins (Flory, 1953) para o ajuste dos dados.

Lieu *et al.* (2000) observaram que dados do equilíbrio líquido-vapor para soluções de poliestireno em ciclohexano também mostram dependência no número de geração. Entretanto, uma dependência similar para absorção do solvente no número de geração não é observada quando o solvente é clorofórmio e tolueno. Com isso, concluíram que dados do segundo coeficiente virial osmótico não são necessariamente inconsistentes com aqueles obtidos para dados de equilíbrio líquido-vapor, porque o primeiro é relativo a soluções muito diluídas ao passo que o segundo é relativo a soluções com altas concentrações de polímeros.

Finalmente, Striolo e Prausnitz (2000) estudaram seis misturas poliméricas aquosas, usando polímeros solúveis em água: poli(vinilpirrolidono), poli(óxido de etileno), poli(álcool vinílico), hidroxietilcelulosa, poli(etilenamina) e poli(metil vinil éter). Foi utilizada a teoria de Hino (Hino *et al.*, 1993) para o tratamento computacional dos dados experimentais. Esta teoria é baseada no modelo de reticulado incompressível que considera ambas as interações específicas e não específicas. Foram obtidos razoáveis ajustes para baixas atividades de água, porém para altas atividades de água, os ajustes foram somente aproximados. Segundo Striolo e Prausnitz (2000), isto ocorre porque talvez a teoria de Hino seja mais favorável para a correlação de dados, e nesse caso foi utilizada para sua predição.

# CAPÍTULO 3

## **CAPÍTULO 3 – MÉTODO EXPERIMENTAL**

### **3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais utilizados neste trabalho para a obtenção dos dados experimentais foram:

- Balança analítica, Ohaus Explorer Pro;
- Vidros de relógio;
- Manômetro, Ashcroft Pbin;
- Termopares, tipo J;
- Banho termostático, Tecnal TE-184;
- Bomba de vácuo, Symbol E-150;
- Dessecador, tipo Dry Box Transparente Cristal;

Os solutos, polímeros e copolímeros, e os solventes utilizados no trabalho são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 – Relação dos solvente e soluto utilizados para os novos dados experimentais

<b>Polímeros/Copolímeros</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>Fabricante</b>
Poliestireno	50.000	Polysciences Inc.
Polimetacrilato de metila	125.000	Polysciences Inc.
Polimetacrilato de etila	850.000	Aldrich Chemical
Policloreto de vinila	175.000	Scientific Polymer Products
Poli(21%acrilonitrila-co-butadieno)	Catálogo N°523	Scientific Polymer Products
Poli(33%acrilonitrila-co-butadieno)	Catálogo N°556	Scientific Polymer Products
Poli(51%acrilonitrila-co-butadieno)	Catálogo N°530	Scientific Polymer Products
Poli(23%estireno-co-butadieno)	Catálogo N°200	Scientific Polymer Products
Poli(45%estireno-co-butadieno)	Catálogo N°201	Scientific Polymer Products
Poli(44%estireno-co-metacrilato de metila)	270.000	Polysciences Inc.
<b>Solvente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Fabricante</b>
Benzeno	P.A.	Fluka
Hexano	P.A.	Sigma-Aldrich
Água	Destila e Deionizada	LEF

A seguir, Tabelas 3 e 4, são listados os sistemas que foram estudados neste trabalho. Antes dos novos sistemas foram reproduzidos alguns sistemas da literatura, retirados da publicação de Gupta e Prausnitz (1995), para propiciar o aprendizado e a análise da técnica experimental.

Tabela 3 – Sistemas reproduzidos da publicação de Gupta e Prausnitz (1995)

<b>Sistemas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Acetona + Poli(5% estireno-co-butadieno)	50
Acetona + Poli(23% estireno-co-butadieno)	50 e 60
Hexano + Poli(21% acrilonitrila-co-butadieno)	60
Hexano + Poli(33% acrilonitrila-co-butadieno)	60
Hexano + Poli(51% acrilonitrila-co-butadieno)	60
Hexano + Poli(23% estireno-co-butadieno)	70
Hexano + Poli(45% estireno-co-butadieno)	70

Tabela 4 – Sistemas experimentais polímero/copolímero + solvente analisados no presente trabalho.

<b>Sistemas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>Com Polímeros</b>	
Benzeno + Poliestireno	30 e 40
Hexano + Poliestireno	30 e 40
Benzeno + Polimetacrilato de metila	30 e 40
Benzeno + Polimetacrilato de etila	30 e 40
Hexano + Policloreto de vinila	30 e 40
Água + Policloreto de vinila	30 e 40
<b>Com Copolímeros</b>	
Hexano + Poli(21% acrilonitrila-co-butadieno)	60
Hexano + Poli(33% acrilonitrila-co-butadieno)	60
Hexano + Poli(51% acrilonitrila-co-butadieno)	60
Hexano + Poli(23% estireno-co-butadieno)	70
Hexano + Poli(45% estireno-co-butadieno)	70
Benzeno + Poli(44% estireno-co-metacrilato de metila)	70

### 3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As Figuras 3 e 4 mostram, respectivamente, um esquema e a foto do aparelho empregado para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor, pelo método de gravimetria de absorção, neste trabalho. O equipamento é composto de uma célula de vidro, neste caso um dessecador, onde é colocada a amostra de polímero. Esta célula de vidro possui quatro aberturas, sendo uma onde é conectada a bomba de vácuo, uma onde é acoplado um medidor de pressão, uma para a entrada de solvente e uma para que se possa retirar e colocar a amostra dentro do reator. Além disso, a temperatura do sistema é controlada.

O controle de temperatura pode ser feito em todo o sistema através de uma câmara climatizada ou por banho termostático quando somente o tubo de vidro que contém o polímero é encamisado.

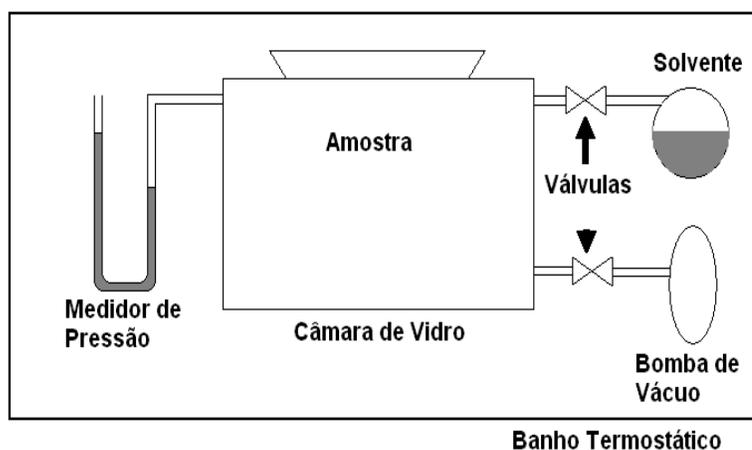


Figura 3 - Esquema experimental para determinação do equilíbrio líquido-vapor em sistemas polímero + solvente.

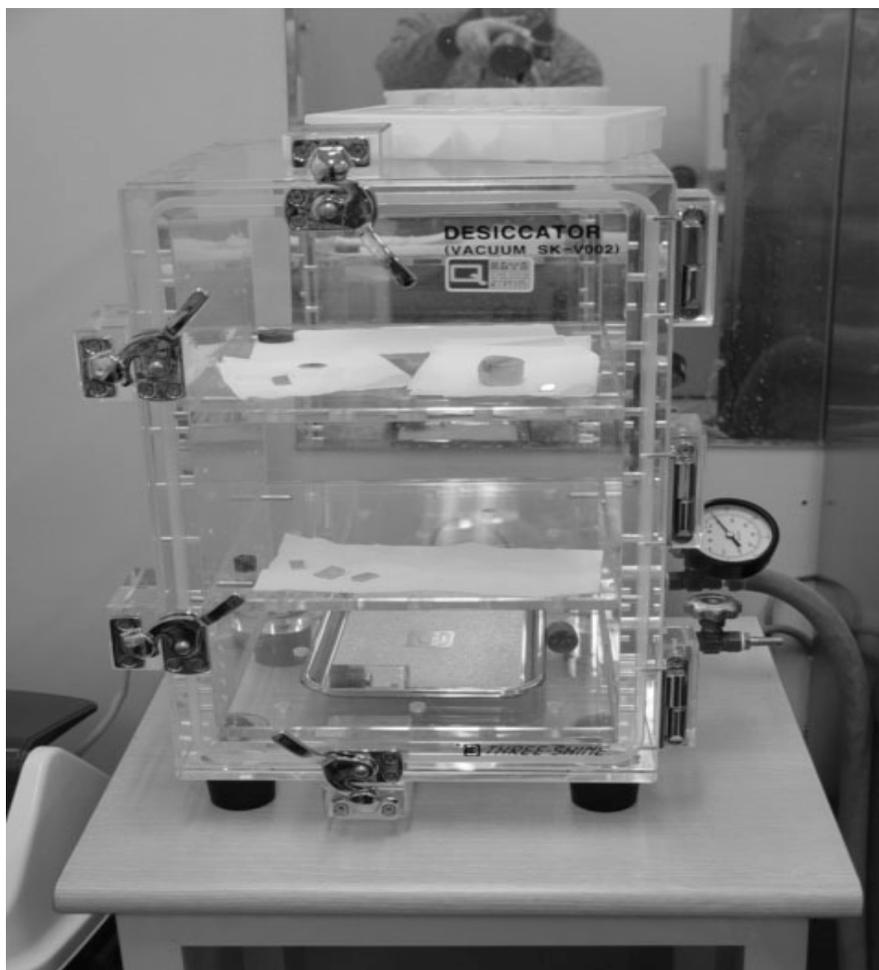


Figura 4 - Equipamento experimental para determinação do equilíbrio líquido-vapor em sistemas polímero + solvente.

Será apresentada aqui a técnica experimental padrão para a obtenção dos dados através da gravimetria de absorção. Porém, alguns detalhes da técnica não são descritos nos artigos de Panayiotou e Vera (1984), nem nos diversos artigos já citados que utilizam esta técnica experimental. Então, após a descrição do método experimental, alguns detalhes adicionais necessários para o desenvolvimento de trabalhos utilizando essa técnica serão comentados.

A técnica apresenta que, a amostra de massa conhecida (25-50 mg) de homopolímero ou copolímero é colocada em um recipiente, tal como uma bandeja de vidro, vidro de relógio ou um cadinho de alumínio e é suspensa em uma

sensível mola de quartzo calibrada, e evacuado em uma câmara ou célula de vidro. A câmara ou célula é mantida com temperatura controlada através de um banho termostático.

O primeiro vácuo é realizado por um período de 12 a 24 horas para se remover qualquer presença de impurezas como umidade, oligômeros ou monômeros da amostra. Retirada todas as impurezas o sistema é pesado. Este valor de massa do sistema é obtido através da medida da distensão da mola utilizando um catetômetro e curvas de calibração predeterminadas.

O vapor de solvente é introduzido na célula com a rápida abertura e fechamento da válvula de solvente. Segundo a técnica experimental, o sistema atinge o equilíbrio depois de 6 horas a poucos dias, dependendo dos reagentes envolvidos após cada injeção de solvente. Depois de atingido o equilíbrio realiza-se a leitura da massa pela distensão da mola com o catetômetro e da pressão com o manômetro.

Medidas subseqüentes da massa do sistema polímero + recipiente e da pressão do sistema proporcionam dados de pressão em função da composição da solução polimérica. Sucessivas leituras são feitas, aumentando cada vez mais a pressão do sistema, permitindo a entrada de maior quantidade de solvente. Todos os experimentos devem ser realizados com pressão inferior a 90% da pressão de saturação do solvente, para evitar a condensação do mesmo dentro do sistema.

Como o polímero ou copolímero não é volátil, a pressão total é igual à pressão do solvente na fase vapor sobre a solução polimérica. O vapor pode ser considerado um gás ideal quando os valores de pressão dos experimentos forem baixos (menor que 100 kPa), (Striolo e Prausnitz, 2000; Lieu et al.; 2000). Para minimizar o efeito da temperatura nos dados de equilíbrio líquido-vapor (Mio et al., 1997), utiliza-se a atividade do solvente, que é dada pela razão da medida da

pressão do sistema pela pressão de saturação do solvente puro ( $P/P_1^s$ ) na temperatura do sistema.

Segundo Lieu e Prausnitz (1999), a fração mássica do solvente tem incerteza menor que 1% para valores de  $w_1 > 0,1$  e de 1% a 10% para valores de  $w_1 < 0,1$ . Esta diferença de percentagem no erro acontece porque em seus experimentos, Lieu e Prausnitz utilizam molas de quartzo para se quantificar a massa do sistema polímeros / solvente.

Depois da análise da técnica experimental descrita nos artigos presentes na literatura, diversos pontos ainda precisaram ser analisados. Primeiramente, não havia nos laboratórios da Faculdade de Engenharia Química o equipamento de absorção gravimétrica. Portanto o método de análise da massa através da medida de distensão da mola de quartzo não pode ser utilizado.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e somente os sistemas que apresentaram variação menor que 0,001g na medida de massa é que foram considerados. Esse essa variação fosse maior, todas as três corridas eram descartadas e realizados novos experimentos. Caso persistisse o erro o sistema seria descartado, o que não foi necessário.

A célula de vidro original foi substituída por um dessecador do tipo Dry Box, pois assim, foi possível ter todas as entradas necessárias, para a bomba de vácuo, o manômetro e a entrada de solvente, para a realização do experimento. Além disso, a retirada da amostra era fácil e rápida para a mesma ser levada a balança e assim serem realizadas a pesagens necessárias.

Esperava-se que poderia haver perda de solvente por evaporação no momento em que a amostra fosse retirada da câmara do dessecador para a

pesagem, mas como foi constatado, essa perda de solvente não ocorreu. Consideram-se três motivos principais para não ter havido esta perda de solvente:

- A primeira pesagem sempre é feita muito rapidamente após a abertura da célula, tanto para medidas de retirada de impurezas como no caso do equilíbrio. Além disso, deixou-se o experimento mais tempo que o necessário para que esse equilíbrio fosse atingido, não havendo necessidade de pesagens subseqüentes. Foram realizados testes preliminares de absorção, que com facilidade, demonstram o período de absorção necessário para os polímeros ou copolímeros. Como já será mostrado mais detalhadamente adiante, 10 horas é um tempo necessário para quase todos os polímeros e copolímeros utilizados neste trabalho atinjam o equilíbrio, portanto, os sistemas eram sempre preparados um dia antes, permanecendo aproximadamente 24 horas em contato. No caso do policloreto de vinila, nos testes preliminares foi verificado que o período de 24 horas não era suficiente para o equilíbrio ser alcançado e por isso esses sistemas ficavam dois dias, isto é, aproximadamente 48 horas no equipamento.
- A absorção não é muito rápida, 10 horas para a maioria dos polímeros e copolímeros testados e 36 horas para um dos polímeros, se levado em consideração que o volume absorvido é muito pequeno. Portanto, a dessorção também deve ocorrer num período muito grande, pelo menos maior que o período de se retirar a amostra do equipamento e levar para a pesagem, processo esse que não leva mais que 1 ou 2 minutos, já que a balança encontra-se colocada bem próxima ao sistema, não havendo tempo para haver dessorção de solvente e conseqüentemente perda de massa.

- Como se verá no Capítulo 4, os dados que foram reproduzidos da literatura apresentaram uma ótima concordância, demonstrando a confiabilidade do método utilizado na pesagem.

Como na técnica descrita nos artigo, uma amostra de 25 a 50mg de polímero ou copolímero foi pesado em um vidro de relógio, porém em uma balança, para se obter o valor total do sistema polímero + recipiente. Em seguida esse material é colocado na célula de vidro e evacuado, mantido num banho isotérmico.

O recipiente foi evacuado por para que fosse removido qualquer traço de umidade, oligômeros ou monômeros presentes. Foram realizados testes para verificar o período exato para os polímeros e copolímeros utilizados neste trabalho. Para se ter certeza da remoção total das impurezas, foi pesada primeiro a amostra e colocada na câmara de evacuação por um período de 1 hora. Após este período, pesou-se novamente a amostra e verificou-se uma variação no peso. Com uma nova amostra realizou-se o mesmo procedimento, mas esperando uma evacuação de aproximadamente 2 horas. Foram realizadas essas operações para todos os polímeros e copolímeros, aumentando-se sempre 1 hora quando a amostra anterior ainda apresentava variação de peso. Como a balança analítica utilizada apresenta uma variação de 0,0001g, somente quando a última casa entre as amostras apresentava variação que se considerava que todas as impurezas haviam sido removidas.

Após vários testes realizados concluiu-se que no caso dos polímeros, 12 horas foram suficientes para não apresentarem mais variação de peso. Já os copolímeros necessitam de um período de 16 horas para se garantir a total retirada da umidade e impurezas. Todo esse procedimento foi realizado com duas diferentes medidas de massa inicial, para garantir que o período de evacuação não

variava com a quantidade de amostra. Alguns valores encontrados para os polímeros e copolímeros são apresentados na Tabela 5. Quando realizados os experimentos para a obtenção dos dados de equilíbrio para os sistemas, tanto para o polímero como para o copolímero, a evacuação foi feita no período da noite, sendo colocada a amostra no recipiente às 19 horas de um dia e desligada depois do meio dia no dia seguinte. Com isso foi possível garantir que todos os polímeros e copolímeros ficaram em período de evacuação suficiente, pois já havia se passado 17 horas de evacuação da amostra.

Tabela 5 – Período de evacuação necessário para a retirada das impurezas presentes na amostra

Tempo (horas)	Massa (mg)							
	Poliestireno		Policloreto de vinila		Poli(21% acrilonitrila-co-butadieno)		Poli(45% estireno-co-butadieno)	
0	30,9856	30,9856	35,1402	25,9985	31,5012	50,0009	24,9999	37,9985
1	30,9745	30,9745	35,1359	25,9927	31,4923	49,9931	24,9985	37,9941
2	30,9667	30,9667	35,1319	25,9877	31,4843	49,9862	24,9916	37,9927
3	30,9597	30,9597	35,1282	25,9833	31,4769	49,9796	24,9874	37,9896
4	30,9533	30,9533	35,1249	25,9793	31,4704	49,9736	24,9854	37,9835
5	30,9472	30,9472	35,1223	25,9759	31,4646	49,9651	24,9847	37,9741
6	30,9417	30,9417	35,1202	25,9730	31,4595	49,9614	24,9816	37,9724
7	30,9367	30,9367	35,1184	25,9708	31,4552	49,9596	24,9802	37,9690
8	30,9325	30,9325	35,1169	25,9693	31,4513	49,9521	24,9793	37,9674
9	30,9289	30,9289	35,1158	25,9684	31,4479	49,9480	24,9758	37,9613
10	30,9264	30,9264	35,1149	25,9676	31,4449	49,9417	24,9743	37,9582
11	30,9242	30,9242	35,1147	25,9676	31,4422	49,9365	24,9717	37,9523
12	30,9224	30,9224	35,1147		31,4402	49,9334	24,9688	37,9433
13	30,9217	30,9217			31,4387	49,9314	24,9677	37,9407
14	30,9212	30,9212			31,4377	49,9303	24,9664	37,9375
15	30,9211	30,9211			31,4297	49,9287	24,9653	37,9314
16	30,9211	30,9211			31,4296	49,9278	24,9647	37,9299
17					31,42,96	49,9274	24,9623	37,9299
18						49,9274	24,9619	
19							24,9617	
20							24,9617	

Após esse período, a amostra de polímero ou copolímero é novamente pesada para se obter a massa real do sistema, sendo assim retirada a massa inicial das impurezas. Retorna-se esse sistema para a célula de vidro, que é novamente

evacuado, e em seguida o solvente vaporizado é introduzido no sistema, abrindo-se e fechando-se rapidamente a válvula do solvente.

Quando solvente entra no sistema há uma variação da pressão medida pelo manômetro, mas não há problema com o tempo de resposta do manômetro, porque esse valor inicial não precisa ser coletado, pois somente após o equilíbrio alcançado que se coleta o valor da pressão presente no sistema.

Neste momento, novamente, houve a necessidade da realização de dados preliminares, porque a técnica apresentada diz apenas que o equilíbrio é atingido de 6 horas a poucos dias dependendo do sistema, após cada injeção de solvente. Como ocorreu com a análise do tempo de evacuação, para se analisar o tempo necessário para o equilíbrio foi realizado para todos os sistemas em duplicata. Na Tabela 6 são apresentados alguns dados encontrados para o cálculo do tempo necessário para que os sistemas atingissem o equilíbrio.

Em quase todos os casos 10 horas foi um tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio, isto é, para que a absorção máxima de solvente pelos polímeros ou copolímeros, que estavam sendo utilizados a uma determinada temperatura, fosse atingido. Porém, no caso do policloreto de vinila, houve uma necessidade de 36 horas para que a absorção máxima de solvente ocorresse para todos os solventes utilizados. Para se determinar o tempo ideal para se atingir o equilíbrio, para os sistemas estudados, primeiramente realizou-se corridas do método experimental deixando-se o sistema soluto/solvente em contato por 24 horas.

Tabela 6 – Tempo necessário para ocorrer o equilíbrio em sistemas com polímeros

Tempo (horas)	w1		
	Benzeno + Polestireno		
6	0,010	0,025	0,029
8	0,014	0,042	0,053
10	0,018	0,042	0,081
12	0,020		0,081
24	0,020		
	Benzeno + Polimetacrilato de etila		
6	0,007	0,050	0,105
8	0,013	0,059	0,120
10	0,015	0,066	0,123
12	0,015	0,071	0,123
24		0,071	
	Água + Policloreto de vinila		
6	0,006	0,003	0,005
12	0,007	0,008	0,015
24	0,008	0,010	0,020
32	0,010	0,015	0,028
34	0,010	0,019	0,031
36		0,025	0,032
37		0,027	0,032
38		0,027	
	Hexano + Poli(21% acrilonitrila-co-butadieno)		
8	0,020	0,050	0,239
10	0,044	0,100	0,247
12	0,044	0,134	0,247
14		0,134	
	Hexano + Poli(45% estireno-co-butadieno)		
6	0,036	0,083	0,100
8	0,050	0,090	0,140
10	0,054	0,098	0,243
12	0,062	0,098	0,243
14	0,062		
	Benzeno + Poli(44% estireno-co-metacrilato de metila)		
6	0,256	0,279	0,312
8	0,321	0,341	0,481
10	0,321	0,380	0,481
12		0,380	
14			

Após o equilíbrio, o polímero contendo solvente absorvido é retirado da célula de vidro e pesado. Com isso, é possível obter a massa de solvente absorvido, pois o peso da amostra somente com polímero é conhecido. Todo esse processo é retomado para cada diferente pressão porque, como o sistema não fica fechado, para cada nova medida de pressão diferente, é necessário iniciar uma nova corrida com nova amostra, porém os dados de tempo de vácuo e equilíbrio não precisam ser refeitos. Como todos os dados foram realizados em triplicata, somente para os novos dados experimentais, foram realizadas 453 corridas de experimento.

Outros experimentos não foram realizados porque em muitos casos as combinações dos solventes com os solutos presentes neste trabalho não apresentavam dados de equilíbrio por não haver absorção do solvente pelo polímero ou copolímero.

Como pode ser visto nos capítulos adiante e apêndices com pontos experimentais, os dados neste trabalho são apresentados apenas como sendo um valor numérico único, mas cada ponto foi retirado experimentalmente através de triplicata e só foram admitidos dados com erros na reprodutibilidade de valores máximos de variação apenas na última casa decimal. Com isso, pode-se ressaltar a reprodutibilidade e a precisão dos pontos experimentais.

### 3.3 - ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

Para a análise dos dados, um programa de ajuste de parâmetros baseado no princípio da Máxima Verossimilhança, desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997a) foi modificado, adicionando duas sub-rotinas de cálculo do coeficiente de atividade, uma pelo modelo de ELBRO-FV (Elbro *et al.*, 1990) e outra pelo modelo UNIFAC-Zhong (Zhong *et al.*, 1996). Esses métodos foram adicionados ao programa original de Stragevitch e d'Ávila, em linguagem Fortran, que já continha modelos de cálculo para coeficiente de atividade através de métodos clássicos (UNIQUAC, UNIFAC, ASOG, NRTL e UNIFAC-Dortmund).

O procedimento de estimativa é baseado no método Simplex (Nelder e Mead, 1965) e no princípio da Máxima Verossimilhança (Niesen e Yesavage, 1989; Stragevitch e d'Ávila, 1997b), e consiste na minimização da função objetivo, S.

$$S = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left\{ \left( \frac{P_{jk} - P_{jk}^m}{\sigma_{P_{jk}}} \right)^2 \left( \frac{T_{jk} - T_{jk}^m}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{C_k-1} \left[ \left( \frac{x_{ijk} - x_{ijk}^m}{\sigma_{x_{ijk}}} \right)^2 + \left( \frac{\gamma_{ijk} - \gamma_{ijk}^m}{\sigma_{\gamma_{ijk}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.1)$$

onde d é o número de conjunto de dados, N<sub>k</sub> e C<sub>k</sub> são o número de pontos de dados e componentes no conjunto de dados k, σ<sub>P<sub>jk</sub></sub>, σ<sub>T<sub>jk</sub></sub> (igual a 0,1 K) é o desvio padrão da pressão e da temperatura, assim como σ<sub>x</sub> e σ<sub>y</sub> (igual a 0,0005) são os desvios padrões na composição da fase líquida e fase vapor em equilíbrio.

# CAPÍTULO 4

## **CAPÍTULO 4 – DADOS EXPERIMENTAIS**

### **4.1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A REPRODUÇÃO DE DADOS DA LITERATURA.**

O primeiro procedimento adotado neste trabalho foi verificar se o equipamento utilizado era capaz de obter dados de equilíbrio líquido-vapor pela técnica de absorção gravimétrica como desejado. Para isso, dados de sistemas copolímero + solvente da literatura (Gupta e Prausnitz, 1995) foram reproduzidos e analisados.

A seguir são apresentados gráficos de fração mássica do solvente na fase polímero ( $w_1$ ) e pressão do sistema (P) obtidos para os sistemas: acetona + poli(5% estireno-co-butadieno) a 50°C, acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) a 50°C, acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C, hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) a 70°C e hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) a 70°C.

Todos estes sistemas já foram estudados por Gupta e Prausnitz (1995) e são comparados com os dados medidos

As tabelas contendo os dados experimentais e os existentes na literatura são apresentadas no Apêndice 1.

No caso do sistema contendo acetona + poli(5%estireno-co-butadieno) pode-se verificar que os dados estão próximos dos dados já existentes.

Todos os dados reproduzidos ficaram próximos dos dados existentes e até o problema com uma sobreposição (acúmulo) de pontos na curva, ente os pontos 7 e 12, foi parecido. É provável que este problema esteja relacionado com o sistema estudado, e que não haja a necessidade de tantos pontos em tão pequena mudança de pressão. Como o objetivo era a reprodução dos dados, essa quantidade excessiva de pontos foi mantida. O desvio médio para este sistema está em 5,09%.

Além disso, ao se analisar no Apêndice 1 os valores encontrados, vê-se que são valores muito baixos de absorção. Logo, uma pequena variação no valor numérico proporciona variações altas na percentagem. Isso pode ser evidenciado no primeiro ponto experimental para este sistema. Apesar do erro numérico entre o valor da literatura e o valor reproduzido ser de apenas 0,001 o erro percentual calculado para esse ponto é de 33,33%.

Graficamente, verifica-se que os dados da literatura e obtidos no experimento estão muito próximos. Com isso, se retirarmos esse erro percentual dos dados totais, obteríamos um erro médio de apenas 3,07%.

Portanto, não há necessidade de excluirmos o primeiro ponto, pois numericamente ele está muito próximo do ponto original, mas também não

podemos esquecer que se pensarmos em termos percentuais o valor vai influenciar aumentando o erro em quase 80%.

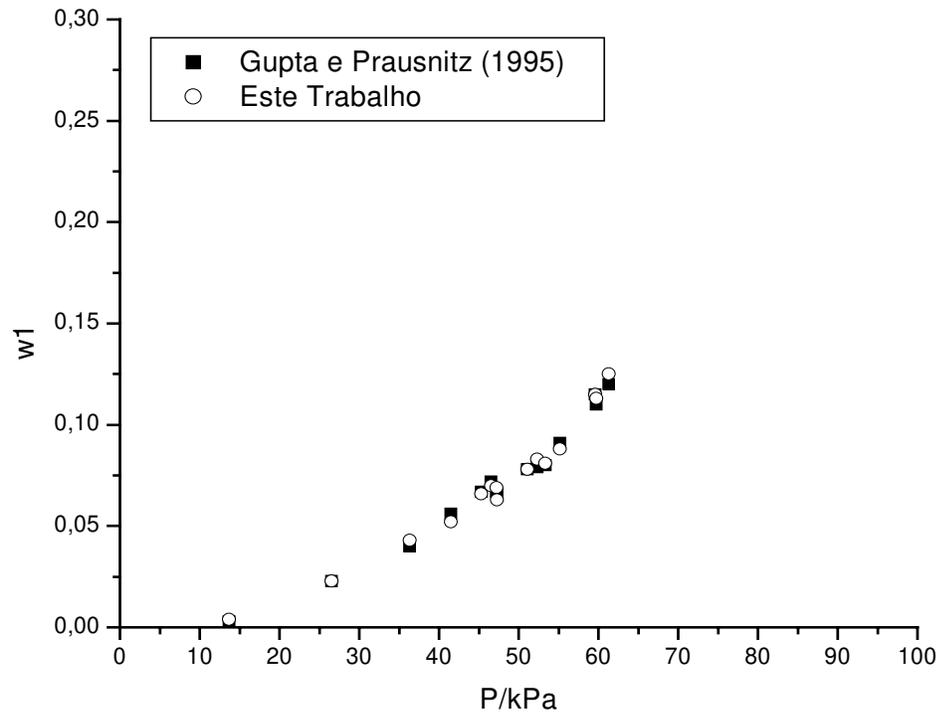


Figura 5: Dados experimentais do sistema acetona + poli(5% estireno-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 50°C.

Para o sistema acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) a 50°C analisando o gráfico a seguir verifica-se que os dados estão próximos daqueles já existentes. Em termos de percentagens, o erro global está em torno de 2,85% o que mostra valores muito bons para a reprodução dos dados. Neste caso, ao se analisar o primeiro ponto dos dados como feito anteriormente, percebe-se que o erro não é muito grande e que se retirado o mesmo, não influencia significativamente no erro global. Este erro cairia apenas para 2,35%; é provável que isso ocorra porque o primeiro ponto não possui uma absorção de solvente tão baixa como no sistema anterior. Na verdade numericamente o erro para este sistema seria até maior, 0,002. Isso mostra como valores muito baixos de absorção podem influenciar negativamente no desvio percentual global do sistema.

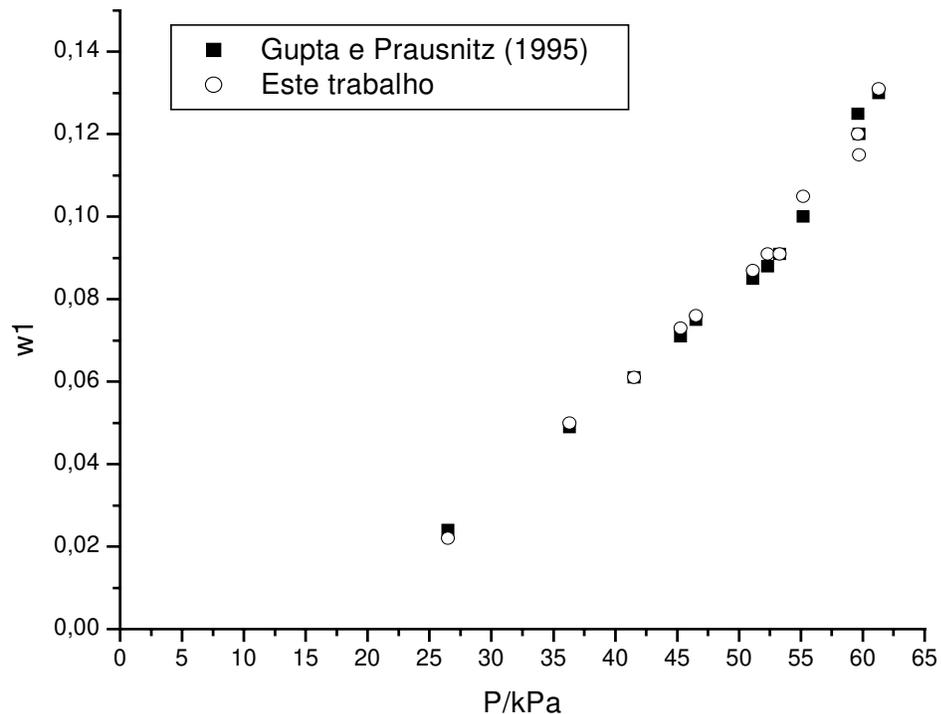


Figura 6: Dados experimentais do sistema acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 50°C.

Com o aumento da temperatura no sistema acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) de 50°C para 60°C observa-se tanto graficamente, na Figura 7, quanto numericamente, no Apêndice 1, que os dados estão distribuídos mais uniformemente formando uma curva mais definida. Verificando as percentagens, o erro global está em torno de 4,38%. Aqui novamente pelo fato do primeiro ponto experimental ter uma absorção muito baixa, o valor do erro percentual desse ponto influencia no valor global do sistema. Desconsiderando o primeiro ponto o valor global fica em torno de 2,15%, o que mostra valores muito bons para a reprodução dos dados. E neste caso, como ocorreu no sistema acetona + poli(5%estireno-co-butadieno), não é necessário desconsiderar o primeiro dado, pois o mesmo não é um ponto ruim se considerado os valores numéricos. Somente seu erro percentual é alto pela baixa absorção do sistema a essa pressão.

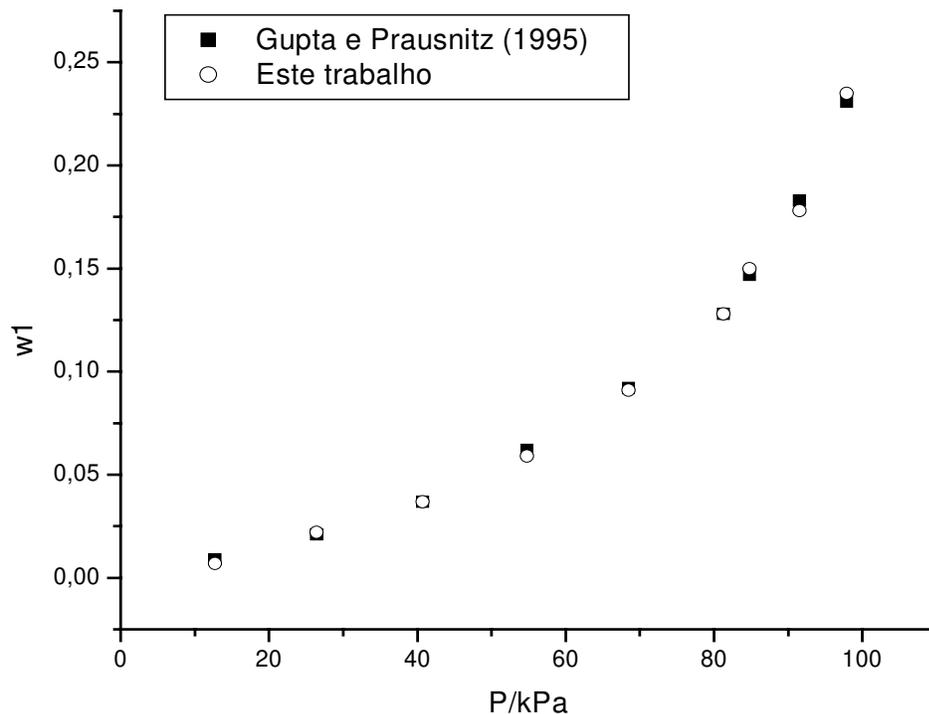


Figura 7: Dados experimentais do sistema acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 60°C.

Verificar-se que o sistema hexano + poli(21%acrilonitrila-co-butadieno) também apresentou boa reprodutibilidade dos dados. Como já ocorrido com o sistema acetona + poli(23%estireno-co-butadieno), o ponto de menor absorção, por não ter um valor tão baixo de solvente, não representa um problema na percentagem global para o sistema, sendo esta de 2,55%. Com uma temperatura de 60°C o sistema apresentou uma distribuição boa dos dados no gráfico, evidenciando a formação de uma curva.

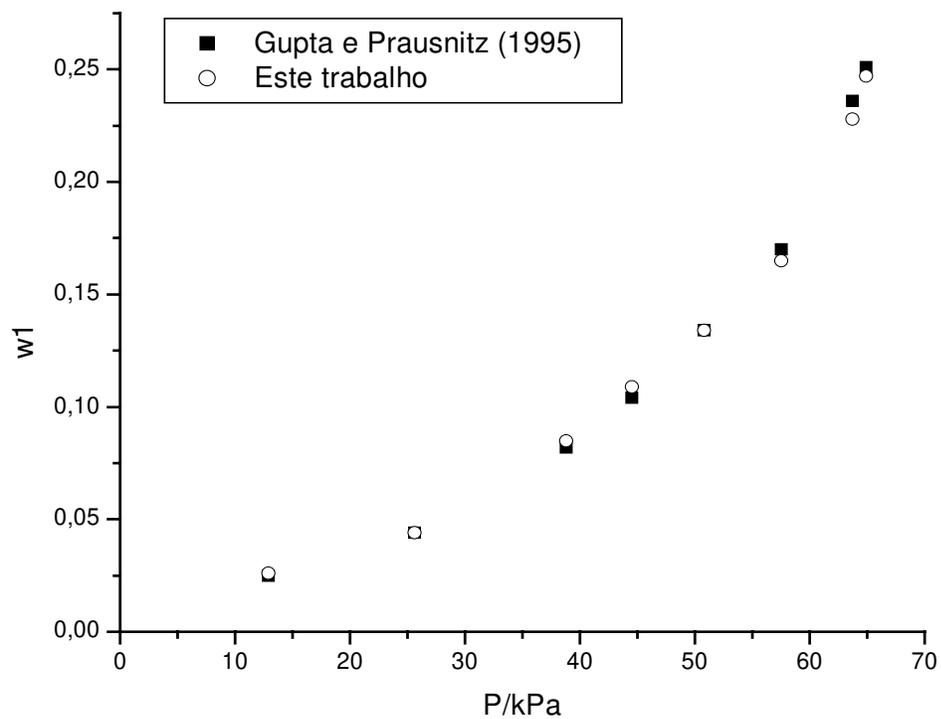


Figura 8: Dados experimentais do sistema hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 60°C.

O sistema abaixo, hexano + poli(33%acrilonitrila-co-butadieno) também apresentou boa reprodutibilidade dos dados. Neste caso, ficou bem evidente o quanto um erro percentual grande no ponto de menor absorção pode influenciar no erro global do sistema. O erro global esta em torno de 14,65% o que poderia ser considerado alto, mas não é possível se ver isso no gráfico. Como o primeiro ponto tem uma absorção muito baixa, 0,002 obtido da literatura, qualquer 0,001 medido a mais no momento da retirado dos pontos significa 50% de diferença. Tanto que se retirarmos o primeiro ponto, o erro global cai para 2,86%.

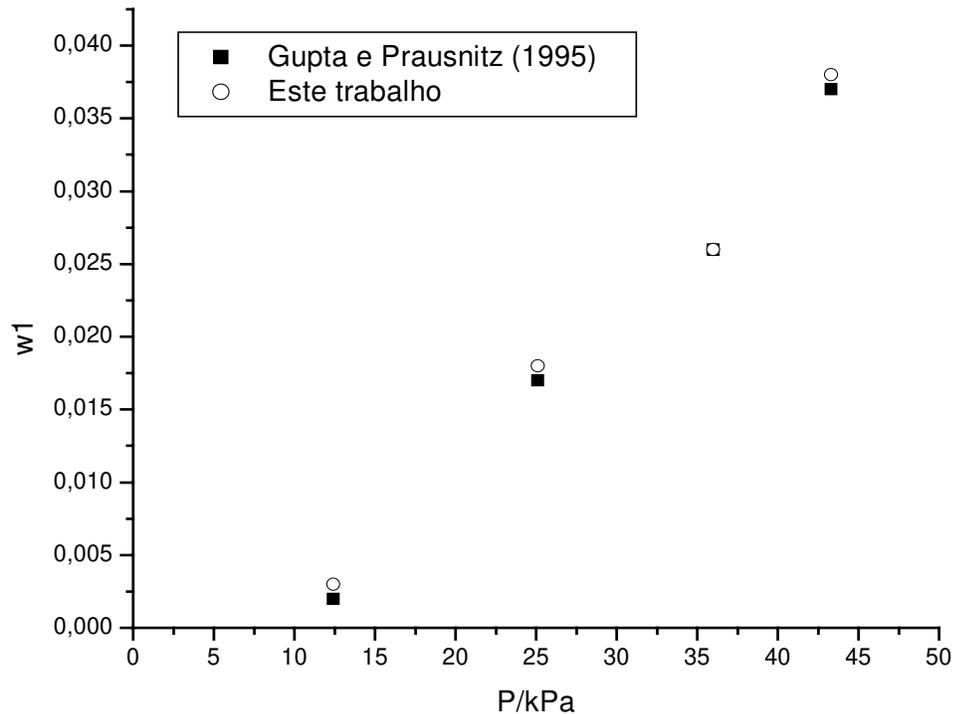


Figura 9: Dados experimentais do sistema hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 60°C.

O sistema hexano + poli(51%acrilonitrila-co-butadieno) apresenta um problema na distribuição dos dados ao longo da curva.. Isso também é evidenciado nos dados da literatura. Porém, se observados os dados deste trabalho, eles se encontram em uma distribuição melhor em forma de uma curva do que os dados da literatura então, conclui-se que possa ter ocorrido um erro de medição nos pontos 6 e 7 da literatura. O erro global para o sistema, levando em consideração que os dados bons seriam os da literatura, é de 5,31%.

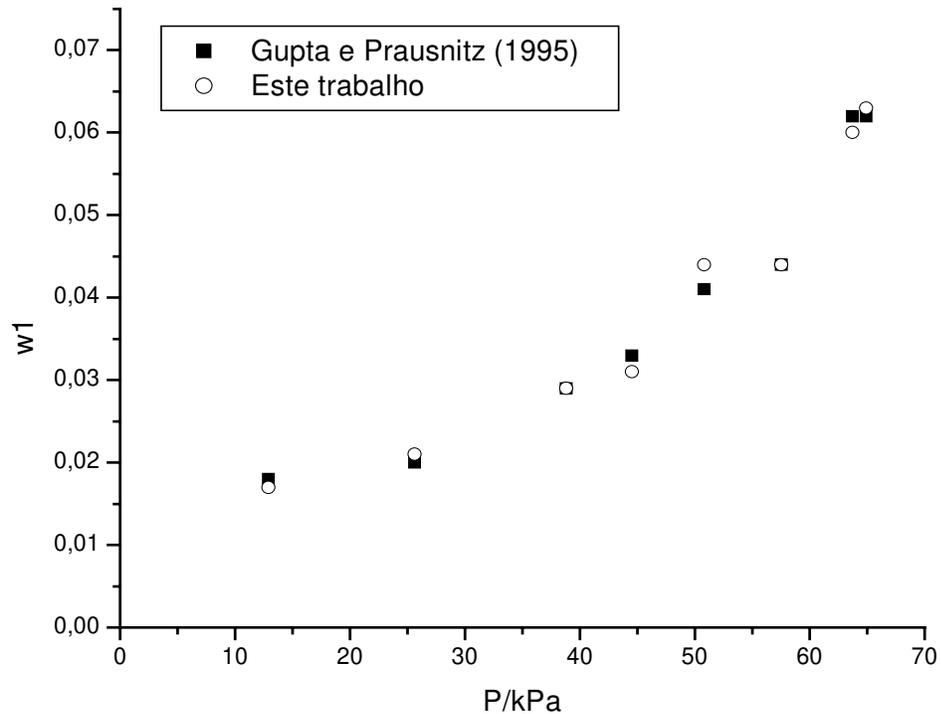


Figura 10: Dados experimentais do sistema hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 60°C.

Para os dois sistemas seguintes, hexano + poli(23%estireno-co-butadieno) e hexano + poli(45%estireno-co-butadieno), a temperatura de trabalho foi 70°C. Os dados são muito bons tanto comparativamente como se observar pela sua distribuição gráfica. Com a temperatura mais elevada a absorção de solvente ocorre em maior quantidade e com isso os pontos iniciais de cada sistema apresentam valores mais elevados de absorção, e conseqüentemente, menor erro percentual. O primeiro sistema tem erro global de 3,66% e o segundo de 3,39%.

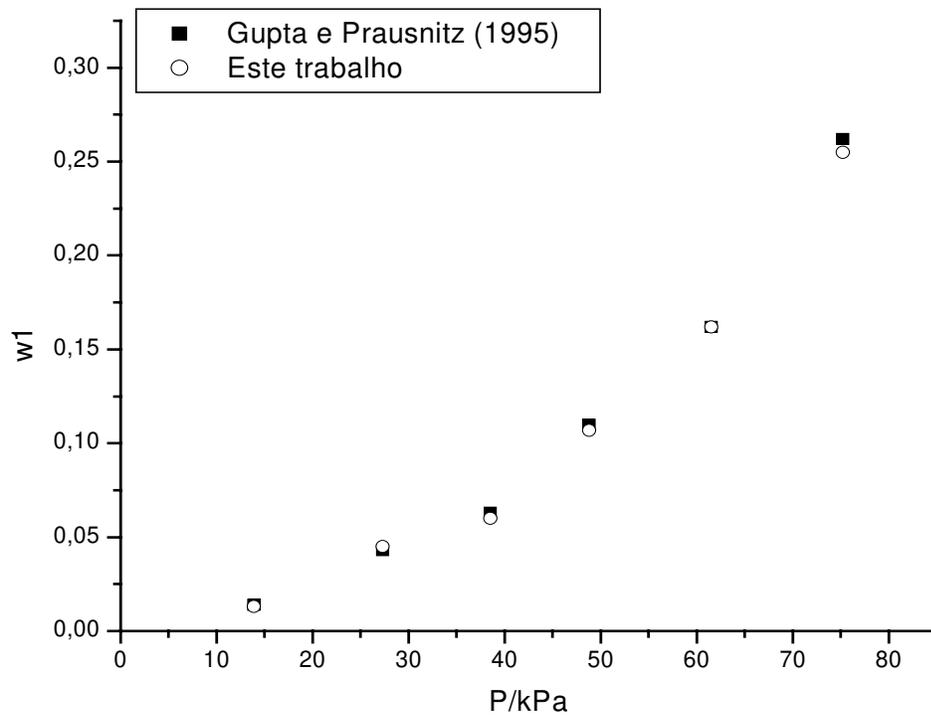


Figura 11: Dados experimentais do sistema hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 70°C.

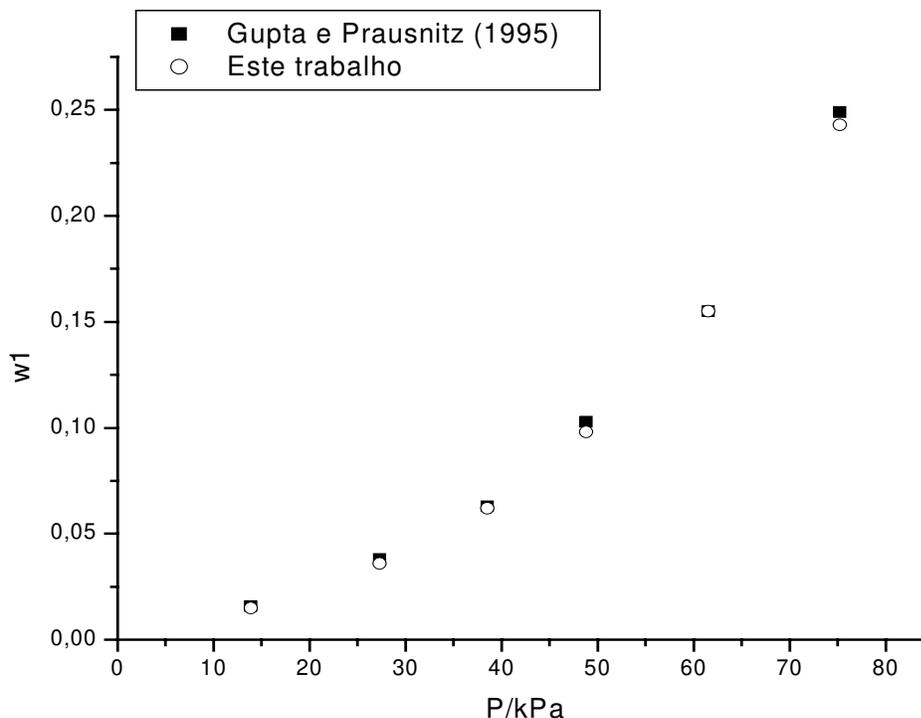


Figura 12: Dados experimentais do sistema hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) comparados com os dados experimentais de Gupta e Prausnitz a 70°C.

Pode-se concluir que os dados da literatura foram bem reproduzidos pelo equipamento para a realização dos experimentos. Em todos os gráficos acima apresentados verifica-se a boa reprodutibilidade dos dados e as tabelas no Apêndice 1 demonstram em valores numéricos essa qualidade.

Com o aumento da temperatura do sistema há um favorecimento na absorção de solvente, o que facilita a retirada dos dados e diminui a incerteza do ponto inicial.

Vale lembrar que nem todos os parâmetros experimentais estavam apresentados no artigo que foi usado como referência, como por exemplo, tempo de evacuação, tempo de equilíbrio, peso molecular dos copolímeros, etc. Além

disso, o polímero que foi utilizado no artigo não é o mesmo lote de polímero utilizado no experimento deste trabalho, podendo esse ter alguma impureza que ocasionou a diferença.

Portanto, pode-se concluir que os resultados experimentais obtidos neste trabalho não apresentam um desvio significativo em relação aos resultados obtidos por Gupta e Prausnitz (1995). Em todos sistemas os dados foram bem compatíveis. Os erros experimentais obtiveram valores próximos aos apresentados no artigo utilizado (Gupta e Prausnitz, 1995). Mesmo com as pequenas diferenças encontradas, os dados foram bem reproduzidos e pode-se afirmar que é possível se obter dados de equilíbrio líquido-vapor pelo método aqui adotado. Para proporcionar uma melhor visualização, na Tabela 7 encontram-se os desvios globais de cada um dos sistemas reproduzidos. Os desvios em cada ponto podem ser encontrados nas tabelas do Apêndice 1.

Tabela 7: Desvio global para os sistemas reproduzidos da literatura

Sistema	Desvio Global (%)
Acetona + poli(5%estireno-co-butadieno) à 50°C	5,09
Acetona + poli(23%estireno-co-butadieno) à 50°C	2,85
Acetona + poli(23%estireno-co-butadieno) à 60°C	4,38
Hexano + poli(21%acrilonitrila-co-butadieno) à 60°C	2,55
Hexano + poli(33%acrilonitrila-co-butadieno) à 60°C	14,65
Hexano + poli(51%acrilonitrila-co-butadieno) à 60°C	5,31
Hexano + poli(23%estireno-co-butadieno) à 70°C	3,66
Hexano + poli(45%estireno-co-butadieno) à 70°C	3,39

## **4.2 – NOVOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA SISTEMAS COM POLÍMEROS.**

Com a reprodução de dados da literatura e a verificação de que o equipamento era capaz de fornecer dados de equilíbrio líquido-vapor através do método de absorção gravimétrica, foi dado início a uma fase de extrema importância para a realização do trabalho planejado para tese de doutoramento, a retirada de dados experimentais para novos sistemas que não se encontravam na literatura.

A seguir são apresentados gráficos com o resultados experimentais obtidos para os sistemas: benzeno + poliestireno, hexano + poliestireno, benzeno + polimetacrilato de metila, benzeno + polimetacrilato de etila, hexano + policloreto de vinila e água + policloreto de vinila. Todos os sistemas foram medidos a 30°C e 40 °C, em função do interesse em temperatura ambiente para produção de tintas.

São apresentados os dados de fração mássica do solvente na fase polímero ( $w_1$ ) e pressão do sistema (P), além da temperatura do sistema.

As tabelas contendo os dados experimentais são apresentadas no Apêndice 4.

No Apêndice 2 encontram-se os valores de pressão de vapor para os solventes utilizados nos experimentos. No procedimento experimental já foi explicado que não se pode ultrapassar 90% da pressão de vapor do solvente para se evitar que ocorra condensação e deposição de solvente na amostra ao invés de

haver somente absorção, o que ocasionaria um erro no valor da massa de solvente adsorvido na pesagem.

Observa-se que os dados experimentais para o sistema benzeno + poliestireno a 30°C são quase lineares, isto é, há um aumento de absorção do solvente quase que numa razão linear com o aumento da pressão do sistema.

Assim como ocorre com a solubilidade, a absorção de solvente também é favorecida com o aumento da temperatura do sistema. Porém, apesar da baixa temperatura para esse sistema, a absorção de solvente é relativamente em boa quantidade. Não se deve esquecer que a amostra tem aproximadamente 25mg de polímero.

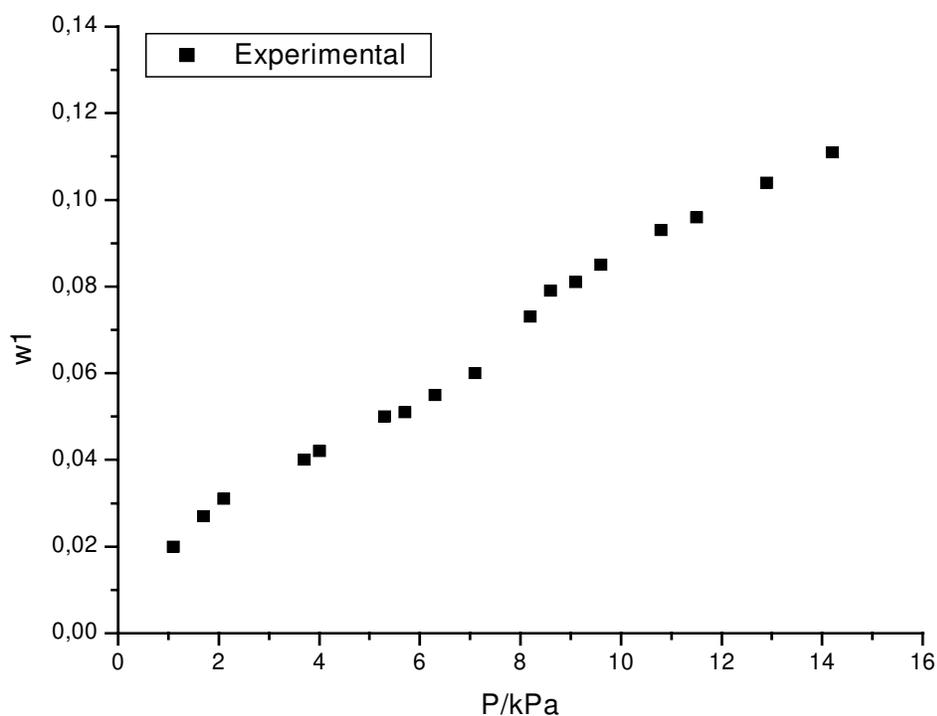


Figura 13: Dados experimentais do sistema benzeno + poliestireno a 30°C.

Como já ocorrido no caso do sistema anterior de benzeno + poliestireno a 30°C, quando o mesmo sistema é colocado a uma temperatura de 40°C a absorção também ocorre de forma linear com o aumento da pressão de vapor no sistema.

O aumento da temperatura desse sistema para 40°C proporcionou uma maior absorção de solvente, o que já era esperado.

Para ambas as temperaturas do sistema envolvendo poliestireno e benzeno a absorção é boa e linear. Isso também é observado na literatura quando analisado este sistema em outras temperaturas ou pressões.

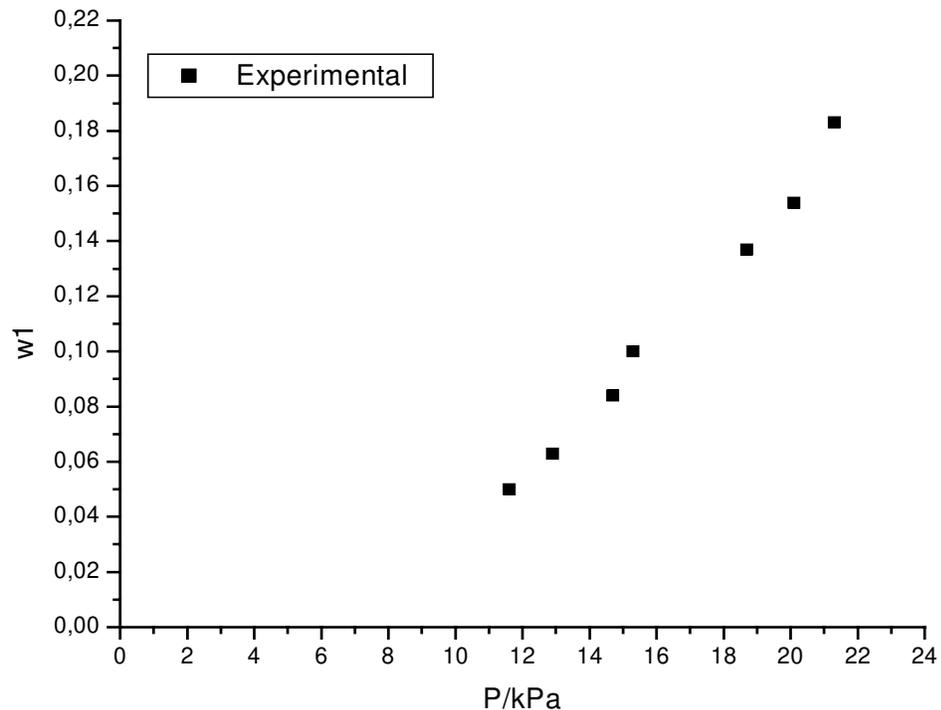


Figura 14: Dados experimentais do sistema benzeno + poliestireno a 40°C.

Os dados para o sistema hexano + poliestireno a 30°C também apresentam uma linearidade com relação à absorção de solvente pela amostra e a pressão do sistema.

Comparando-se este sistema com aquele contendo benzeno a 30°C, vê-se que o solvente hexano necessita que a pressão do sistema esteja mais elevada para praticamente proporcionar o mesmo grau de absorção encontrado no mesmo polímero utilizando benzeno.

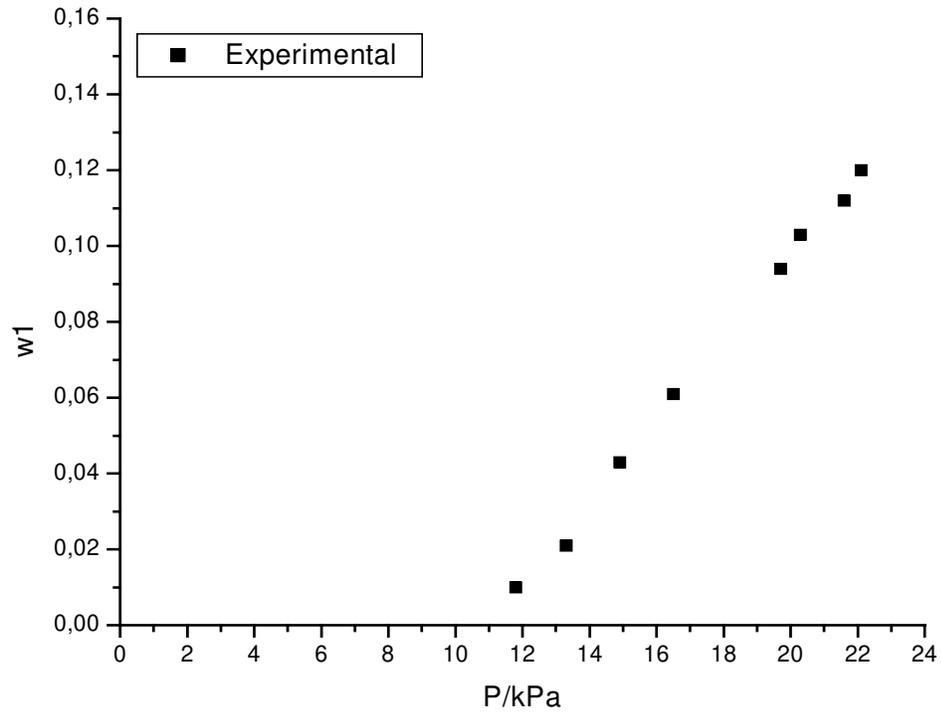


Figura 15: Dados experimentais do sistema hexano + poliestireno a 30°C.

Com relação ao sistema hexano + poliestireno, o aumento da temperatura de 30°C para 40°C não surtiu o mesmo efeito que para o sistema com benzeno quanto a mesma temperatura foi aplicada.

Apesar de haver um aumento no valor da pressão de vapor, isto não ocasionou um aumento da absorção de solvente e, além disso, provocou uma descontinuidade na linearidade da relação entre absorção e pressão. Porém não se pode considerar que essa descontinuidade seja muito importante, pois se for traçada uma reta entre os dados encontrados haverá apenas um pequeno desvio nesses valores para que os mesmos se encontrem sob a reta. Isso pode ser mais uma evidência de um erro de aproximação dos dados quando estes foram obtidos do que realmente um problema com o sistema.

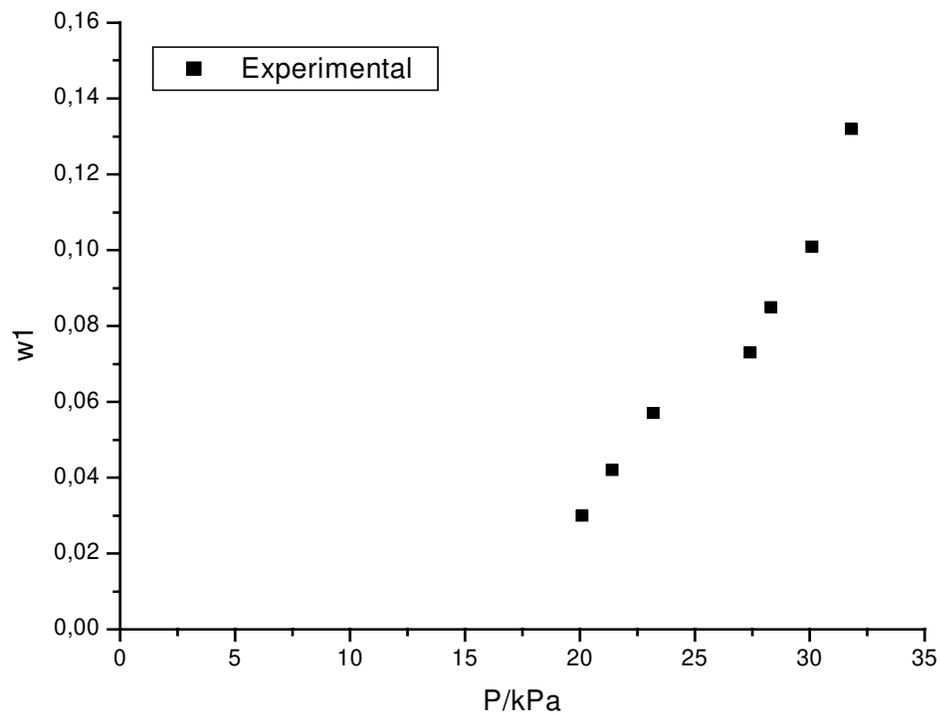


Figura 16: Dados experimentais do sistema hexano + poliestireno a 40°C.

Colocando todos os sistemas com poliestireno em um único gráfico com escalas idênticas podemos concluir que o benzeno se apresenta um melhor solvente quando a temperatura do sistema aumenta, porém o mesmo não ocorre com o hexano que mantém um o mesmo nível de absorção.

A uma temperatura de 30°C o hexano e o benzeno apresentam mesmo nível de absorção, mas como a pressão do hexano se apresenta mais elevada, isto significa que, há necessidade de haver mais hexano vaporizado no sistema para que a absorção seja a mesma. No caso de não houver problema de custo com a quantidade de hexano, recomenda-se seu uso por ser menos tóxico. Porém, se o custo for muito elevado ou for preferível o uso de uma quantidade menor de solvente vaporizado, deve-se optar pelo benzeno.

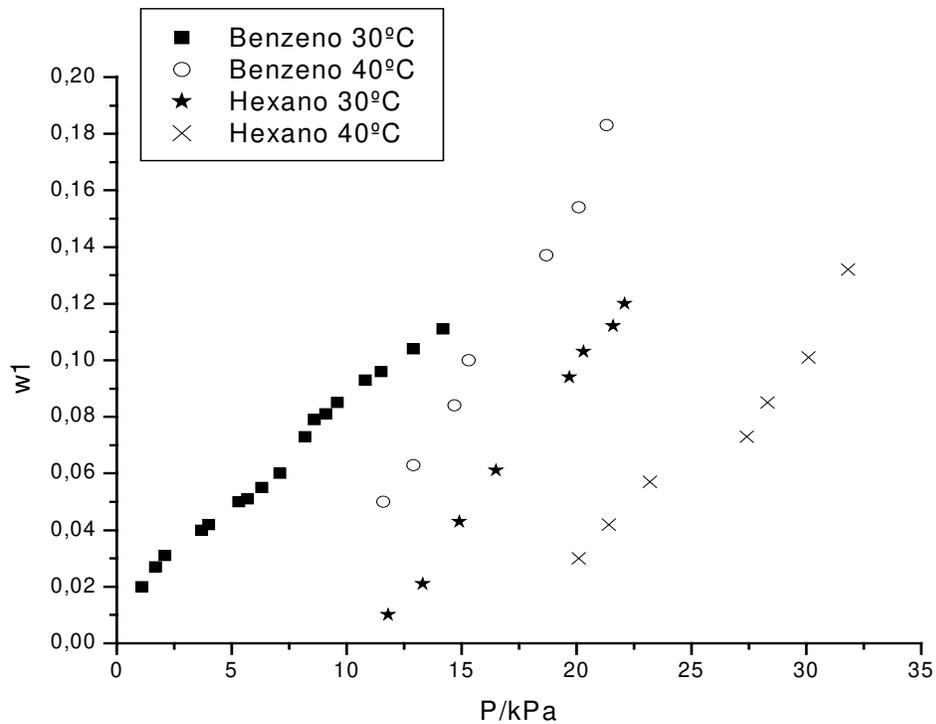


Figura 17: Dados experimentais dos sistemas com poliestireno.

O sistema com polimetacrilato de metila +benzeno a 30°C apresenta uma pequena curvatura entre os dados de absorção e pressão de vapor. Aparentemente, o aumento da pressão de vapor não ocasiona um aumento tão linear na absorção. Além disso, observa-se que a absorção de solvente por esse polímero não é muito elevada.

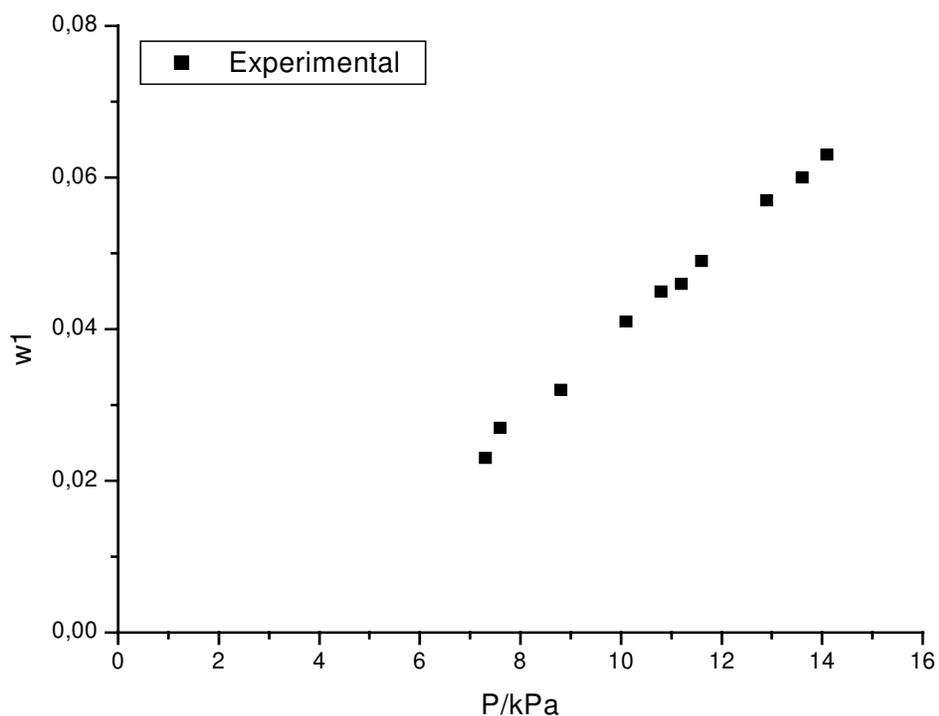


Figura 18: Dados experimentais do sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 30°C.

O sistema com polimetacrilato de metila +benzeno a 40°C também apresenta uma pequena curvatura entre os dados de absorção e pressão de vapor. Porém, neste caso, a curva têm uma tendência exponencial, mesmo que bem pequena.

Com as temperaturas utilizadas para os sistemas com polimetacrilato de metila observa-se que a absorção não é muito elevada.

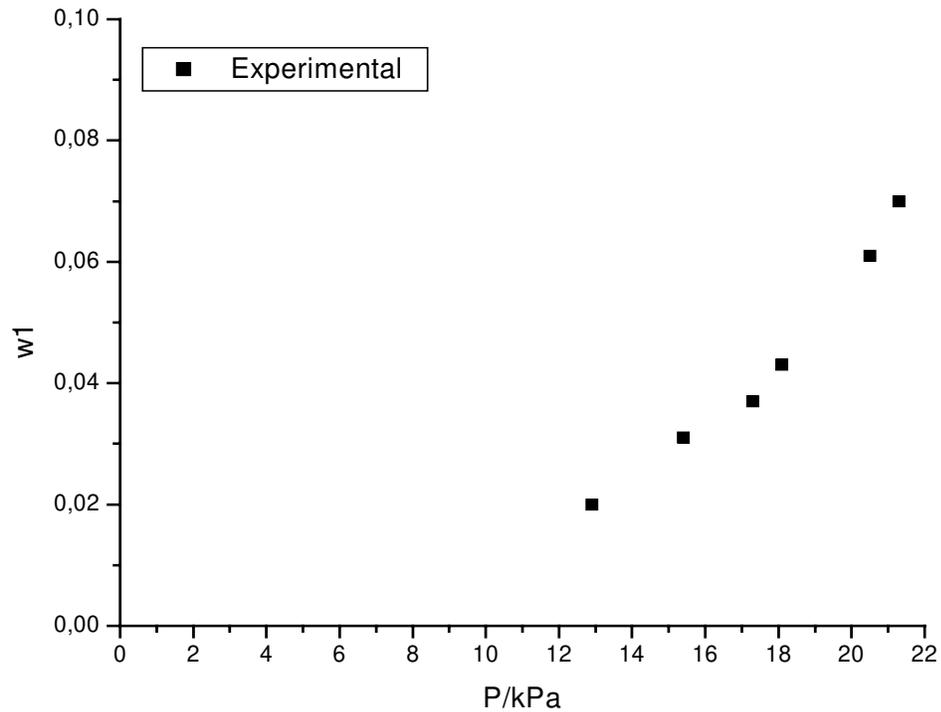


Figura 19: Dados experimentais do sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 40°C.

O sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 30°C apresenta uma leve curvatura exponencial até uma pressão de aproximadamente 11kPa.

Acima de 12kPa a absorção não acompanha a curva inicial, havendo uma queda na taxa de absorção. Pode ser que esteja havendo uma saturação na absorção do solvente pela amostra

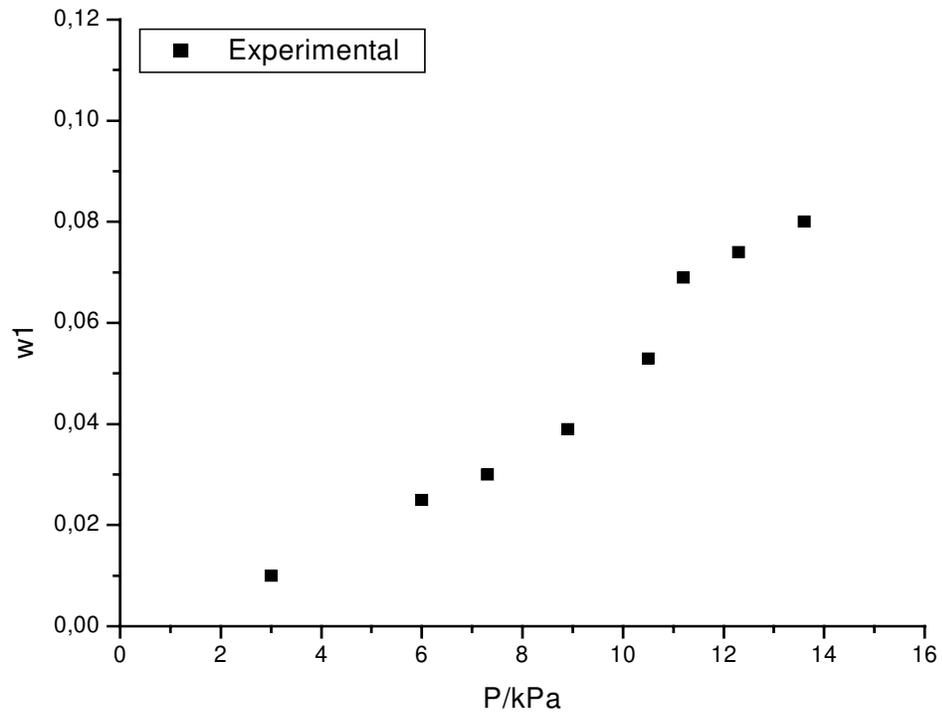


Figura 20: Dados experimentais do sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 30°C.

O sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 40°C apresenta um aumento da absorção devido à elevação da temperatura do sistema.

O dados 5, 6 e 9 não se encontram na reta imaginária que os demais dados formam. Com a alta absorção desse sistema, muito maior que os anteriores e também maior que o mesmo sistema a 30°C, erros na medição de absorção de cada ponto podem ser mais evidenciados. Isso pode ocorrer principalmente por erros na leitura das medições pelos aparelhos ou mesmo pelo operador, mas não se pode desconsiderar que a taxa de absorção não precisa ser contínua, isto é, alguns pontos podem apresentar picos de absorção.

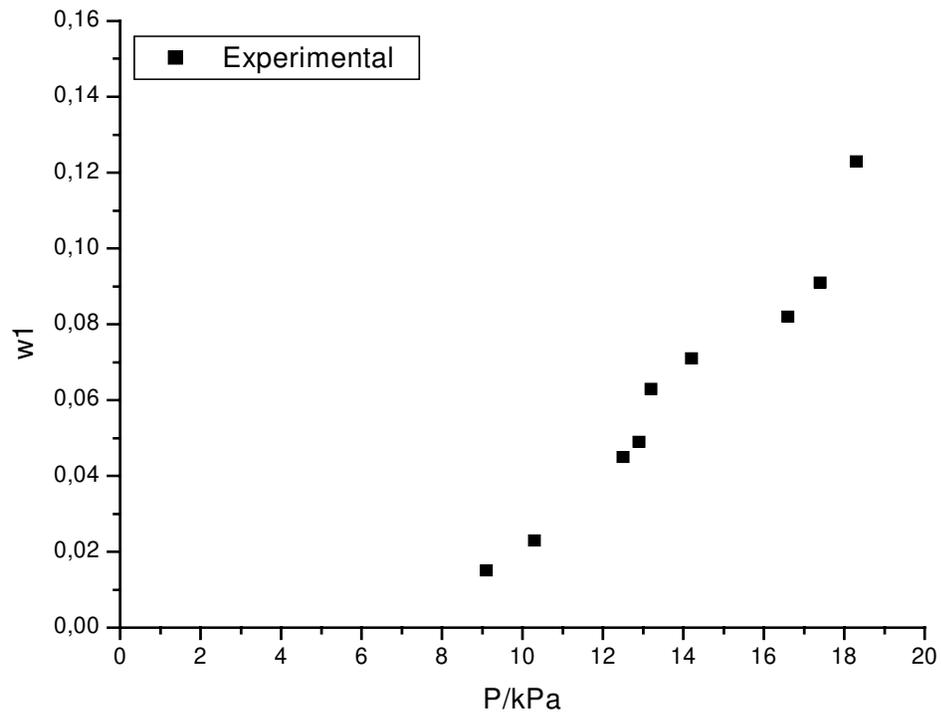


Figura 21: Dados experimentais do sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 40°C.

Agrupando-se os sistemas de polimetacrilato de metila e etila com o benzeno em um mesmo gráfico observa-se que o polimetacrilato de etila é um polímero que apresenta maior absorção de benzeno que o polimetacrilato de metila, principalmente a 40°C. Isso provavelmente se deve pelo fato do grupo etila contribuir para uma maior absorção de solvente.

Além disso, para ambos os polímeros a absorção é melhorada com o aumento de temperatura.

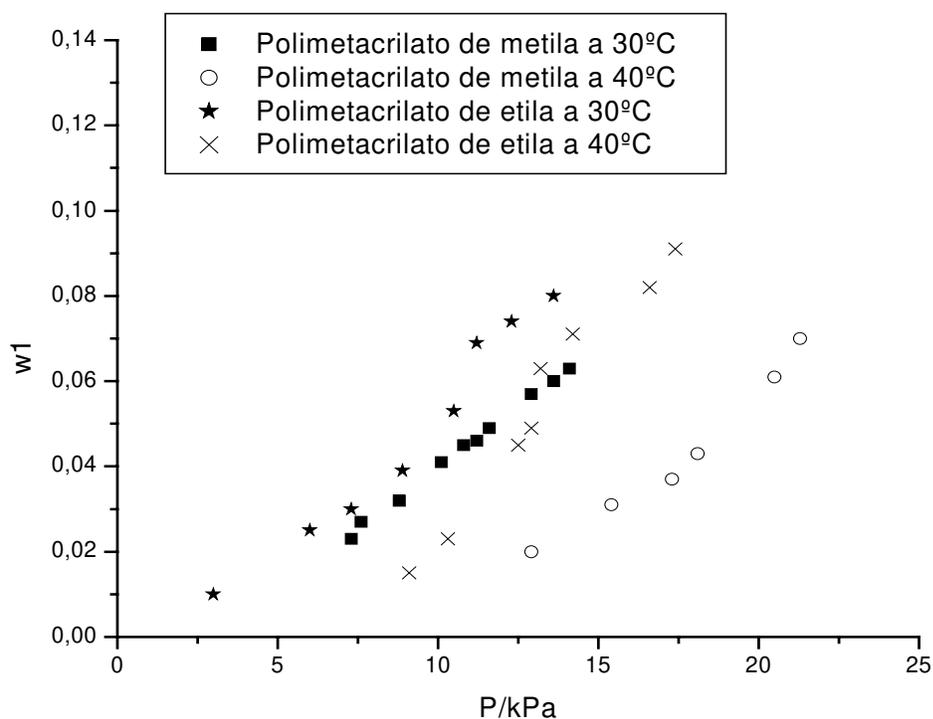


Figura 22: Dados experimentais do sistema com polimetacrilato de metila e polimetacrilato de etila.

O policloreto de vinila é mostrado na literatura como um polímero de difícil absorção de solventes. Isso pode ser visto neste sistema. A absorção é baixa mesmo com valores altos de pressão de vapor.

Mesmo assim, os dados têm um bom comportamento, sendo que somente os dados 5 e 6 se encontram um pouco desalinhados, mas sem provocar grandes alterações.

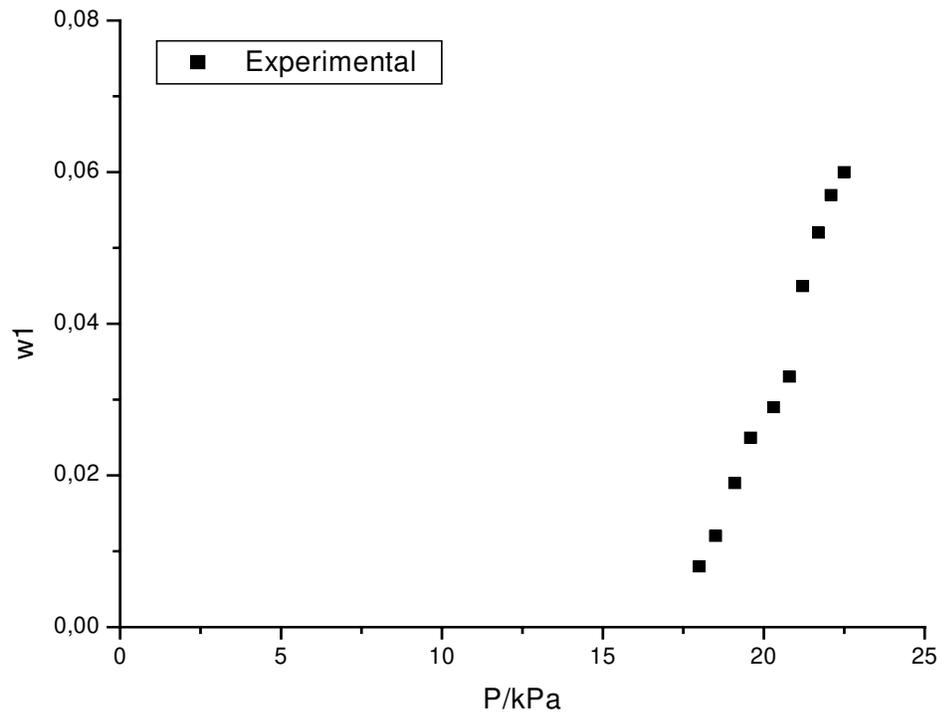


Figura 23: Dados experimentais do sistema hexano + policloreto de vinila a 30°C.

No mesmo sistema que o anterior, mas com o aumento da temperatura para 40°C houve uma incerteza maior nos dados. A pressão de vapor, apesar de elevada, não contribui para aumentar a absorção do solvente.

Como a pressão de vapor se encontra muito próxima da pressão de saturação há uma maior dificuldade de obtenção de dados mais lineares ou que formem uma tendência de curva contínua.

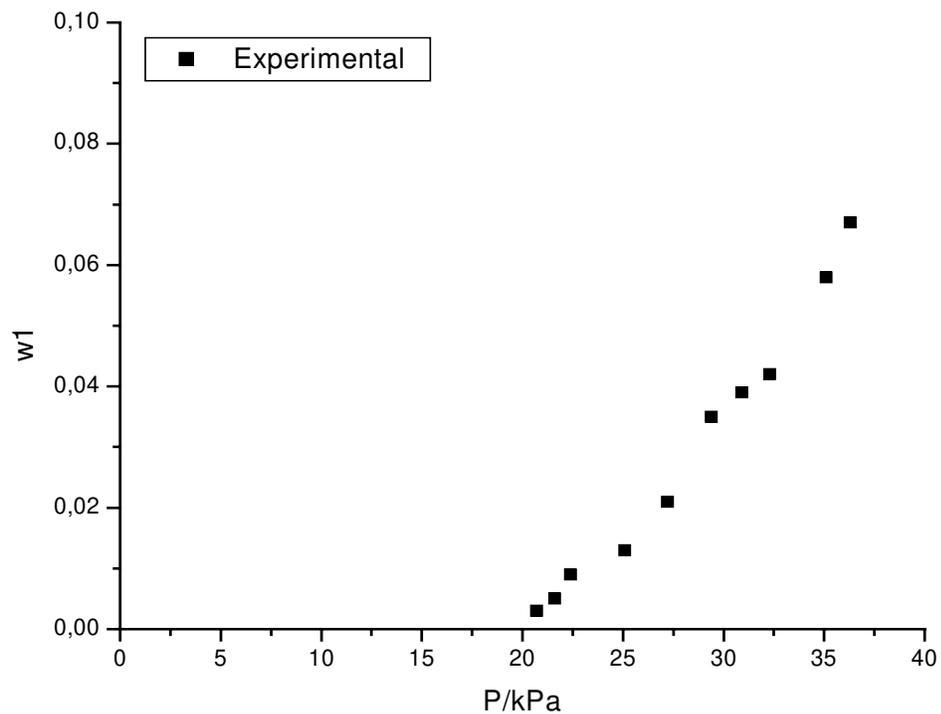


Figura 24: Dados experimentais do sistema hexano + policloreto de vinila a 40°C.

Os dois sistemas, policloreto de vinila + água a 30 e 40°C, que são mostrados a seguir são muito complicados para obtenção de dados. Porque a água como solvente é péssima para ser absorvida, além de possuir uma baixa pressão de saturação, sendo necessário trabalhar com sistemas a baixas pressões com relação aos outros sistemas já analisados.

Apesar de não ser um solvente que sofra um bom processo de absorção, os sistemas encontrados com este solvente tiveram sua distribuição de dados razoável no gráfico.

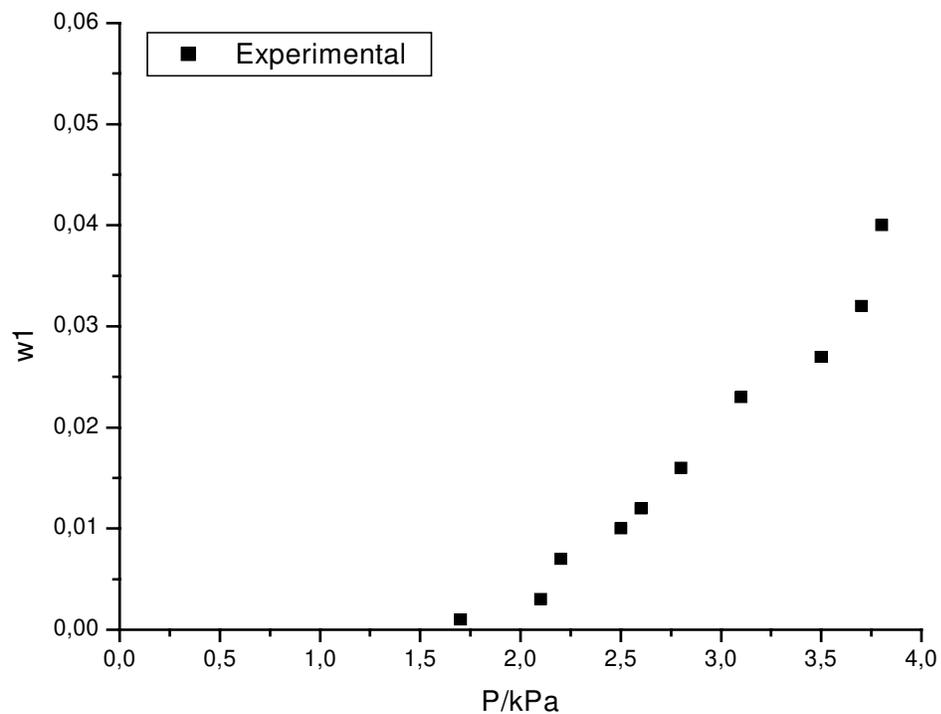


Figura 25: Dados experimentais do sistema água + policloreto de vinila a 30°C.

Foi determinada uma grande quantidade de dados para o sistema a 30°C, 10 pontos, e a maioria encontram numa reta que representaria um acréscimo linear na absorção com o aumento da temperatura.

Para o sistema a 40°C, também possui uma quantidade grande de dados, e é possível observar uma tendência a diminuir a absorção de solvente com o aumento da pressão de vapor. Além disso, percebe-se que é necessário utilizar pressões de vapor muito próximas de 90% da pressão de saturação.

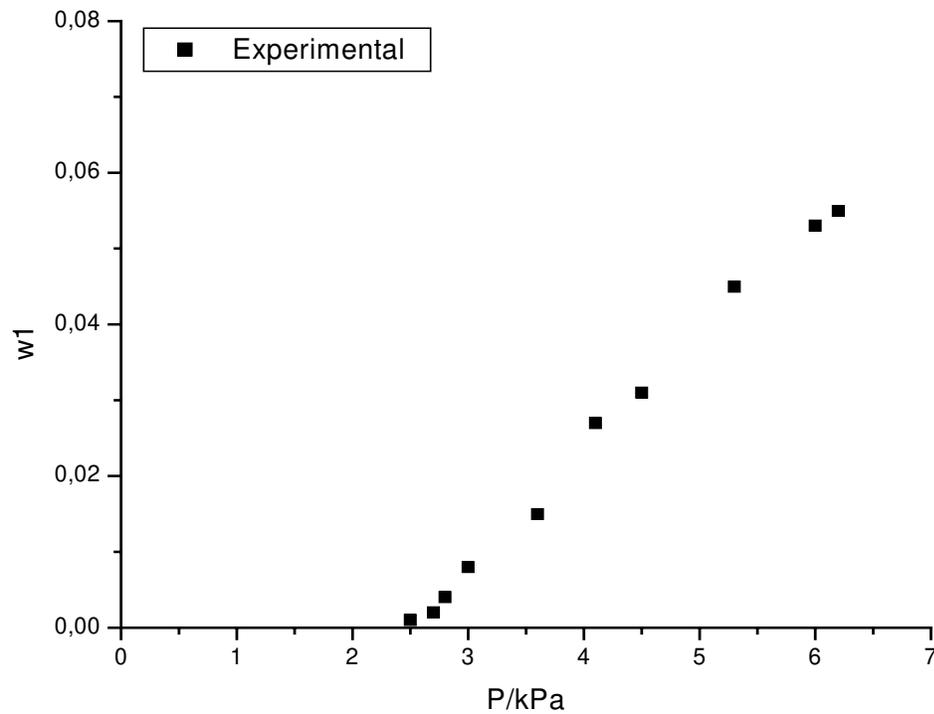


Figura 26: Dados experimentais do sistema água + policloreto de vinila a 40C.

No caso dos sistemas com policloreto de vinila, quando analisados com mesmo valores de escala, observa-se que o solvente hexano é absorvido em maior quantidade. Mesmo assim, o ganho de absorção de solvente não parece ser muito compensador, pois o hexano é muito mais tóxico que a água e conseqüentemente, seria recomendado o uso do solvente mais ecológico.

Com os dois solventes o aumento de temperatura ocasiona um incremento na absorção pelo polímero.

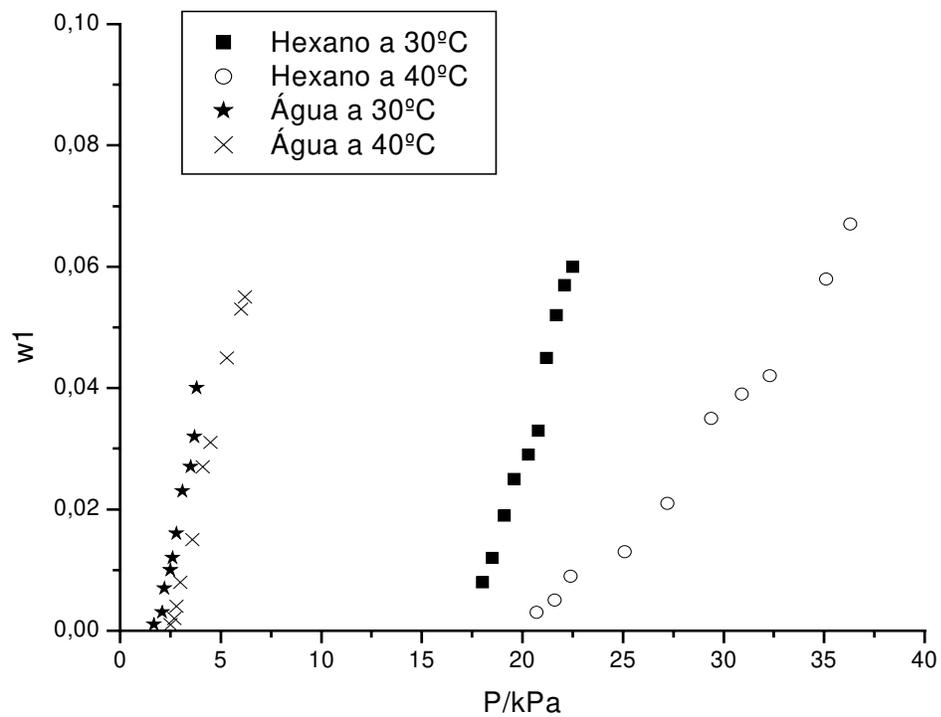


Figura 27: Dados experimentais dos sistemas com policloreto de vinila.

### **4.3 – NOVOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA SISTEMAS COM COPOLÍMEROS.**

A seguir são apresentados gráficos com o resultados experimentais obtidos para os sistemas: hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(23% estireno-co-butadieno), hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) e benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila). Os experimentos contendo acrilonitrila-co-butadieno foram realizados a 60 °C e os experimentos contendo estireno-co-butadieno e estireno-co-metacrilato de metila foram realizados a 70 °C.

Para os copolímeros, o aumento de temperatura foi necessário, porque se os experimentos fossem realizados a 30°C e 40°C como foram para os sistemas com polímeros, não haveria absorção e conseqüentemente não haveria dados para os copolímeros. Como já foi mostrado no Capítulo 3.2, houve necessidade de se perder muito tempo para se encontrar o tempo de evacuação e de equilíbrio para os sistemas, com isso não haveria tempo suficiente para se determinar novas temperaturas para os sistemas com copolímeros, por isso, foram escolhidas por existirem dados na literatura para copolímeros com elas.

São apresentados os dados de fração mássica do solvente na fase polímero ( $w_1$ ) e pressão do sistema ( $P$ ), além da temperatura do sistema.

As tabelas contendo os dados experimentais são apresentadas no Apêndice 5. No Apêndice 2 encontram-se os valores de pressão de vapor para os solventes utilizados nos experimentos.

O sistema hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) apresenta uma taxa de crescimento dos dados de absorção de solvente com relação a pressão de vapor exponencial.

Diferentemente dos sistemas com polímeros a curva apresenta um crescimento mais acentuado da absorção de solvente e isso se deve ao fato dos copolímeros terem uma maior absorção que os polímeros. Além disso, o valor absorvido é mais expressivo que para sistema contendo polímeros.

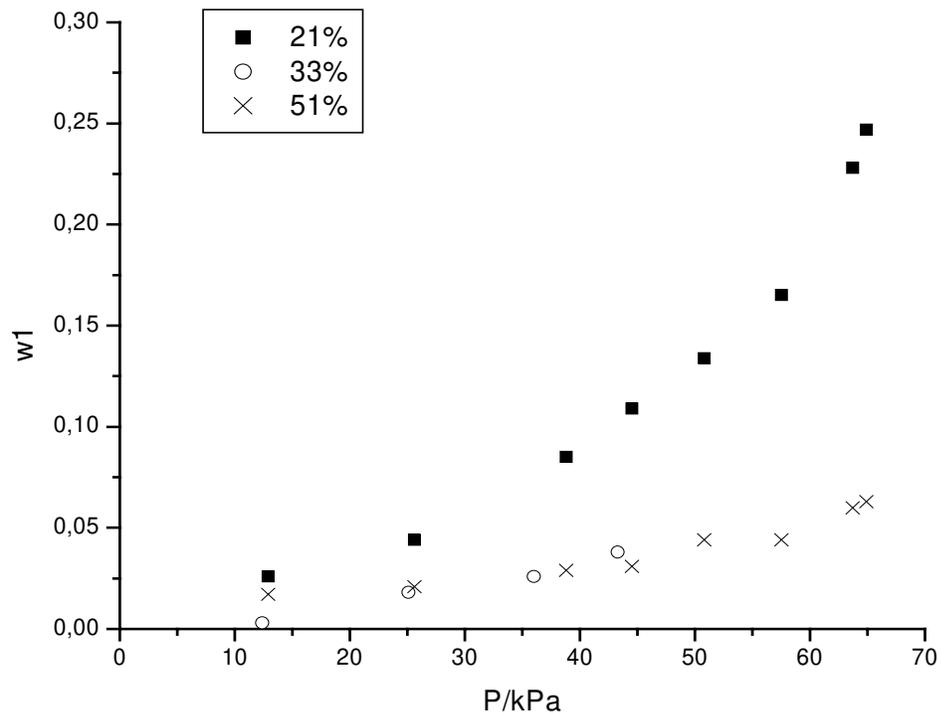


Figura 28: Dados experimentais para os sistemas hexano + poli(x% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C.

Com o aumento da quantidade de acrilonitrila presente no copolímero há uma linearidade na taxa de absorção, mas os valores absorvidos pela amostra diminuem consideravelmente.

Observa-se que o valor de pressão utilizado para o sistema com 33% de acrilonitrila não é tão elevado quando para o copolímero com 21%.

Graficamente, o sistema com 51% de acrilonitrila torna-se muito parecido com o primeiro sistema, mas com um detalhe, a absorção neste caso é muito menor e não ultrapassa muito o sistema com 33%.

Com isso, conclui-se que o aumento de acrilonitrila na composição do copolímero prejudica a absorção de hexano ou, o aumento de butadieno no copolímero contribui para a absorção de hexano.

Nos dois sistemas com estireno-co-butadieno não há grande diferenciação com o aumento da porcentagem de estireno no copolímero. Nestes dois casos a pressão de vapor utilizada é parecida, assim como a absorção pela amostra encontrada para os respectivos valores de pressão.

O interessante é que com o aumento da porcentagem de estireno evidencia-se uma maior curvatura exponencial com o aumento da pressão. Ambos os sistemas tem uma curvatura exponencial, apesar de que no segundo sistema a distribuição dos dados apresenta uma forma mais homogênea.

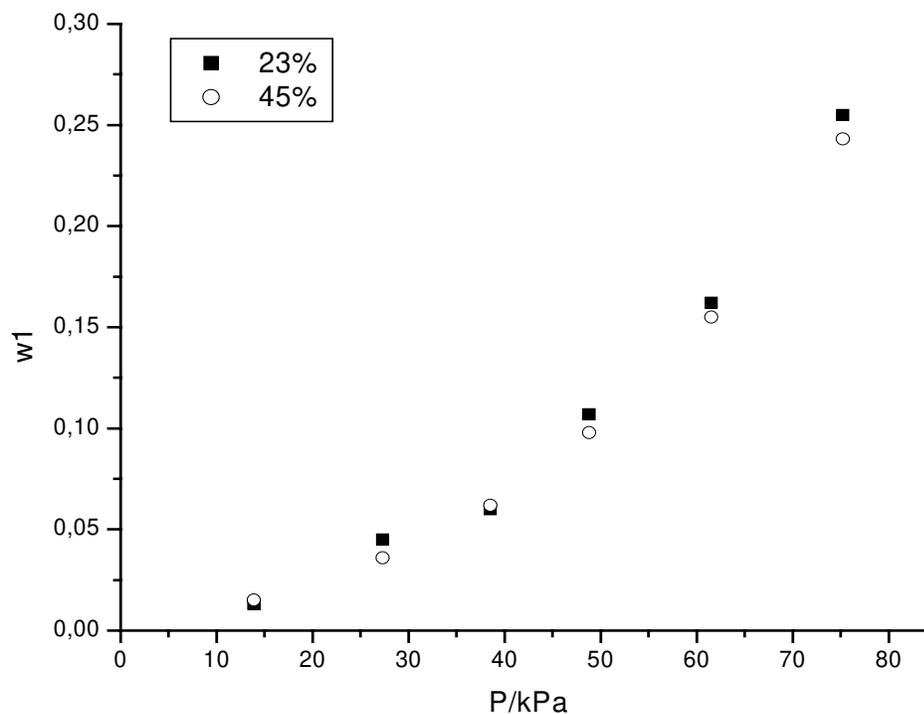


Figura 29: Dados experimentais para os sistemas hexano + poli(x% estireno-co-butadieno) a 70°C.

Nos dois casos a absorção de solvente pelo copolímero pode ser considerada boa, o que gera dados mais bem distribuídos nos gráficos.

O estireno-co-metacrilato de metila apresenta uma boa absorção do solvente utilizado desde seu primeiro ponto obtido experimentalmente, porém somente há absorção quando a pressão apresenta valores elevados.

Os dados apresentam uma disposição linear com relação à pressão de vapor e absorção de solvente.

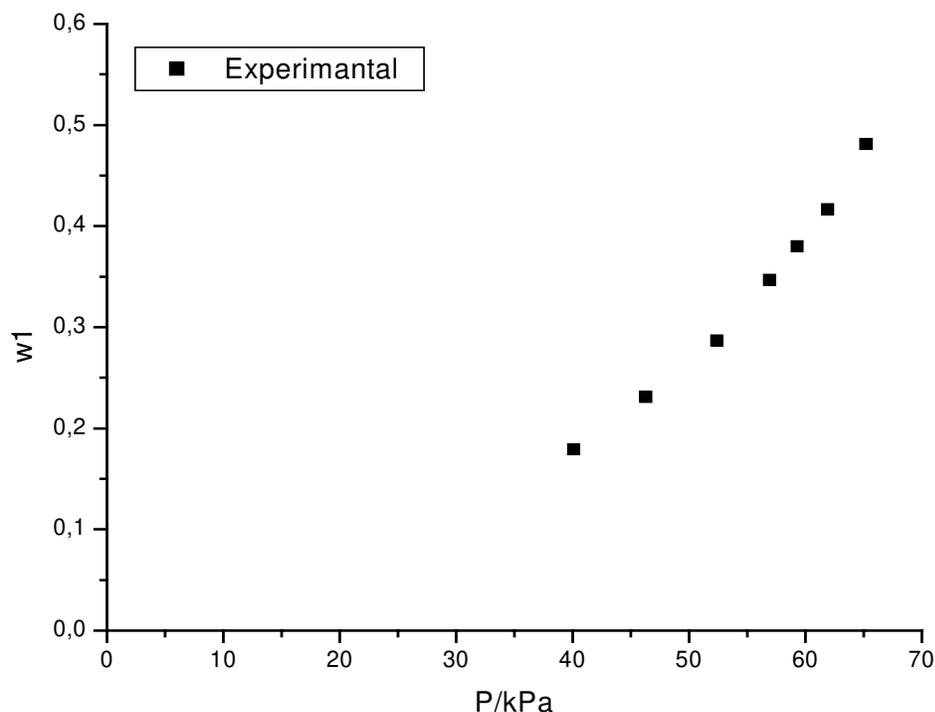


Figura 30: Dados experimentais para o sistema benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila) a 70°C.

Os dados experimentais contribuem muito pelo fato de haverem poucos sistemas desse tipo na literatura. Além disso, a contribuição dos sistemas contendo copolímeros é muito relevante, pois quase não há sistemas deste tipo na literatura. Esse foi um dos motivos de haver uma menor quantidade de dados experimentais com copolímeros, pois como não se tem dados de solubilidade na literatura, não havia a menor referência de quais combinações de solvente e soluto deveriam ser consideradas. Devido a isso, muito tempo se perdeu com sistemas que não apresentam nenhuma absorção de solvente e conseqüentemente menos sistemas puderam ser analisados. Mesmo assim, pode-se considerar, no que diz respeito aos dados experimentais, que o trabalho realizado é de suma importância e relevância para a literatura de sistemas poliméricos.

# CAPÍTULO 5

## **CAPÍTULO 5–MODELAGEM E ANÁLISE DOS RESULTADOS COMPUTACIONAIS**

Depois de realizada a obtenção dos dados experimentais para os sistemas polímero + solvente e copolímero + solvente foi feito o ajuste computacional desses dados com a utilização dos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong.

Para este cálculo, duas abordagens serão utilizadas. A primeira abordagem será realizada com grupos UNIFAC existentes na literatura, assim como as interações energéticas entre esses grupos. Já na segunda abordagem, serão propostos novos grupos UNIFAC, com novos parâmetros estruturais R e Q, e calculada as interações energéticas entre esses novos grupos.

## **5.1 – MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZANDO OS MODELOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO PARA OS SISTEMAS COM POLÍMEROS.**

A seguir são apresentados gráficos com os resultados experimentais encontrados para os sistemas: benzeno + poliestireno, hexano + poliestireno, benzeno + polimetacrilato de metila, benzeno + polimetacrilato de etila, hexano + policloreto de vinila e água + policloreto de vinila. Todos os sistemas foram medidos a 30 e 40 °C, bem como os resultados do ajuste dos dados experimentais com os modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong. Estão presentes no mesmo gráfico os ajustes feitos com os grupos da literatura e os novos grupos propostos.

São apresentados os dados de fração mássica do solvente na fase polímero ( $w_1$ ) e pressão do sistema ( $P$ ), além da temperatura do sistema.

As tabelas contendo os dados experimentais, os dados calculados para os dois modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong e seus respectivos desvios em relação aos dados experimentais quando utilizados grupos UNIFAC da literatura são apresentadas no Apêndice 4. Já as tabelas contendo os dados experimentais, os dados calculados para os dois modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong e seus respectivos desvios em relação aos dados experimentais quando utilizados os novos grupos propostos neste trabalho são apresentadas no Apêndice 5.

No Apêndice 2 encontram-se os valores de pressão de vapor para os solventes utilizados nos experimentos.

No Apêndice 3 encontram-se os valores de R e Q da literatura que foram utilizados no programa computacional para se calcular os modelos de contribuição de grupo. Esses valores das constantes R e Q foram obtidos de Gmehling *et al.* (1993) e Bondi (1968).

Na Tabela 8 encontram-se os valores de R e Q para os novos grupos. Os valores das constantes R e Q foram calculados utilizando-se o método de Bondi (1968).

Os novos grupos que foram propostos para a representação dos polímeros são seus monômeros. Estes foram considerados como um único grupo, como mostrado na Figura 31.

Na Tabela 9 são mostrados os parâmetros de interação energética entre os novos grupos sugeridos neste trabalho.

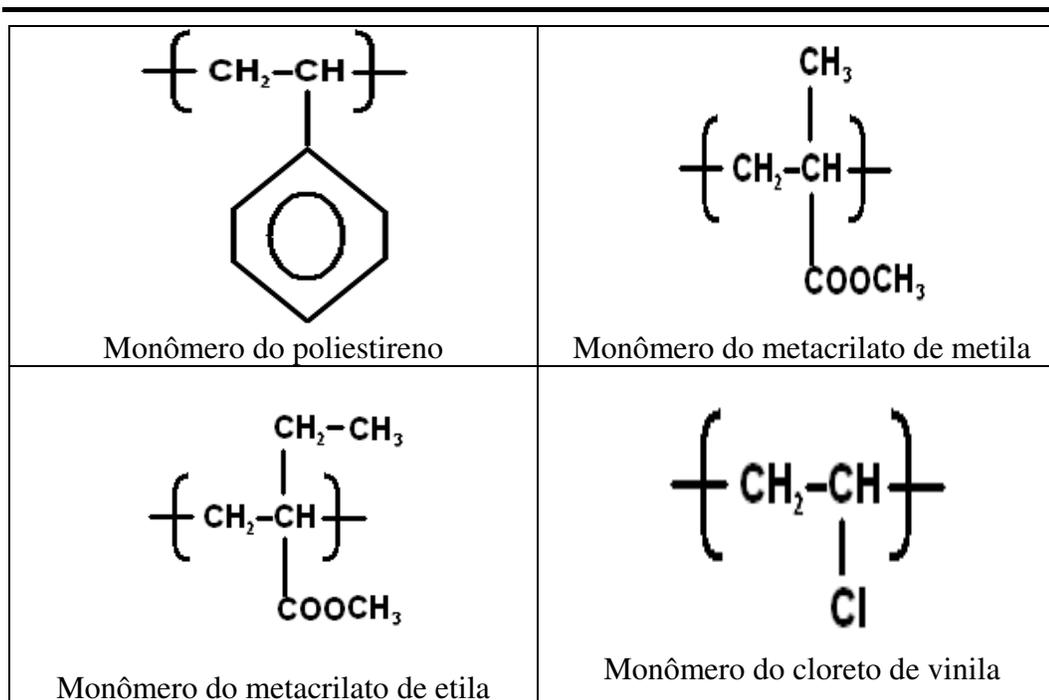


Figura 31 – Representação gráfica dos monômeros de cada polímero

Tabela 8 – Novos parâmetros de grupo R e Q para os monômeros.

Polímero	Grupos	R	Q
PS	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3,5228	3,6561
PMMA	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COOCH <sub>3</sub>	3,1675	3,3975
PEMA	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> COOCH <sub>3</sub>	3,8000	4,1056
PVC	CH <sub>2</sub> CHCl	1,6244	1,7208

Tabela 9 – Parâmetros de interação entre os grupos,  $a_{mn}$  e  $a_{nm}$ , calculados para os polímeros

	$C_6H_5C_2H_3$	$C_3H_6COOCH_3$	$C_4H_8COOCH_3$	$C_2H_3Cl$
ACH	-315,70    2323,7	-292,94    1447,7	-145,11    562,63	
H <sub>2</sub> O				-140,86    678,65
CH <sub>3</sub>	293,70    -477,74			1293,9    549,05
CH <sub>2</sub>	1621,8    -274,00			938,30    -418,40

Observa-se que a variação do ajuste dos dados nos sistemas com poliestireno, tanto pelo método de contribuição de grupo Elbro-FV como Zhong, são pequenas quando utilizados os grupos da literatura. Tanto para o solvente benzeno quanto para o solvente hexano, as menores variações foram obtidas a 30°C, sendo que a 40°C as variações ficam maiores com o aumento da pressão de vapor do solvente. Elbro-FV apresentou um ajuste bom tanto para os sistemas com hexano quanto para o sistema com benzeno, já Zhong, apesar de em todos os casos apresentar um ajuste pior que o método de Elbro-FV, para o hexano apresentou um ajuste razoável.

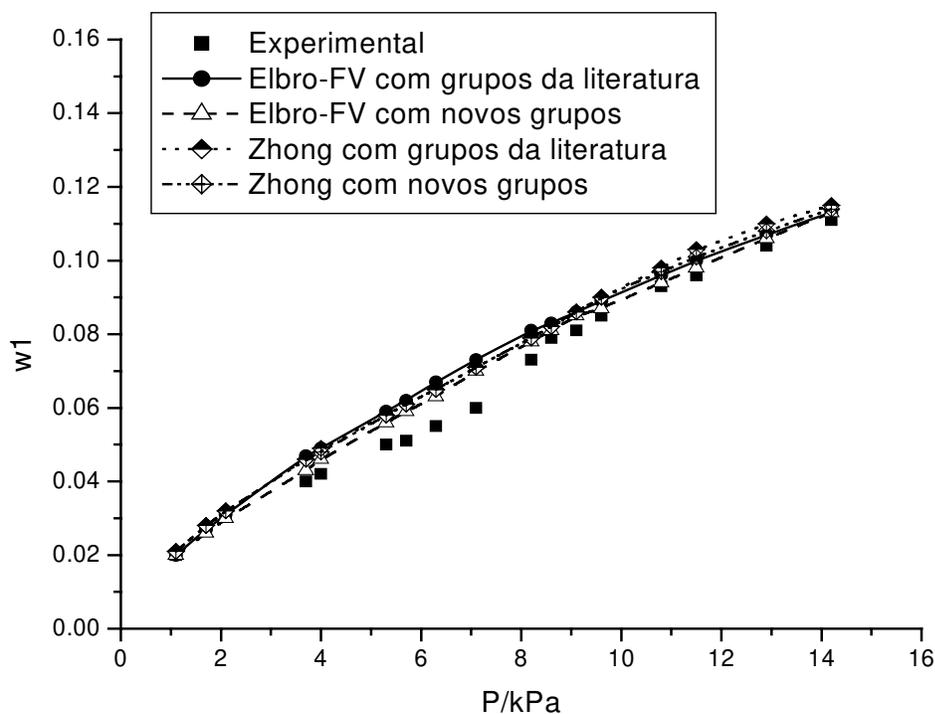


Figura 32: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema benzeno + poliestireno a 30°C.

Independente da temperatura, o ajuste para o poliestireno foi melhor pelo método de Elbro-FV quando utilizando parâmetros estruturais e de interação existentes na literatura.

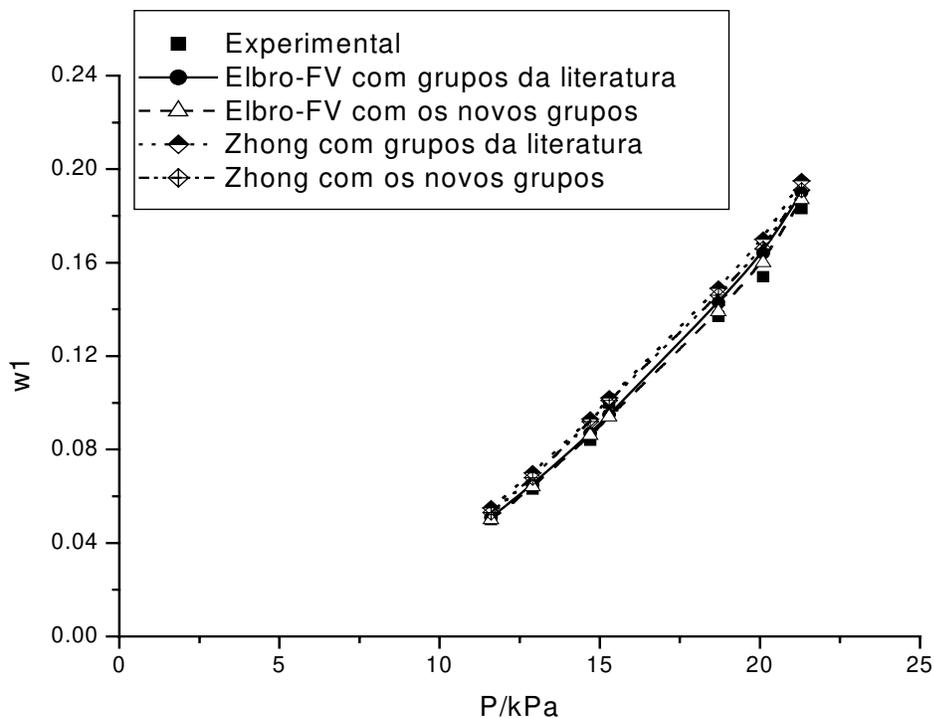


Figura 33: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema benzeno + poliestireno a 40°C.

Quando se utiliza os valores de R e Q propostos neste trabalho, observa-se que a variação do ajuste dos dados nos sistemas com poliestireno tanto para hexano como para benzeno é melhor pelo método de contribuição de grupo Elbro-FV. Porém esses dados são sempre melhor ajustados para os sistemas a 30°C do que a 40°C. Pode se considerar que, para os sistemas estudados com poliestireno, o método de Elbro-FV é muito bom para ajuste dos dados experimentais. Já para o método de Zhong, em todos os casos os resultados dos ajustes computacionais

foram piores do que pelo método anterior. A diferença também ocorreu em relação à temperatura, sendo que os dados a 30°C foram melhor ajustados. Porém, vale lembrar que, para os sistemas com benzeno, os ajustes do método de Zhong foram muito bons, podendo até ser comparados com os obtidos pelo método de Elbro-FV. Esses resultados foram tão bons que podemos até considerar que o método de Zhong também poderia ser utilizado para ajustar esses sistemas.

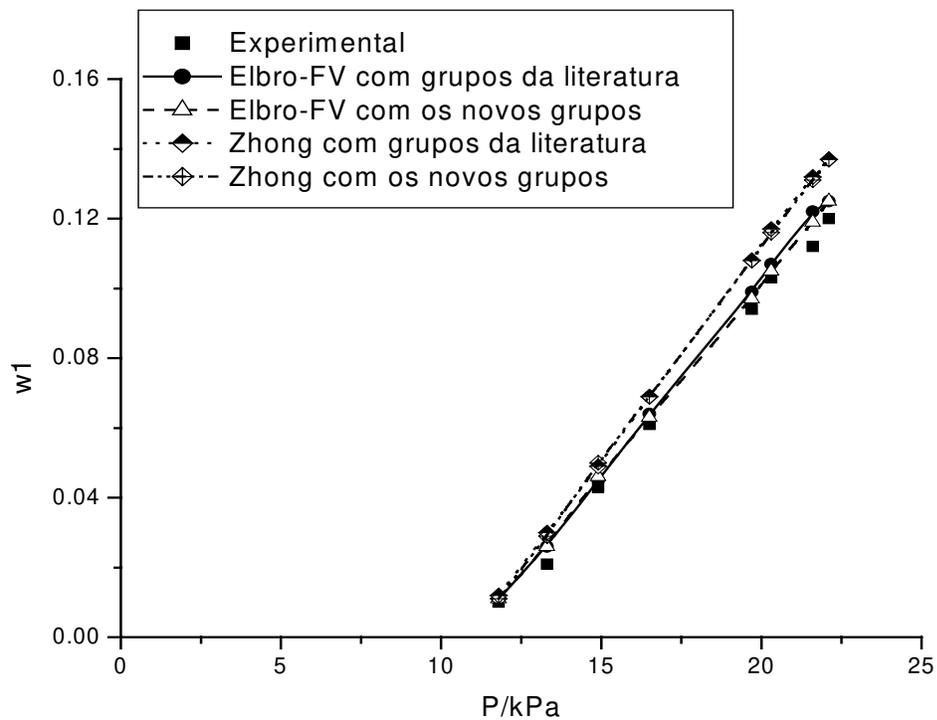


Figura 34: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + poliestireno a 30°C.

Se comparadas as curvas obtidas pelos cálculos para os novos grupos e para os grupos da literatura, vemos que, de modo geral, há uma melhora tanto para o Elbro-FV como para o Zhong. Em todos os casos, para o poliestireno, o Zhong sofre uma leve melhora, mas nada que justifique a necessidade de se utilizar novos

grupos para esse modelo. Porém, para o Elbro-FV, que é o modelo que melhor ajusta os dados experimentais, a melhora chega a ser significativa em alguns sistemas.

No sistema benzeno + poliestireno a 40°C, com o aumento da pressão de vapor, os dados calculados com grupos da literatura sofriam um distanciamento dos dados experimentais. Com os novos grupos esse distanciamento diminuiu. No sistema hexano + poliestireno a 40°C havia um distanciamento quando a pressão era menor, e os novos grupos também melhoram essa condição.

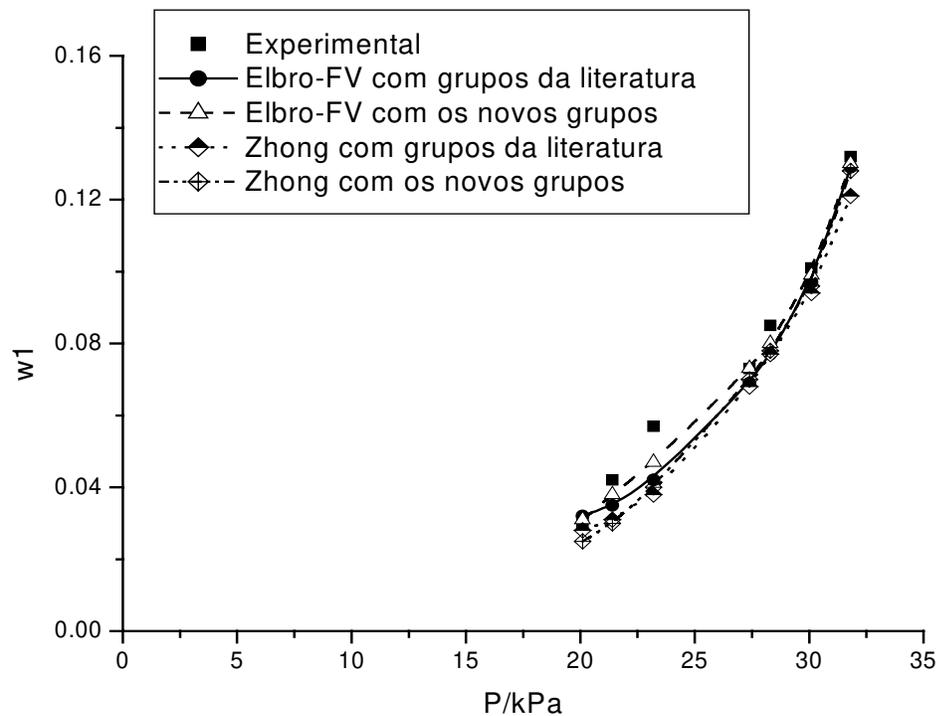


Figura 35: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + poliestireno a 40°C.

Para o polimetacrilato de metila, independente da temperatura do sistema, o modelo de Elbro-FV obteve um melhor ajuste dos dados quando utilizados grupos da literatura, sendo que o desvio global ficou em 8,14% para o sistema realizado a 30°C e 7,61 quando a temperatura do sistema foi de 40°C.

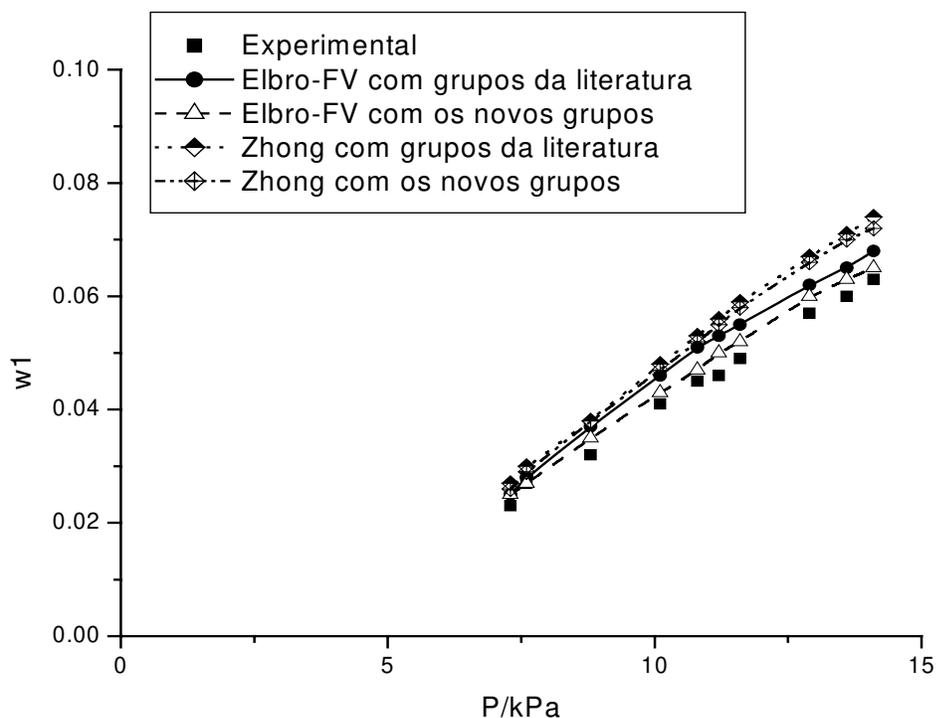


Figura 36: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 30°C.

Quando utilizados os grupos propostos, o modelo de Elbro-FV também obteve um ajuste melhor dos dados, sendo que estes foram ainda melhores que quando utilizados os grupos da literatura. Os desvios encontrados foram de 5,01 e 4,26%, para 30 e 40°C, respectivamente. Não podemos dizer que esses ajustes foram ótimos, mas podemos considerá-los bem razoáveis com os dados

experimentais. Já o método de Zhong não foi capaz de ajustar razoavelmente os dados desses dois sistemas.

Todos os ajustes obtidos com os novos grupos foram melhores que os obtido para os grupos da literatura. Como ocorrido para o poliestireno, os novos grupos demonstram uma melhora significativa para a modelagem com Elbro-FV do que com Zhong.

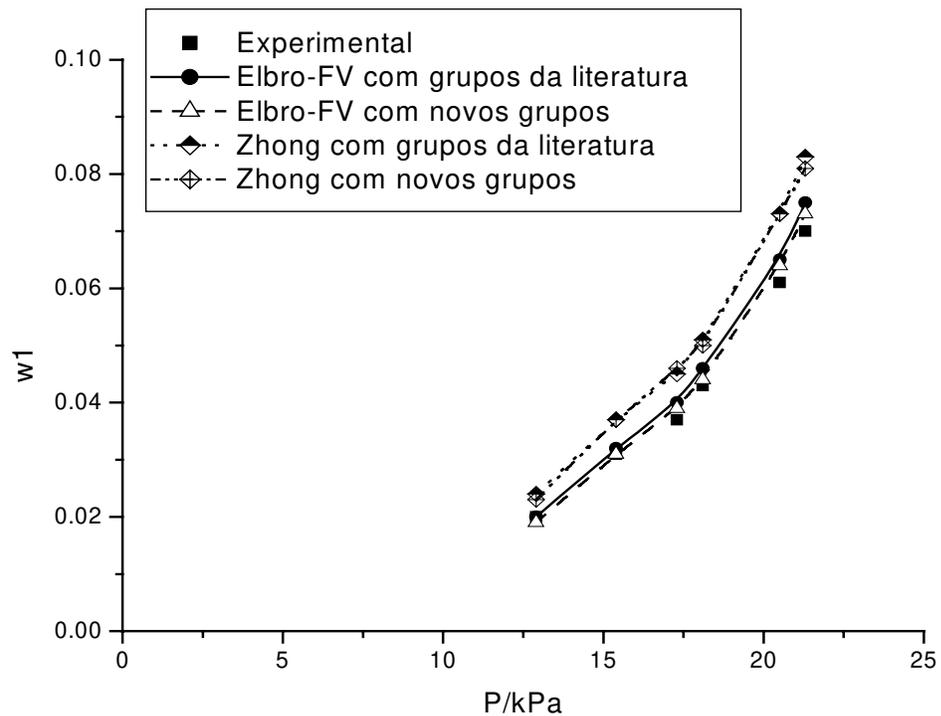


Figura 37: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 40°C.

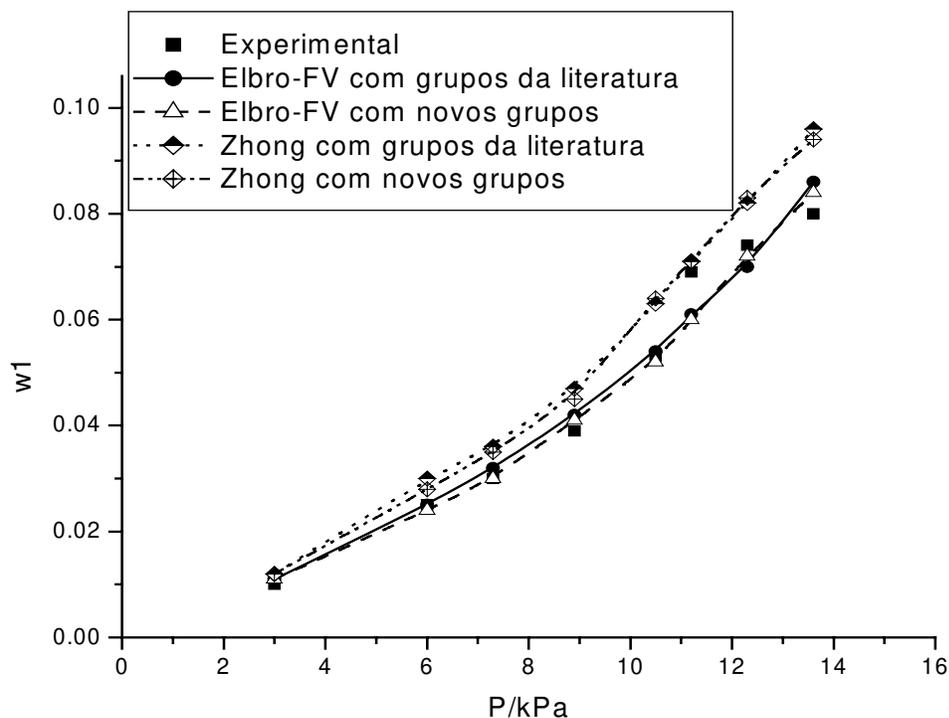


Figura 38: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 30°C.

Nestes sistemas com polimetacrilato de etila, utilizando os grupos da literatura, observa-se que o modelo de Elbro-FV ajusta bem os dados experimentais, porém a 40°C o modelo de Zhong também apresenta um ajuste razoável.

Quando utilizados os novos grupos propostos neste trabalho, os sistemas com polimetacrilato de etila são muito parecidos na sua análise com os sistemas com polimetacrilato de metila, porém a 40°C o modelo de Zhong também obteve um ajuste mais aproximado. Mesmo assim pode-se considerar que o melhor método para esses sistemas é o Elbro-FV.

Para os sistemas com polimetacrilato de etila a utilização dos novos grupos funcionais, principalmente a temperatura de 40°C, não apresentou grande influência. Pode-se dizer que o polimetacrilato não sofre muita interferência se o monômero for composto por um único grupo ou se ele for subdividido em diversos grupos menores.

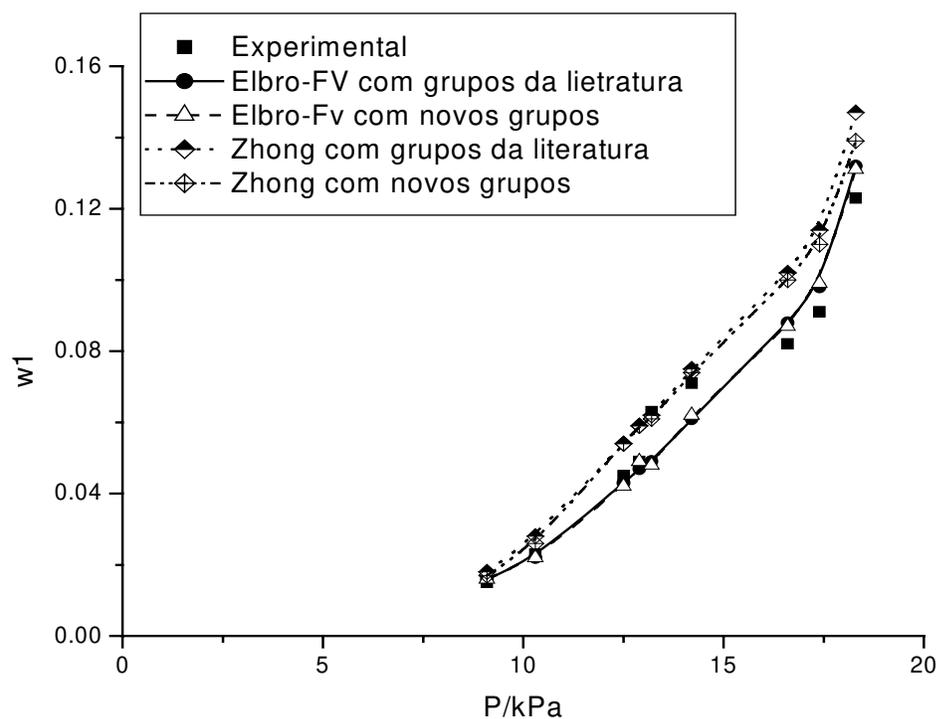


Figura 39: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 40°C.

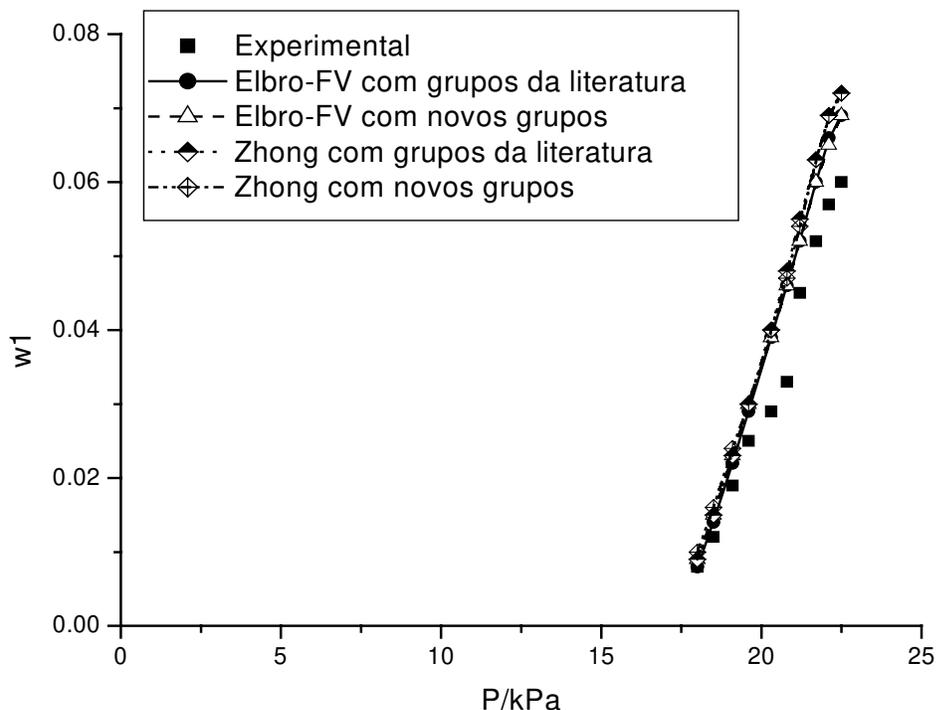


Figura 40: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + policloreto de vinila a 30°C.

Com o policloreto de vinila, os dados experimentais são bem ajustados pelos dois modelos a baixas pressões quando usados grupos da literatura; porém, há um aumento progressivo na diferença entre os dois modelos com o aumento da pressão, sendo que o modelo de Elbro-FV não sofre tanta variação como o modelo de Zhong. Pode-se verificar também que o policloreto de vinila não tem uma grande absorção de solvente, sendo necessários valores de pressão mais próximos do limite de 90% da saturação para que a absorção de solvente pelo polímero ocorra. Como já foi apresentado e discutido no Capítulo 2.5 sobre solubilidade dos solventes, há uma dificuldade de absorção do policloreto de vinila, assim como a difícil utilização de água como solvente, portanto já era de se esperar que os dados de absorção nesses casos fossem baixos.

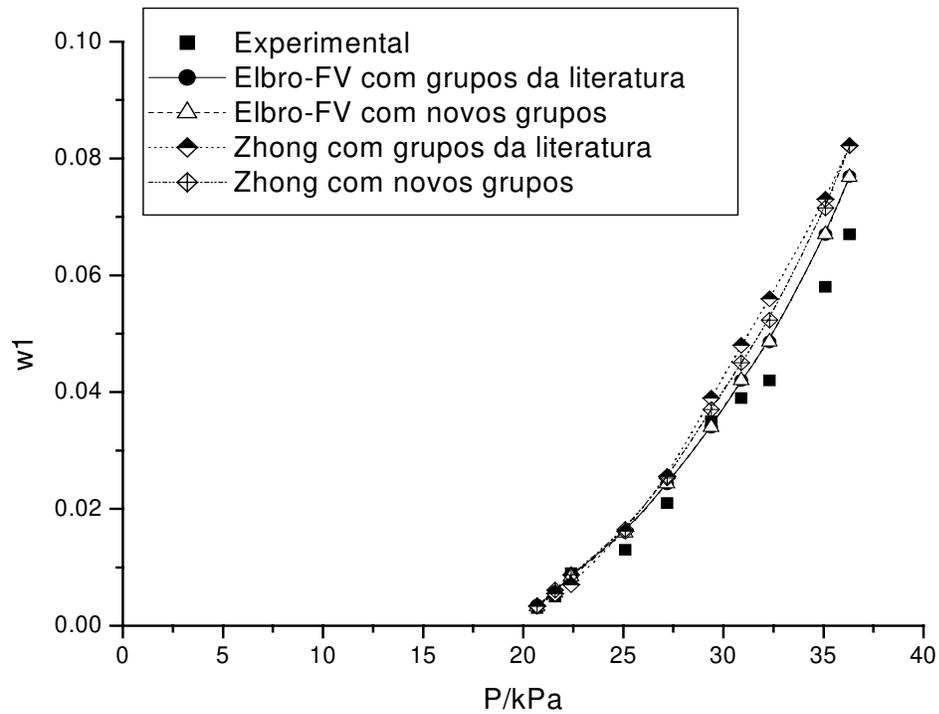


Figura 41: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + policloreto de vinila a 40°C.

Nos sistemas com policloreto de vinila quando utilizados os grupos propostos, como já havia ocorrido com os dados obtidos com valores de R e Q da literatura, os dados experimentais são bem ajustados pelos dois modelos a baixas pressões no sistema, porém há um aumento progressivo na diferença entre os dois modelos com o aumento da pressão, sendo que o modelo de Elbro-FV não sofre tanta variação como o modelo de Zhong. Pode-se verificar que neste caso também que o policloreto de vinila não tem uma grande absorção de solvente, sendo necessário valores de pressão mais próximos do limite de 90% da saturação para que a absorção de solvente pelo polímero ocorra.

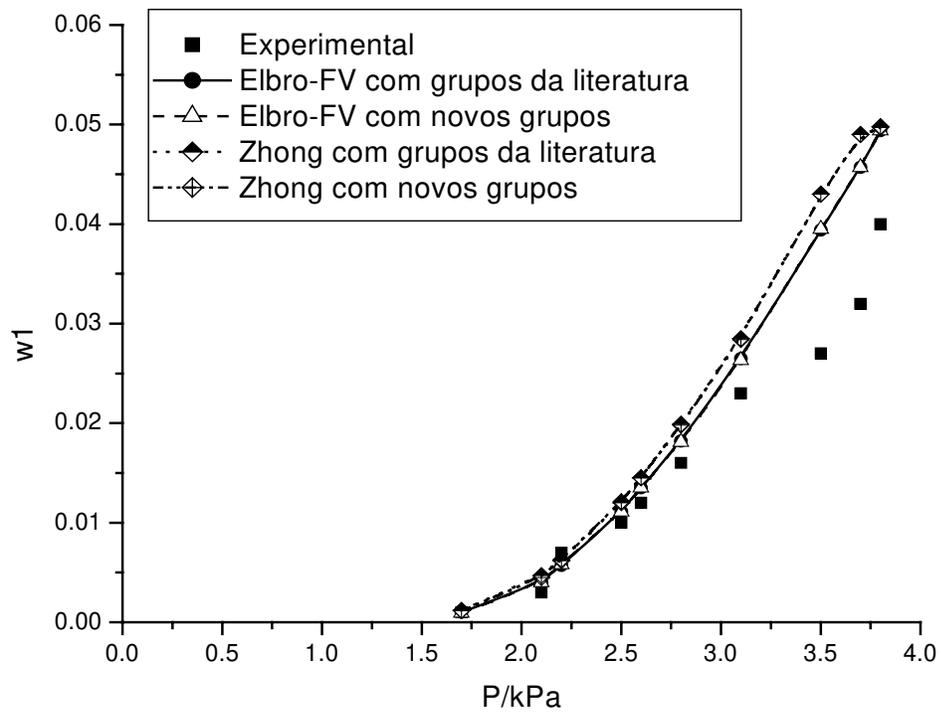


Figura 42: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema água + policloreto de vinila a 30°C.

Os dados encontrados para a modelagem computacional para os sistemas contendo policloreto de vinila não sofreram muita influencia quando usados os novos grupos propostos. Pode-se observar, graficamente e pelos resultados no apêndice, que os dados são muito próximos.

Provavelmente isso ocorre porque como o monômero de policloreto de vinila não é muito grande, isto é, não é composto por muitos grupos quando subdividido com valores já existentes na literatura, não há uma grande alteração nos dados de modelagem.

Conclui-se com isso que no caso do policloreto não há necessidade de se criar um grupo específico para o seu monômero, podendo ser utilizados grupos já conhecidos na literatura sem que isso altere os resultados finais de modelagem. Porém antes de se descartar realmente a não utilidade de um grupo específico para o policloreto de vinila, mais sistemas, com outros solventes, preferivelmente, devem ser obtidos para que isso se confirme. O que realmente pode-se afirmar é que o policloreto de vinila apresenta uma tendência a não necessitar de um grupo para o seu monômero.

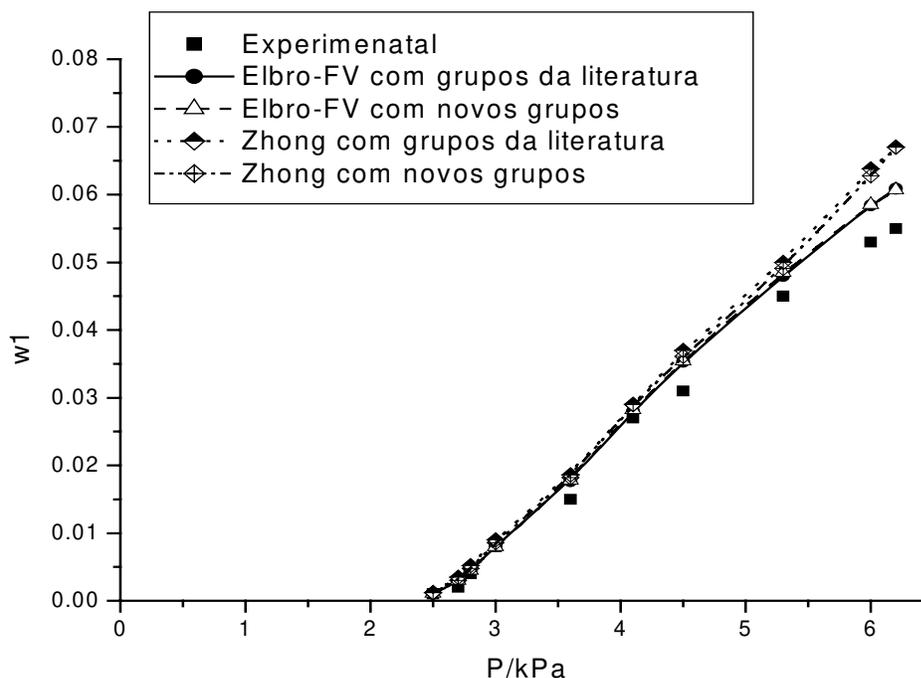


Figura 43: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema água + policloreto de vinila a 40°C.

Finalmente, pode-se concluir que, para os sistemas investigados a 30°C e 40°C o modelo de Elbro-FV foi capaz de representar com maior precisão os dados

experimentais. O modelo de Elbro-FV obteve uma variação global de 8,55%, enquanto o modelo de contribuição de grupo de Zhong obteve uma variação global de 17,43%, quando utilizados os grupos existentes na literatura. Do mesmo modo, quando utilizados os grupos propostos neste trabalho o modelo Elbro-FV também obteve uma variação global mais precisa que o modelo de Zhong, aproximadamente 7% e 16% respectivamente.

Em nenhum dos casos, tanto com grupos da literatura, como com os novos grupos propostos neste trabalho, é possível dizer que o melhor modelo computacional seja o de Elbro-FV; pode-se sim afirmar que, para a temperatura e sistemas estudados, o modelo de Elbro-FV foi capaz de ajustar os dados experimentais com melhor precisão. Mas vale lembrar que, para baixas pressões nos sistemas, o modelo de Zhong também obteve resultados compatíveis com os experimentais na maioria dos sistemas. Além disso, vale lembrar que os sistemas com policloreto de vinila também tiveram variações mais elevadas que a média para o método de Elbro-FV, ficando esse valor em torno de 13,85%. E os sistemas contendo poliestireno + benzeno encontraram variações no ajuste abaixo da média para o modelo de Zhong, em torno de 6,55%. Além disso, os sistemas com polimetacrilato de metila não encontraram um excelente ajuste com Elbro-FV nem com Zhong, ficando o ajuste parecido entre os dois modelos.

Resumidamente pode-se dizer que os sistemas benzeno + poliestireno, hexano + poliestireno, benzeno + polimetacrilato de metila, benzeno + polimetacrilato de etila, hexano + policloreto de vinila e água + policloreto de vinila tiveram um ajuste melhor com o modelo Elbro-FV para as temperaturas de 30 e 40°C, porém o modelo Zhong apresenta um bom ajuste a baixas pressões nos sistemas em geral.

Os grupos propostos apresentaram bom desempenho com relação à modelagem se comparados com os grupos existentes na literatura. Em todos os

casos houve uma melhor aproximação dos dados calculados com os dados experimentais, pelo menos para o modelo Elbro-FV que melhor ajustou os dados, e apenas em poucos pontos o modelo Zhong não obteve melhores resultados de modelagem quando usado os novos grupos.

O único caso que apresentou uma semelhança muito grande dos dados com os diferentes grupos, literatura e propostos, foram os sistemas onde se encontrava o policloreto de vinila. Como já foi mencionado anteriormente, provavelmente isso tem relação com o fato de o novo grupo proposto, que leva em consideração o monômero do polímero, não se subdividir em muitos grupos quando analisado com os dados da literatura existentes. Mesmo assim observando-se os dados numéricos nos Apêndices será possível verificar que o novo grupo obteve valores sempre mais próximos dos experimentais.

São apresentados na Tabela 10 os desvios globais para cada um dos sistemas estudados, com os novos.

Tabela 10: Desvio global para os sistemas com polímeros

Sistemas	Desvio Global (%)			
	Grupos da Literatura		Grupos Propostos	
	Elbro-FV	Zhong	Elbro-FV	Zhong
Benzeno + poliestireno a 30°C	2,85	4,50	2,27	4,23
Benzeno + poliestireno a 40°C	4,06	8,36	2,24	6,21
Hexano + poliestireno a 30°C	5,37	15,03	5,1	12,92
Hexano + poliestireno a 40°C	5,34	15,28	3,36	14,16
Benzeno + polimetacrilato de metila a 30°C	8,14	18,08	5,01	14,23
Benzeno + polimetacrilato de metila a 40°C	7,61	18,35	4,26	17,1
Benzeno + polimetacrilato de etila a 30°C	7,50	19,82	4,53	17,52
Benzeno + polimetacrilato de etila a 40°C	6,79	21,03	5,39	17,35
Hexano + policloreto de vinila a 30°C	15,16	21,74	15,11	20,26
Hexano + policloreto de vinila a 40°C	15,77	23,37	15,06	22,26
Água + policloreto de vinila a 30°C	12,48	22,73	11,23	22,22
Água + policloreto de vinila a 40°C	11,54	20,83	11,54	19,95
Desvio Global (%)	8,55	17,43	7,09	15,70

## **5.2 – MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZANDO OS MODELOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO PARA OS SISTEMAS COM COPOLÍMEROS.**

A seguir são apresentados os gráficos obtidos para os sistemas: hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(23% estireno-co-butadieno), hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) e benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila). Os experimentos contendo acrilonitrila-co-butadieno foram realizados a 60 °C e os experimentos contendo estireno-co-butadieno e estireno-co-metacrilato de metila foram realizados a 70 °C.

São apresentados os dados de fração mássica do solvente na fase polímero ( $w_1$ ) e pressão do sistema (P), além da temperatura do sistema. São apresentados também resultados do ajuste dos dados experimentais com os modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong. Estão presentes no mesmo gráfico os ajustes feitos com os grupos da literatura e os novos grupos propostos.

As tabelas contendo os dados experimentais, os dados calculados para os dois modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong e seus respectivos desvios em relação aos dados experimentais quando utilizado grupos UNIFAC da literatura são apresentadas no Apêndice 6. Já as tabelas contendo os dados experimentais, os dados calculados para os dois modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong e seus respectivos desvios em relação aos dados experimentais quando utilizados os novos grupos propostos neste trabalho são apresentadas no Apêndice 7.

No Apêndice 2 encontram-se os valores de pressão de vapor para os solventes utilizados nos experimentos.

Já no Apêndice 3 encontram-se os valores de R e Q que foram utilizados no programa computacional para se calcular os modelos de contribuição de grupo. Esses valores das constantes R e Q foram obtidos de Gmehling *et al.* (1993) e Bondi (1968).

Os novos grupos que foram propostos para o ajuste dos dados experimentais com os modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong são os monômeros dos copolímeros. Estes foram considerados como um único grupo. Neste caso os copolímeros são formados por monômeros de dois polímeros diferentes. Cada um dos monômeros foi considerado um grupo. Estes monômeros são apresentados na Figura 44.

Na Tabela 11 encontram-se os novos valores de R e Q que foram utilizados no programa computacional para se calcular os modelos de contribuição de grupo. Esses valores das constantes R e Q foram calculados utilizando-se o método de Bondi (1968). É mostrada também a Tabela 12 com os parâmetros de interação entre os novos grupos sugeridos neste trabalho. Somente as interações dos grupos que não estão presentes na literatura são mostradas nesta tabela.

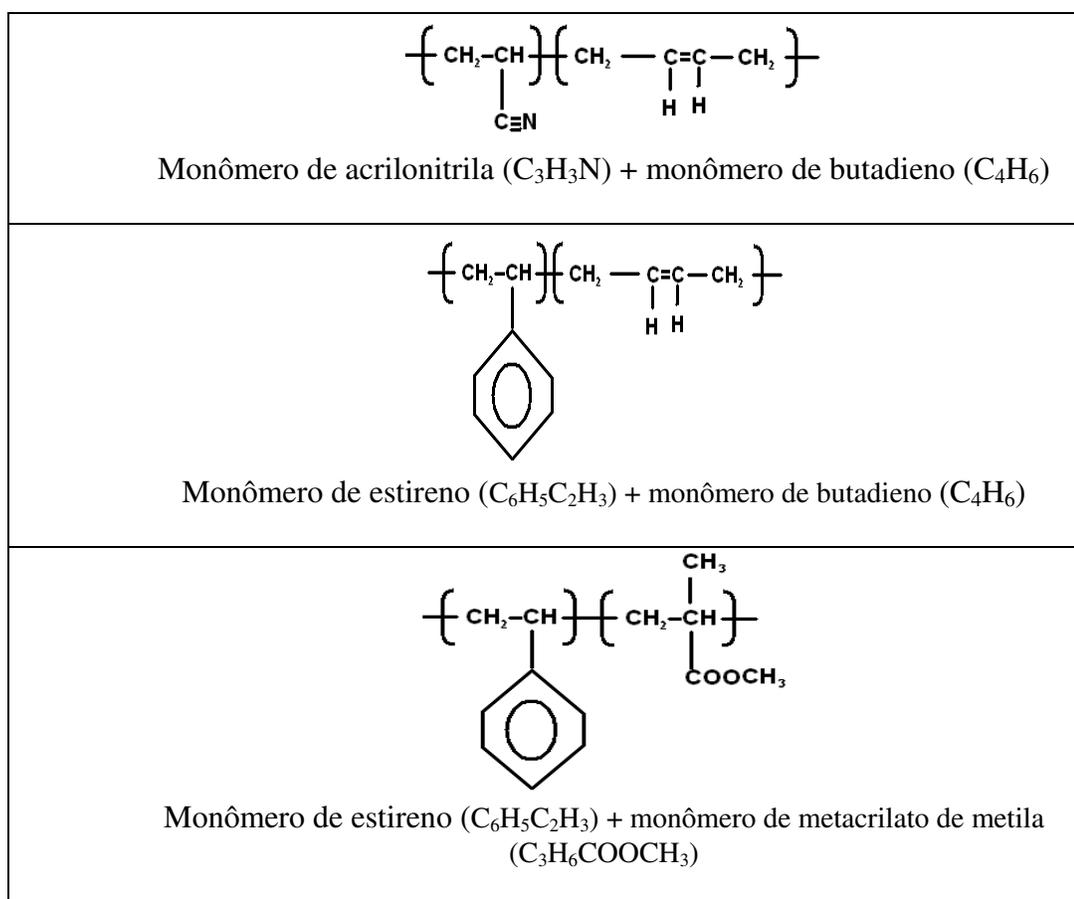


Figura 44 – Representação gráfica dos monômeros de cada copolímero

Tabela 11 – Novos parâmetros de grupo R e Q para os copolímeros.

Copolímero	Grupos	R	Q
<b>Poli(acrilonitrila-co-butadieno)</b>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	2,1900	1,5220
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	2,5482	2,6651
<b>Poli(estireno-co-butadieno)</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3,5228	3,6561
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	2,5482	2,6651
<b>Poli(estireno-co-matacrlato de metila)</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3,5228	3,6561
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COOCH <sub>3</sub>	3,1675	3,3975

Tabela 12– Parâmetros de interação entre os grupos,  $a_{mn}$  e  $a_{nm}$ ,  $a_{mn}$  e  $a_{nm}$ , calculados para os copolímeros

	$C_3H_3N$	$C_4H_6$	$C_6H_5C_2H_3$	$C_3H_6COOCH_3$
ACH			-315,70    2323,7	-292,94    1447,7
CH <sub>3</sub>	2450,3    58,432	2919,4    -6,4075	293,70    -477,74	
CH <sub>2</sub>	-0,5022    0,0132	-645,60    1653,0	1621,8    -274,00	
$C_3H_6COOCH_3$			-0,78319    1353,7	
$C_6H_5C_2H_3$		-1255,1    -446,05		
$C_4H_6$	-971,90    -619,97			

No sistema contendo 21% de acrilonitrila-co-butadieno e hexano, o método de contribuição de grupo Elbro-FV foi capaz de ajustar os dados experimentais com maior precisão, tanto quando utilizados dados da literatura para os grupos UNIFAC, como quando utilizados os grupos propostos neste trabalho. Os pontos calculados pelo modelo são muito bons e o ajuste pode ser considerado excelente, pois todos os dados são bem representados. Para o método Zhong, o ajuste também é razoável, principalmente nos pontos com menos pressão e absorção de solvente, havendo um distanciamento no ajuste com o aumento de pressão. Mesmo não sendo capaz de representar os dados experimentais com a mesma exatidão que o método Elbro-FV, o método de Zhong pode ser considerado capaz de representar razoavelmente os pontos experimentais.

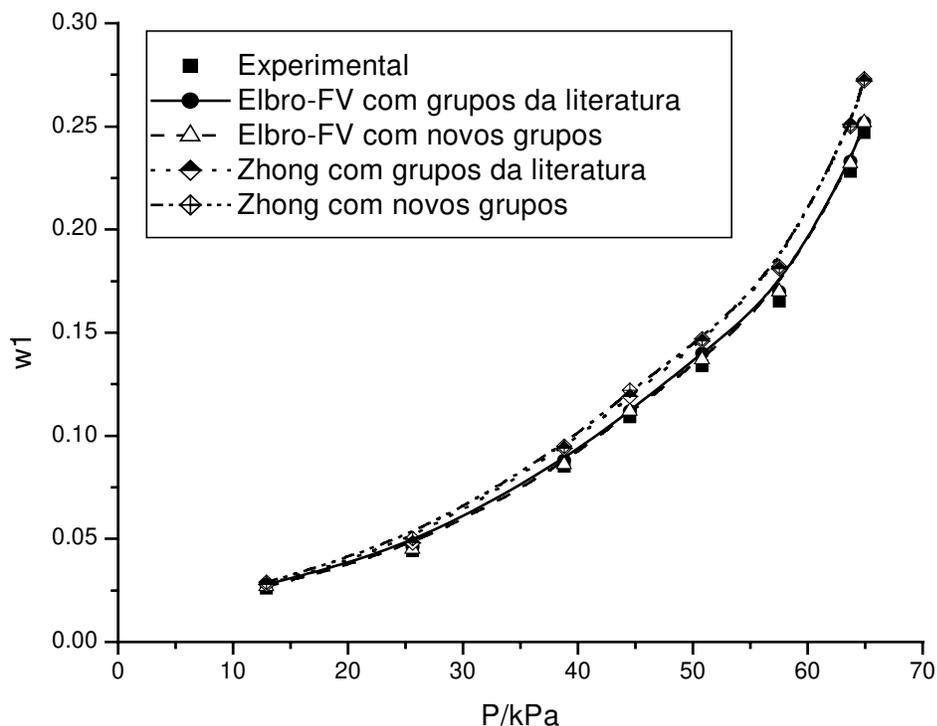


Figura 45: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C.

Quando utilizado os novos grupos no experimento com 21%acrilonitrila-co-butadieno, a modelagem com Elbro-FV melhora, apesar de ser pouco evidenciado graficamente. O erro dos pontos calculados para os pontos experimentais cai de aproximadamente 3,8% para 2,4%. Uma queda de mais de 1%, o que, se não contribui significativamente para uma melhora, também não provoca a impossibilidade de se utilizar os novos grupos propostos para esse copolímero quando for conveniente. No caso do modelo de Zhong, há uma piora na modelagem quando utilizados os novos grupos. Portanto não se recomenda a utilização desses grupos para este modelo, mas como o modelo que melhor representa os dados experimentais é Elbro-FV, não se recomenda a modelagem desses sistemas pelo modelo de Zhong.

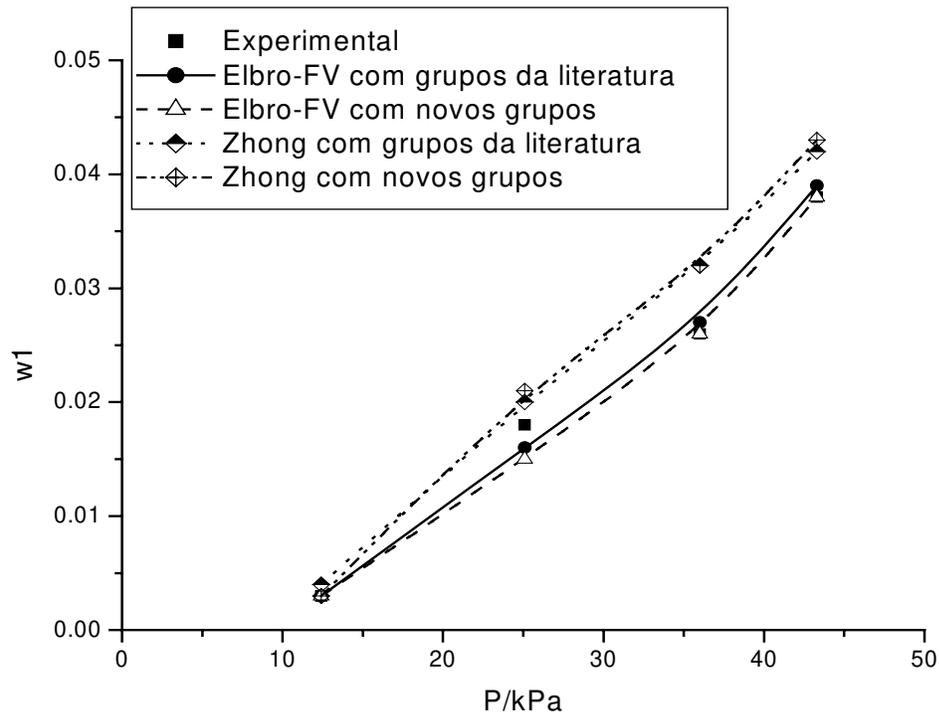


Figura 46: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C.

O sistema de 33%acrilonitrila-co-butadieno também apresentou mesmo padrão que o sistema anterior para o modelo de Elbro-FV, sendo este o melhor modelo computacional para este sistema.

No caso do modelo de Zhong não houve uma boa representação dos dados experimentais. Houve uma queda no erro dos valores calculados para este modelo quando utilizados os novos grupos propostos para os copolímeros, mas como esse modelo não foi capaz de representar os dados experimentais, esta queda com a mudança dos grupos não pode ser considerada como algo favorável.

Para o sistema com 51%acrilonitrila-co-butadieno, como já havia ocorrido para os outros dois sistemas que utilizaram este copolímero, o modelo de Elbro-FV representou bem os dados experimentais e, além disso, quando utilizado os grupos propostos o modelo foi capaz de representar os dados com maior exatidão.

No caso do modelo de Zhong os dados calculados não podem ser considerados bons numericamente, mas bons para representar o equilíbrio ocorrido neste sistema, pois foram capazes de representar a forma da curva dos dados experimentais, mas sem muita exatidão. Como havia ocorrido com o sistema com 21%acrilonitrila, a modelagem neste caso piorou com a utilização dos novos grupos UNIFAC.

Pode-se concluir que, para os sistemas com acrilonitrila-co-butadieno aqui estudados, o modelo de Elbro-FV é o que melhor ajusta os dados experimentais e que, quando utilizados os novos grupos propostos, esta modelagem melhora em mais de 1% para todos os três sistemas. Já o modelo de Zhong, apesar de apresentar em dois casos dados razoáveis, não é recomendada sua utilização para sistemas com esse copolímero e muito menos a utilização dos novos grupos para este caso, pois nos dois sistemas que representaram

razoavelmente os dados experimentais, a mudança dos grupos ocasionou um aumento no erro dos dados calculado em aproximadamente 2,5%.

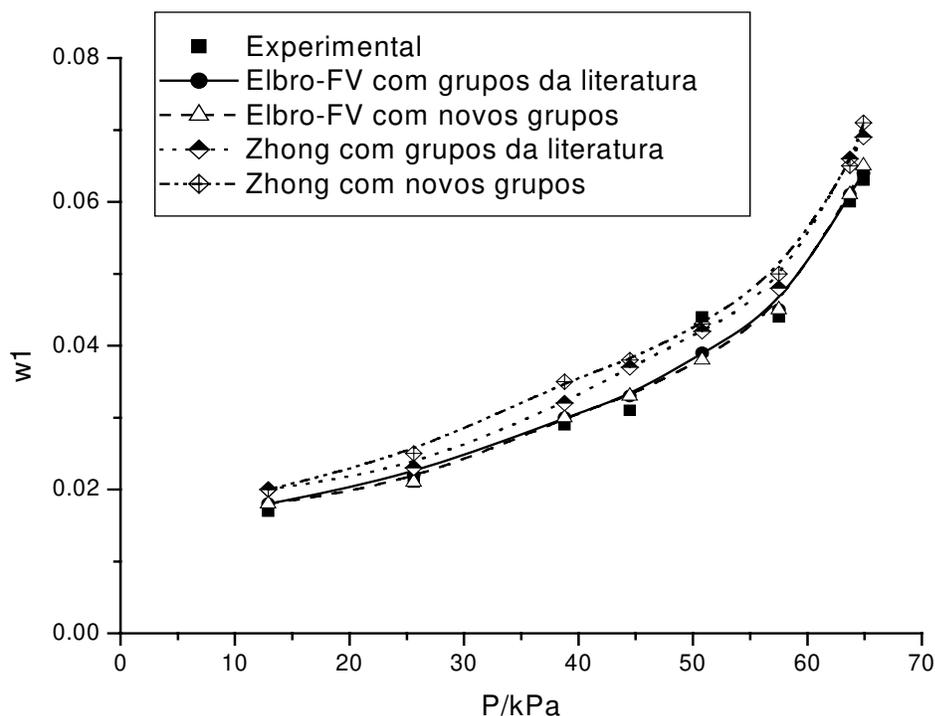


Figura 47: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C.

Para os sistemas estireno-co-butadieno, os resultados calculados com o método de Elbro-FV obtiveram um ajuste excelente. Pode-se observar nos gráficos desses sistemas que o ajuste é muito bom, sendo que praticamente todos os pontos experimentais e calculados estão muito próximos. Pode-se considerar que os sistemas contendo estireno-co-butadieno + hexano são ajustados de maneira excelente pelo método de Elbro-FV.

Com o modelo de Zhong o ajuste não é bem apresentado para esses dados. Como aconteceu com os dados para os sistemas contendo acrilonitrila-co-butadieno, com menor pressão e menor absorção até que são bem representados pelo ajuste, mas com o aumento da pressão esse ajuste se torna menos exato. Mesmo assim pode-se considerar que o método de Zhong é capaz de ajustar razoavelmente os dados experimentais para esses sistemas.

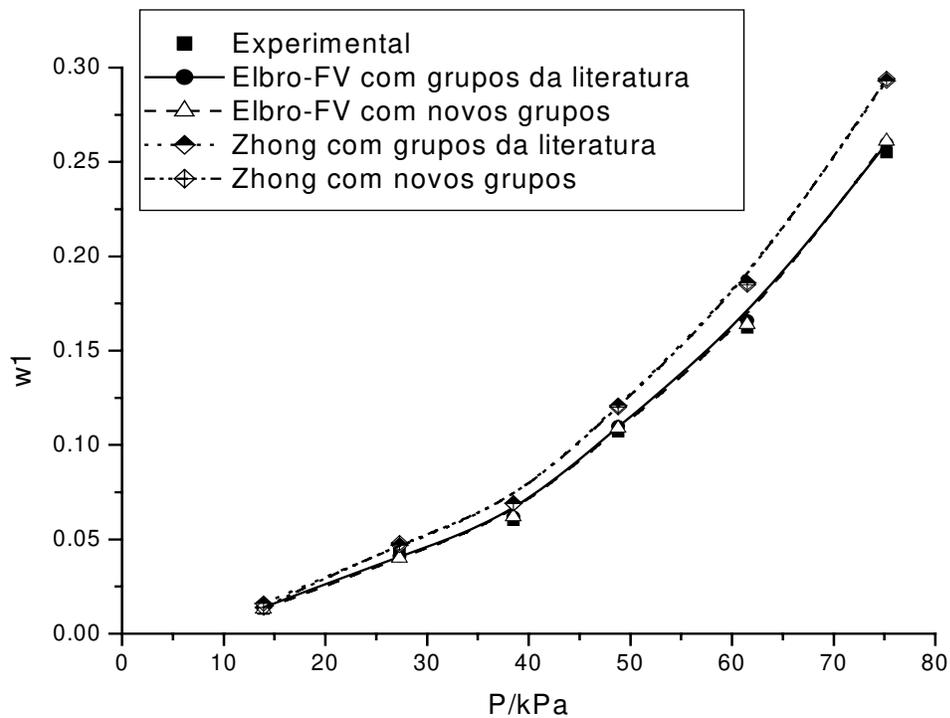


Figura 48: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) a 70°C.

Quando utilizados os novos grupos propostos neste trabalho, o modelo de Elbro-FV continua sendo capaz de modelar os dados experimentais de maneira excelente. Além disso, com a utilização dos novos grupos, ocorreu uma melhora

na modelagem e os dados calculados ficaram mais próximos dos dados experimentais, sendo que o erro entre os dados experimentais e calculados cai em aproximadamente 2%. Com esses resultados sugere-se o uso dos novos grupos para estes sistemas.

Para o modelo de Zhong não há uma grande mudança quando utilizado os novos grupos UNIFAC. Somente o primeiro sistema tem uma melhora nos dados calculados, mas o segundo permanece quase constante. Porém, como mostrado, este modelo não é o que melhor representa o sistema.

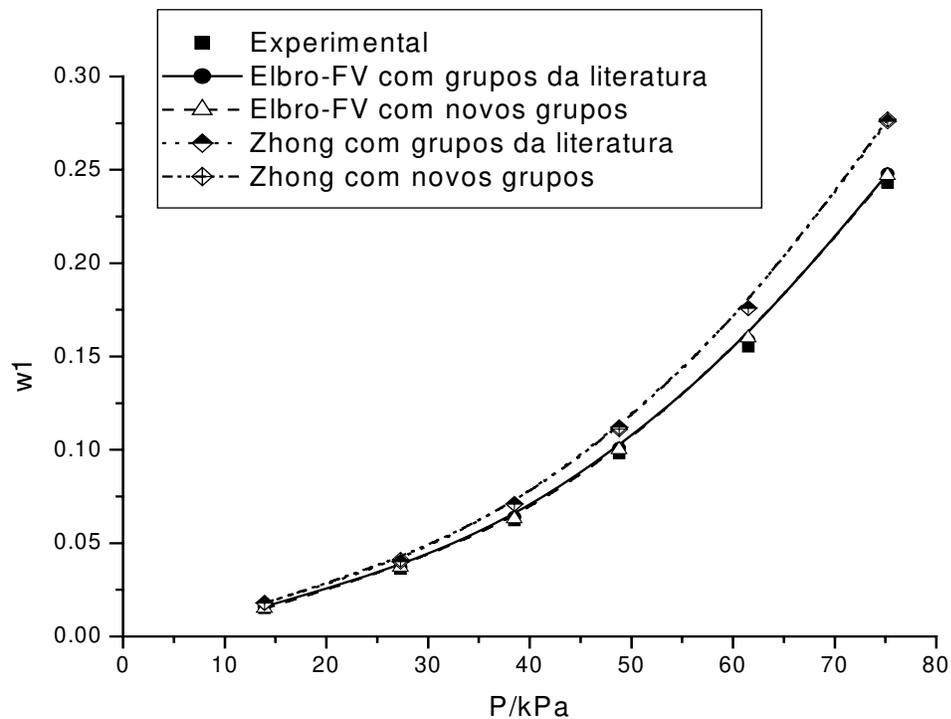


Figura 49: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) a 70°C.

No sistema estireno-co-metacrilato de metila e benzeno, o ajuste pelo método de Elbro-FV foi bom, como apresentado no gráfico, quando utilizados os grupos existentes na literatura. O perfil dos dados foi bem representado e os pontos calculados estão próximos dos pontos experimentais. Já para o ajuste com o modelo de Zhong os dados calculados ficaram razoáveis. O modelo representa a curva dos dados experimentais, mas não possui exatidão entre os valores.

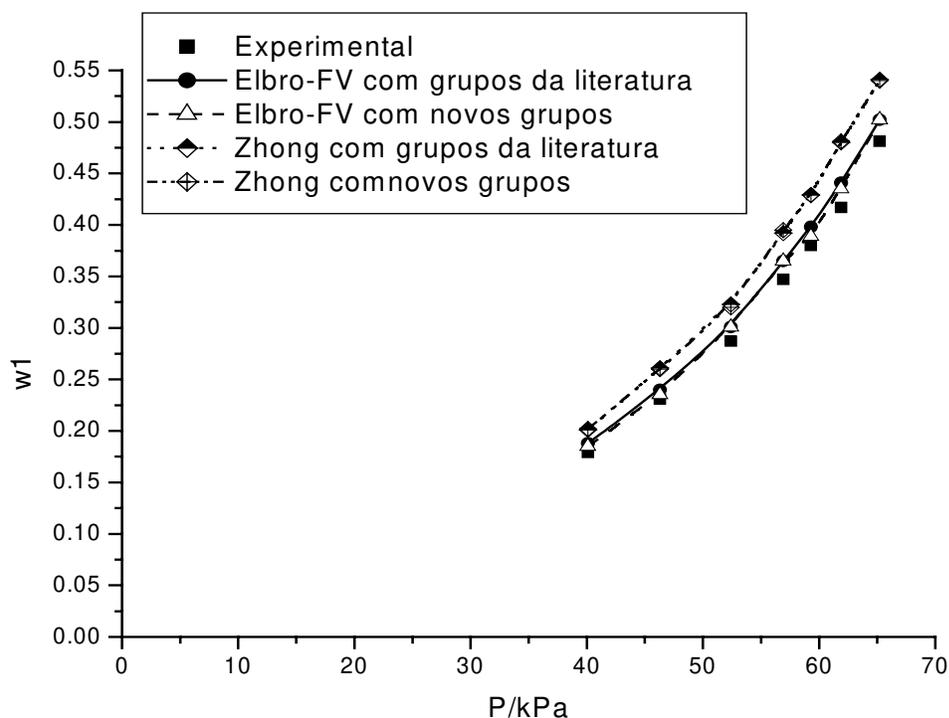


Figura 50: Dados experimentais e calculados pelos modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong do sistema benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila) a 70°C.

O interessante com este sistema é que não somente os valores calculados pelo modelo de Zhong pioram quando utilizados os grupos propostos, como também os resultados utilizando o modelo de Elbro-FV. Apesar de graficamente

isso não ficar evidente, é possível se observar isso na Tabela 13 onde são apresentados os erros percentuais. Como os novos grupos para este sistema não foram capazes de ajudar no ajuste dos dados experimentais pelos modelos, não se recomenda que para esse copolímero se utilizem estes novos grupos.

Com a análise dos sistemas contendo copolímeros pode-se observar que o método de contribuição de grupo Elbro-FV foi capaz de apresentar um ajuste melhor para os sistemas do que o método de Zhong, tanto quando utilizados os grupos existentes na literatura como quando utilizados os novos grupos UNIFAC propostos neste trabalho.

Pode-se concluir também que, para os sistemas investigados a 60 e 70°C utilizando os grupos UNIAFC da literatura, o modelo de Elbro-FV representou com maior precisão os dados experimentais, sendo que sua variação global ficou em 3,48%, Já o modelo de Zhong pode ser considerado apenas razoável para ajustar os dados dos sistemas estudados, e sua variação global é de 13,22%.

Quando utilizados os grupos propostos neste trabalho para os copolímeros o modelo de Elbro-FV, como já foi dito, também apresentou melhor desempenho na modelagem, sendo que o desvio global é de 2,41%. Para o modelo de Zhong esse desvio é de 13,26%

Os novos grupos estudados se mostram apropriados para colaborar nos cálculos de modelagem. Mas vale lembrar que, para o copolímero estireno-co-metacrilato de metila, o novo grupo não surtiu efeito nos cálculos dos resultados apresentados. Não se pode descartar o grupo criado para esse copolímero, até porque para todos os outros copolímeros os novos grupos foram bons para melhorar os cálculos de modelagem, mas devem-se estudar outros sistemas que possuam esse copolímero para aí sim poder chegar a uma conclusão mais definitiva.

Para o modelo de Zhong fica claro que, para os sistemas estudados, os grupos propostos não influenciaram no resultado final da modelagem, sendo que com os novos grupos o erro global é de 13,26% e com os grupos da literatura é de 13,22%. Em alguns sistemas houve uma melhor modelagem com um conjunto de grupo e em alguns sistemas com o outro conjunto de grupos.

Resumidamente pode-se dizer que, em geral, para os sistemas hexano + poli(acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(estireno-co-butadieno) e benzeno + poli(estireno-co-metacrilato de metila), o modelo Elbro-FV com os novos grupos propostos apresenta uma boa modelagem, enquanto o modelo Zhong apresenta uma predição razoável dos dados experimentais com grupos da literatura e os novos grupos.

São apresentados na Tabela 13 os desvios globais para os sistemas com copolímeros e o desvio global total para os modelos com grupos UNIFAC da literatura e os novos grupos propostos neste trabalho.

Tabela 13: Desvio global para os sistemas com copolímeros

Sistemas	Desvio Global (%)			
	Grupos da Literatura		Grupos Propostos	
	Elbro-FV	Zhong	Elbro-FV	Zhong
Hexano + poli(21%acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C	3,78	9,91	2,39	11,13
Hexano + poli(33%acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C	3,01	16,62	2,05	10,34
Hexano + poli(51%acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C	3,14	11,01	2,46	14,91
Hexano + poli(23%estireno-co-butadieno) a 70°C	3,78	15,70	1,77	13,32
Hexano + poli(45%estireno-co-butadieno) a 70°C	3,40	14,51	1,89	14,87
Benzeno + poli(44%estireno-co-metacrilato de metila) a 70°C	3,76	11,55	3,92	14,97
Desvio Global (%)	3,48	13,22	2,41	13,26

# CAPÍTULO 6

## **CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS**

### **6.1 – DISCUSSÃO**

Como já relatado no início desse trabalho, ainda há poucos dados de equilíbrio líquido-vapor com sistemas polímero + solvente na literatura. Apesar de diversos trabalhos que estão sendo publicados, este número ainda é relativamente baixo se comparados com os dados para sistemas não poliméricos. A situação fica ainda pior quando analisados os sistemas com copolímeros. Estes possuem uma quantidade ínfima de artigos com análise de equilíbrio e praticamente zero se for procurado artigos que analisam a solubilidade de copolímeros em baixas pressões. Portanto, este trabalho vem contribuir de modo significativo para um aumento do conhecimento acerca de sistemas poliméricos.

Outra contribuição significativa que este trabalho apresenta é uma nova proposta de grupos funcionais e parâmetros estruturais R e Q para a modelagem dos sistemas com os polímeros e copolímeros aqui estudados. Além disso, os parâmetros de interação entre os novos grupos foram determinados pelo método de contribuição de grupo.

Vale lembrar que, apesar dos dados serem apresentados como apenas um único ponto, cada ponto foi retirado através de triplicata e só foram admitidos dados com erros na reprodutibilidade de valores máximos de variação apenas na última casa decimal. Com isso, pode-se ressaltar a reprodutibilidade e a precisão dos pontos experimentais.

Pode-se ressaltar também que o experimento demonstrou ser preciso e que o aparelho, não deixa a desejar em relação aos utilizados em outros experimentos de gravimetria de absorção. Nestes experimentos realizados, não houve perda de solvente absorvido durante a pesagem. Vale lembrar que se propôs três motivos para não ocorrer a perda de massa absorvida:

- Inicialmente, porque a primeira pesagem sempre é feita após o equilíbrio ser obtido, isto é, os polímeros ou copolímeros permanecem em contato com o solvente por um período maior do que o necessário para se atingir o equilíbrio, portanto, não há necessidade de pesagens subseqüentes para se encontrar a máxima absorção para uma determinada pressão e temperatura.
- Em segundo lugar, porque a absorção é lenta e conseqüentemente a dessorção também segue o mesmo comportamento.
- Em terceiro lugar, porque os dados reproduzidos da literatura tiveram uma boa concordância, demonstrando confiabilidade do método utilizado na pesagem.

Tanto os sistemas contendo polímeros como os contendo copolímeros se comportaram muito bem nos experimentos realizados. Não houve problema de absorção para os sistemas testados. Contudo, deve-se ressaltar que deve haver uma

critériora escolha do solvente envolvido do processo. Inicialmente o projeto implicava na obtenção de sistemas contendo etanol e muitos outros sistemas contendo água como solvente, porém como já foi discutido neste trabalho, nem todos os polímeros são solúveis em alguns solventes e conseqüentemente a absorção pelo método de gravimetria fica comprometida. O etanol puro é de baixíssima absorção na maioria dos polímeros, sendo apenas sua absorção possível se este estiver diluído em água. Como não havia a previsão de se analisar sistemas polímero ou copolímero + dois solventes, estes foram excluídos, não se utilizando o solvente etanol em nenhum dos sistemas analisados no trabalho. A água também apresentou uma absorção muito baixa, o que já era previsto e foi discutido no Capítulo 2, Seção 2.5 de solubilidade dos solventes. Mesmo esta absorção sendo pequena, foi possível se encontrar medidas de absorção para o policloreto de vinila em água.

Os dados experimentais contribuem muito pelo fato de haver poucos sistemas desse tipo na literatura. Além disso, a contribuição dos sistemas contendo copolímeros é muito relevante, pois quase não há sistemas deste tipo na literatura. Esse foi um dos motivos de haver uma menor quantidade de dados experimentais com copolímeros, pois como não se tem dados de solubilidade na literatura, não havia a menor referência de quais combinações de solvente e soluto deveriam ser consideradas. Devido a isso, muito tempo se perdeu com sistemas que não apresentam nenhuma absorção de solvente e conseqüentemente menos sistemas puderam ser analisados. Mesmo assim, pode-se considerar no que diz respeito aos dados experimentais, que o trabalho realizado é de suma importância e relevância para a literatura de sistemas poliméricos.

Quanto à vertente computacional, esse trabalho contribui com ajustes para os modelos de contribuição de grupo Elbro-FV e Zhong. Além disso, novos grupos funcionais e parâmetros estruturais R e Q são propostos, o que enriquece ainda mais as análises computacionais aqui elaboradas.

Pode-se observar que o ajuste dos dados dos sistemas contendo polímeros foi melhor pelo modelo de contribuição de grupo Elbro-FV.

Para os sistemas contendo poliestireno, o ajuste com o modelo de Elbro-FV foi melhor, tanto utilizando os grupos propostos neste trabalho como com os grupos já existentes na literatura; porém, com os novos grupos, os dados na modelagem são melhor ajustados. Os dados são sempre melhor ajustados para os sistemas com temperatura de 30°C do que com 40°C. Para o modelo de Zhong, em todos os casos para os sistemas com poliestireno, os resultados de modelagem foram piores que para o modelo Elbro-FV. Vale lembrar que, nos sistemas contendo poliestireno e benzeno, o ajuste com o modelo de Zhong também foi razoável para um modelo de contribuição de grupo, podendo até ser comparado com o ajuste pelo modelo de Elbro-FV.

Observou-se também que, para os sistemas contendo polimetacrilato de metila, o modelo de Elbro-FV também ajustou de maneira mais precisa os dados experimentais, porém neste caso nenhum dos dois modelos pode ser considerado excelente, mas apenas bom. Já o modelo Zhong somente foi capaz de ajustar os dados de maneira razoável. Quando foram utilizados os grupos propostos, os modelos obtiveram um pequeno ganho, o que demonstra que os novos grupos são melhores para serem utilizados com esses sistemas.

Os sistemas contendo polimetacrilato de etila também podem ser considerados com ajustes razoáveis para os dois modelos, sendo que sempre o modelo de Elbro-FV se sobressai. Além disso, não houve muita influência quando utilizados os novos grupos na modelagem para este polímero. Pode-se dizer que o polimetacrilato de etila não sofre muita influência se o grupo UNIFAC for composto pelo monômero ou se ele for subdividido em diversos grupos.

Para os sistemas com policloreto de vinila, o modelo de Elbro-FV foi capaz de ajustar com maior precisão os dados experimentais, porém não há grande variação para os grupos funcionais utilizados. Provavelmente isso ocorre porque como o monômero do policloreto de vinila não é muito grande, não diferencia muito quando subdividido em grupos ou se representado com um único grupo monomérico. Portanto, para o policloreto de vinila provavelmente não há necessidade de se criar um novo grupo UNIFAC para se modelar os dados experimentais.

Resumidamente pode-se dizer que os sistemas benzeno + poliestireno, hexano + poliestireno, benzeno + polimetacrilato de metila, benzeno + polimetacrilato de etila, hexano + policloreto de vinila e água + policloreto de vinila tiveram uma predição melhor com o modelo Elbro-FV para as temperaturas de 30 e 40°C, porém o modelo Zhong apresenta uma boa predição a baixas pressões nos sistemas em geral, e os grupos monoméricos dos polímeros ajudam a diminuir os erros acumulativos causados nos programas computacionais.

Pode-se observar que, para os sistemas contendo copolímeros, o método de contribuição de grupo Elbro-FV pode ajustar melhor os dados experimentais, gerando resultados excelentes de modelagem.

Para os sistemas de acrilonitrila-co-butadieno os ajustes obtidos pelo modelo computacional de Elbro-FV foram excelentes, tanto para os grupos com dados da literatura como com os novos grupos UNIFAC. Para o método Zhong o ajuste também é razoável, principalmente nos pontos com menos pressão e absorção de solvente, havendo um distanciamento no ajuste com o aumento de pressão. Mesmo não sendo capaz de representar os dados experimentais com a mesma exatidão que o método Elbro-FV apresentou, o método de Zhong pode ser considerado capaz de representar razoavelmente os pontos experimentais. Porém,

para o 33% acrilonitrila-co-butadieno, o modelo de Zhong não foi capaz de ajustar os dados experimentais.

Para os sistemas com estireno-co-butadieno, o modelo de Elbro-FV também apresenta um excelente desempenho no ajuste de dados. Quando utilizados os novos grupos propostos neste trabalho, o modelo de Elbro-FV continua sendo excelente e, além disso, ocorre uma melhora na modelagem e os dados calculados ficaram mais próximos dos dados experimentais, sendo que o erro entre os dados experimentais e calculados cai em aproximadamente 2%. Com esses resultados sugere-se o uso dos novos grupos para estes sistemas.

No sistema estireno-co-metacrilato de metila e benzeno, o ajuste pelo método de Elbro-FV foi bom quando utilizados os grupos existentes na literatura. Já para o ajuste com o modelo de Zhong, os dados calculados ficaram razoáveis. O modelo representa a curva dos dados experimentais, mas não possui exatidão entre os valores. O interessante com este sistema é que não somente os valores calculados pelo modelo de Zhong pioram quando utilizados os grupos propostos, como também os resultados utilizando o modelo de Elbro-FV. Como os novos grupos para este sistema não foram capazes de ajudar no ajuste dos dados experimentais pelos modelos, não se recomenda que para esse copolímero se utilizem estes novos grupos.

Resumidamente pode-se dizer que, em geral, para os sistemas hexano + poli(acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(acrilonitrila-co-butadieno), hexano + poli(estireno-co-butadieno), hexano + poli(estireno-co-butadieno e benzeno + poli(estireno-co-metacrilato de metila), realizados a uma temperatura de 60 e 70°C, quando utilizando os grupos UNIAFC da literatura, o modelo de Elbro-FV foi muito bom na modelagem dos dados experimentais, sendo que sua variação global ficou em 3,48%. Já o modelo de

Zhong pode ser considerado apenas razoável para ajustar os dados dos sistemas estudados, e sua variação global é de 13,22%.

Quando utilizados os grupos propostos neste trabalho para os copolímeros, o modelo de Elbro-FV, como já foi dito, também apresentou melhor desempenho na modelagem, sendo que o desvio global é de 2,41%. Para o modelo de Zhong esse desvio é de 13,26%

De um modo geral, tanto para os polímeros como para os copolímeros, os novos grupos UNIFAC propostos neste trabalho mostram que são muito bons e podem ser utilizados para substituir os grupos existentes na literatura. Existe a desvantagem dos grupos propostos serem utilizados somente para os monômeros correspondentes, mas a vantagem é a necessidade de menor quantidade de dados no arquivo de entrada para os cálculos computacionais e que houve um menor erro no ajuste dos sistemas para os modelos.

O erro obtido é menor pelo fato de, havendo menos grupos, conseqüentemente o erro cumulativo nos diversos cálculos realizados pelo programa diminui. Observamos que em todos os sistemas estudados neste trabalho houve uma melhora no cálculo dos ajustes dos modelos computacionais quando utilizados os grupos propostos. Evidentemente, não foi em todos os casos que esta melhora pode ser considerada representativa, mas mesmo assim, isso pode ser evidenciado. Portanto, consideramos que essa nova proposta de grupos deve ser considerada, pois poderá contribuir muito em alguns casos. Além disso, mesmo quando não for possível obter um ganho representativo no ajuste com a mudança dos grupos, também não haverá uma perda com o uso de grupos que representem os monômeros dos polímeros e copolímeros.

## 6.2 – CONCLUSÃO

Os dados experimentais contribuem muito pelo fato de haver poucos sistemas desse tipo na literatura.

O benzeno se apresenta um melhor solvente para o poliestireno, principalmente quando a temperatura do sistema aumenta, porém o mesmo não ocorre com o hexano que mantém um o mesmo nível de absorção. A 30 °C, há necessidade de uma quantidade maior de hexano vaporizado para que haja a mesma absorção que para o benzeno.

O polimetacrilato de etila é um polímero que apresenta maior absorção de benzeno que o polimetacrilato de metila, principalmente a 40°C. Isso provavelmente se deve pelo fato do grupo etila contribuir para uma maior absorção de solvente. Além disso, para ambos os polímeros a absorção é melhorada com o aumento de temperatura.

Com o aumento da quantidade de acrilonitrila presente no copolímero há uma diminuição considerável nos valores de absorção do solvente. Para todos os outros copolímeros os dados experimentais foram ótimos.

Para o policloreto de vinila, o hexano tem uma pequena diferença de absorção em relação a água, mas pelo fato da água ser um produto atóxico seu uso seria recomendado neste caso. Com os dois solventes o aumento de temperatura ocasiona um incremento na absorção pelo polímero.

Pode-se afirmar que, para a temperatura e sistemas estudados, o modelo de Elbro-FV foi capaz de ajustar com melhor precisão. Os grupos funcionais propostos neste trabalho, de modo geral, também contribuíram com uma melhora no ajuste dos sistemas.

### 6.3 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pode-se observar que, devido ao número restrito de sistemas existentes na literatura, esse trabalho contribui com um bom número de dados. Mesmo assim, ainda há uma pequena quantidade de sistemas polímero + solvente na literatura. Por isso, mais sistemas devem ser investigados para que uma quantidade de dados razoáveis seja conhecida.

No caso dos sistemas copolímeros + solvente o número de sistemas existentes é ainda menor. Além de dados de equilíbrio, há uma carência muito grande de dados de solubilidade de sistemas com copolímeros. A importância fundamental desses dados de solubilidade seria para se poder previamente saber quais solventes seriam absorvidos pelos polímeros. Portanto, primeiramente dados de solubilidade devem ser obtidos para que depois mais dados de equilíbrio venham a ser retirados.

Novos dados devem ser obtidos para se confirmar a qualidade dos novos grupos propostos neste trabalho. Além disso, quanto maior a quantidade de dados, melhor ajuste para os parâmetros de interação dos grupos. Portanto, mais dados devem ser obtidos para se melhorar esses parâmetros.

Dados com sistemas contendo mais de um solvente devem ser analisados, pois no caso das soluções poliméricas é comum haver essa necessidade de combinação entre os solventes para haver solubilidade ou absorção, dependendo do caso.

Projetos que possuam sistemas com misturas de polímeros, blendas, mistura de copolímeros e biopolímeros devem ser incentivados pois não é muito fácil achar dados desses elementos na literatura. Além disso, equilíbrios diversos também são raros e somente com mais dados de equilíbrio sólido-líquido, líquido-líquido e líquido-vapor é que será possível desenvolver novas modificações nos modelos para se melhorar os ajustes computacionais para esses sistemas.

Modelos de equação de estado estão se mostrando muito bons para prever sistemas com polímeros. Já existem alguns artigos na literatura que demonstram isso. Inicialmente esses modelos eram utilizados em sistemas com fluidos supercríticos, mas é cada vez mais comum a sua utilização com dados de equilíbrio a baixas e médias pressões. Dados de correlação e ajuste com modelos de equação de estado devem ser mais estudados para que se possa confirmar sua precisão e potencialidade.

# CAPÍTULO 7

## CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abott, M.M, van Ness, H.C., “*Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions*”, New York, 1982.
- Abrams, D.S. e Prausnitz, J.M., “*Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*”, *AIChE J.*, 21 (1975), 116-128.
- Bondi, A., “*Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*”, Wiley, New York, 1968.
- Brandrup J., Immergut., E.H e McDowell W., “*Polymer handbook*”, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley, N.Y., 1975.
- Brusantim, A.M., “*Predicação de Solubilidade de Polímeros em Solventes*”, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 2000.
- Danner, R.P. e High, M.S., “*Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*”, DIPPR-AIChE, New York, 1993.
- Derr, E.L. e Deal, C.H., “*Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters*”, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 32 (1969), 44-51.
- Elbro, H.S., Fredenslund, A. e Rasmussen, P., “*A New Simple Equation for the Prediction of Solvent Activities in Polymer Solutions*”. *Macromolecules*, 23 (1990), 4707-4714.

- Elbro, H.S., Fredenslund, A. e Rasmussen, P., “*Group Contribution Estimation of activity Coefficients in Nonideal Solutions*”. Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991), 2576-2582.
- Flory, P.J., “*Principles of Polymer Chemistry*”, New York: Cornell University Press, 1953.
- Flory, P.J., “*Thermodynamics of Polymer Solutions*”, Discuss Faraday Soc., 49 (1970), 7&.
- Fredenslund, Aa., Jones, R.L. e Prausnitz, J.M., “*Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Solutions*”, AIChE J., 21 (1975), 1086-1099.
- Fredenslund, Aa., Gmehling, J. e Rasmussen, P., “*Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC*”, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- Fredenslund, Aa. e Rasmussen, P., “*From UNIFAC to SUPERFAC and Back*”, Fluid Phase Equil., 24, 1-2, (1985) 115-150.
- Fredenslund, Aa. e Rasmussen, P., “*Separations from Dilute-Solutions-Group-Contribution Methods*”, Fluid Phase Equil., 27 (1986) 347-372.
- Gauthier M. e Moller, M., “*Uniform Highly Branched Polymers By Anionic Grafting - Arborescent Graft Polymers*”, Macromolecules 24 (1991) 4548-4553.
- Gauthier, M., Moller, M. e Burchard, W., “*Structural Rigidity Control in Arborescent Graft Polymers*”, Macromol Symp 77 (1994), 43-49.
- Gmehling, J; Rasmussen, P. e Fredenslund, Aa., “*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2*”, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 21 (1982), 118-127.
- Gmehling, J. e Weidlich, U., “*Results of a Modified UNIFAC Method for Alkane-Alcohol Systems*”, Fluid Phase Equilibria, 27 (1986), 171-180.
- Gmehling, J., Tiegs, D. e Knipp, U., “*A Comparison of the Predictive Capability of Different Group Contribution Methods*”, Fluid Phase Equilibria, 54 (1990a), 147-165, correction, 59 (1990b), 337-338.

- Gmehling, J, Li, J. e Schiller, M. “*A modified UNIFAC model. 2 Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties*”. Ind. Eng. Chem. Res. v. 32 (1993), p. 178-193.
- Guggenheim, E., “*Mixtures*”, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- 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, 40 (1995), 784-791.
- Gupta, R.B. e Prausnitz, J.M., “*Vapor-Liquid Equilibria of Copolymer/Solvent Systems: Effect of Intramolecular Repulsion*”, Fluid Phase Equilibria, 117 (1996), 77-83.
- Hansen, H.K., Rasmussem, P. e Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J., “*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 5*”, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991), 2355-2358.
- Herskowitz, M. e Gottlieb, M., “*UNIFAC Group Contribution Method for Silicone Compounds*”, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 20 (1981), 407-409.
- Hino, T., Lambert, S.M., Soane, D.S. e Prausnitz, J.M., “*Lattice Thermodynamics for Binary Closed-Loop Equilibria – Ordinary and Polymer Systems*”, AiCHE J, 39 (5) (1993), 837-845.
- Honnell, K. G. e Hall, C.K., “*A New Equation of State for Athermal Chains*”, J. Chem Phys., 90 (1989), 1841-1855.
- Iwai, Y., Miyamoto, S., Nakano, K. e Arai, Y., “*Measurement and Prediction of Solubilities of Ethylbenzene Vapor in Styrene-Butadiene Rubbers*”, Journal Chem. Eng. Japan, 23 (4), 508-510, 1990.
- Iwai, Y., Ishidao, T., Miyamoto, S., Ikeda, H. e Arai, Y., “*Solubilities of Nonane Vapor in Styrene-Butadiene Copolymers at 100°C and 130°C*”, Fluid Phase Equilibria, 68 (1991), 197-205, Nov 30.
- Jayachandran, K.N., Chatterji, P.R. e Prausnitz, J.M., “*Vapor-Liquid Equilibria for Solutions of Brush Poly(methyl metacrylate) in Chloroform*”, Macromolecules, 31 (1998), 2375-2377.

- Kang, S., Huang, Y., Fu, J., Liu, H. e Hu, Y., “*Vapor-Liquid Equilibria of Several Copolymer + Solvent Systems*”, J. Chem. Eng. Data, 47 (2002), 788-791
- Kikic, I., Alessi, P., Rasmussen, P. e Fredenslund, Aa., “*On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models*”, Can. J. Chem. Eng., 58 (1980), 253-258.
- Kim, J., Joung, K.C., Yoo, K.P. e Bae, S.Y., “*Measurement and Correlation of Vapor Sorption Equilibria of Polymer Solutions*”, Fluid Phase Equilibria, 150-151 (1998), 679-686.
- Kim, J., Choi, E., Yoo, K.P. e Lee, C.S., “*Measurement of Activities of Solvents in Binary Polymer Solutions*”, Fluid Phase Equilibria, 161 (1999), 283-293.
- Kojima, K. e Tochigi, K., “*Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the Asog Method*”, Elsevier/Kodansha, Tokyo, 1979.
- Langmuir, I., “*The Distribution and Orientation of Molecules*”, 3<sup>rd</sup> Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1925.
- Larsen, B. L.; Rasmussen, P. e Fredenslund, Aa. “*A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing*”, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987), 2274-2286.
- Lieu, J.G., Liu, M. e Prausnitz, J.M., “*Vapor-Liquid Equilibria for Dendritic-Polymer Solutions*”, J. Chem Eng. Data, 44 (1989), 613-620.
- Lieu, J.G. e Prausnitz, J.M., “*Vapor-Liquid Equilibria for Binary Solutions of Polyisobutylene in C6 through C9 n-Alkanes*”, Polymer, 40 (1999), 5865-5871.
- Lieu, J.G., Prausnitz, J.M. e Gautier, M., “*Vapor-Liquid Equilibria for Binary Solutions of Arborescent and Linear Polystyrenes*”, Polymer, 41 (2000), 219-224.
- Lusting, R., “*Geometry of Four Hard Fused Spheres in an Arbitrary Spatial Configuration*”, Mol. Phys., 59 (1986), 195-297.
- Macedo, E.A., Weidlich, U., Gmehling, J. e Rasmussen, P., “*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 3*”, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 22 (1983), 676-678.

- Mio, C., Jayachandran, K.N. e Prausnitz, J.M., “*Vapor-Liquid Equilibria for Binary Solutions of Some Comb Polymers based on Poly(styrene-co-maleic anhydride) in Acetone, Methanol and Cyclohexane*”, *Fluid Phase Equilibria*, 141 (1997), 165-178.
- Mio, C. e Prausnitz, J.M., “*Solvent Activities in Solutions of Star and Linear Poly(ethylene oxide) and Polystyrene*”, *Polymer*, 39 (1998), 6401-6405.
- Molyneux P., “*Water-Soluble Synthetic Polymers : Properties and Behavior*”, Boca Raton, 1990.
- Nelder, J.A. e Mead, R., “*A Simplex-Method for Function Minimization*”, *Comput. J.*, 7 (4), 308-313 (1965).
- Niesen, V.G. e Yesavage, V.F., “*Application of a Maximum-Likelihood Method Using Implicit Constraints to Determine Equation of State Parameters from Binary Phase-Behavior Data*”, *Fluid Phase Equilibria* 50 (3), 30 (1989), 249-266.
- Oishi, T. e Prausnitz, J.M., “*Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions using a Group Contribution Method*”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17 (1978), 333-339.
- Panayiotou, C.P. e Vera, J.H., “*Thermodynamics of Polymer-Polymer-Solvent and Block Copolymer-Solvent Systems*”, *Polymer Journal*, 16 (1984), 89.
- Patterson, D., “*Free Volume and Polymer Solubility. A Qualitative View*”, *Macromolecules*, 2: 6 (1969), 672 &.
- Patterson, D. e Delmas, G., “*Corresponding States Theories and Liquid Models*”, *Discuss Faraday Soc.*, 49 (1970), 98 &.
- Prigogine, I., “*The Molecular Theory of Solutions*”, Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1957.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. e Azevedo, E.G., “*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*”, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1986.

- Rackett, H., “*Equation of State for Saturated Liquids*”, J. Chem. Eng. Data, 15 (1970), 514-517.
- Renon, H. e Prausnitz, J.M., “*Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*”, AIChE J., 14 (1968), 135-144.
- Rodgers, P.A., “*Pressure-Volume-Temperature Relationships for Polymeric Liquid: Review of equations of State and their Characteristic Parameters for 56 Polymers*”, J. Appl. Pol. Sci, 48 (1993), 1061-1080.
- Rogošić, M., Gusić, I., Pintarić, B. e Mencer, H. J., “*The Ellipsoidal Model of the Solubility Volume*”, J. Molecular Liquids, 108/1-3 (2003), 135-150.
- Santos, G. R., “*Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos*”, Dissertação de Mestrado, DPQ/FEQ/UNICAMP, Campinas, 1999.
- Santos, G. R., “*UNIFAC-Campinas: Um Novo Modelo para a Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido*”, Tese de Doutorado, DPQ/FEQ/UNICAMP, Campinas, 2005.
- Skjold-Jorgensen, S., Rasmussen, P., e Fredenslund, Aa., “*On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models*”, Chem. Eng. Sci., 35 (1980), 2389-2403.
- Skjold-Jorgensen, S., Rasmussen, P.; e Fredenslund, Aa., “*On The Concentration Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models*”, Chem. Eng. Sci, 37 (1982), 99-111.
- Skjold-Jorgensen, S., “*Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group Contribution Equation of State*”, Fluid Phase Equilibria, 16 (1984), 317-351.
- Skjold-Jorgensen, S., “*Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations Over Wide Ranges of Temperature and Pressure up to 30 Mpa*”, Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988), 110-118.
- Smith, J.M. e Ness, H.C., “*Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*”, 5º ed., Rio de Janeiro: LTC, 2000.

- Song, Y., Lambert, S.M. e Prausnitz, J.M., “*Fluid-Phase Equilibria for Polymer-Solvent Systems from a Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State Based on the Integral Theory of Fluids*”, Annual AIChE Meeting, St. Louis, MO, Nov 1993.
- Song, Y., Lambert, S.M. e Prausnitz, J.M., “*Equation of State for Mixtures of Hard-Sphere Chain Including Copolymers*”, *Macromolecules*, 27 (1994a), 441-448.
- Song, Y., Lambert, S.M. e Prausnitz, J.M., “*A Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State for Normal Fluids and Polymers*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994b), 1047-1057.
- Song, Y., Lambert, S.M. e Prausnitz, J.M., “*Liquid-Liquid Phase Diagrams for Binary Polymer Solutions from a Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State*”, *Chem. Eng. Sci.*, 49 (1994c), 2765-2775.
- Song, Y., Hino, T., Lambert, S.M. e Prausnitz, J.M., “*Liquid-Liquid Equilibria for Polymer Solutions and Blends, Including Copolymers*”, *Fluid Phase Equilibria*, 117 (1996), 69-76.
- Spencer, C.F. e Danner, R.P., “*Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density*”, *J. Chem. Eng. Data*, 18 (1972), 236-241.
- Stragevitch, L. e D’Ávila, S.G., “*Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Phase Equilibrium Data*”, *Braz. J. Chem. Eng.*, 14, 41-52, 1997a.
- Stragevitch, L. e D’Ávila, S.G., “*Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos*”, Tese de Doutorado, DPQ/FEQ/UNICAMP, Campinas, 1997b.
- Striolo, A. e Prausnitz, J.M., “*Vapor-Liquid Equilibria for Some Concentrated Aqueous Polymer Solutions*”, *Polymer*, 41 (2000), 1109-1117.
- Tanbonliong, J.O. e Prausnitz, J.M., “*Vapour-Liquid Equilibria for Some Binary and Ternary Polymer Solutions*”, *Polymer*, 38 (1997), 5775-5783.

- Tiegs, D, Gmehling, J., Rasmussen, P., e Fredenslund, Aa., “*Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 4*”, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 159-161.
- Tochigi, K., Kojima, K. e Fredenslund, Aa., “*Prediction of Vapor-Liquid-Liquid Equilibria Using the UNIFAC, Modified UNIFAC, and GC-EOS Models*”, Fluid Phase Equil., 25 (2) 231-235, 1986.
- van Krevelen, D.W., “*Properties of Polymers: their Correlation with Chemical Structure, their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*”, Elsevier, Amsterdam (1990).
- Weidlich, U. e Gmehling, J. “*A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$* ”, Ind. Eng. Chem. Res. v 26, p 1372-1381, 1987.
- Wilson, G.M. e Deal, C.H., “*Activity Coefficients and Molecular Structure - Activity Coefficients in Changing Environments - Solutions of Groups*”, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1, (1) 20-23, 1962.
- Wilson, G.M., “*Vapor-Liquid Equilibria. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*”, J. Am. Chem. Soc., 86 127-130, 1964.
- Wohlfarth, C., “*Vapour-Liquid Equilibria of Concentrated Poly(styrene-co-butadiene) and Poly(styrene-co-acrylonitrile) Solutions*”, Macromol. Chem. Phys., 198 (9), 2689-2714, 1997
- Wu, H.S. e Sandler, S.I. “*Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and the basis for group identifications*”, Ind. Eng. Chem. Res. v 30, p 881-889, 1991.
- Yoo, KP, Kim, J., Kim, H., You, S.S. e Lee, C.S., “*Quasilattice Equation of State for Phase Equilibria of Polymer Solutions*”, J Chem Eng Jpn 29 (1996), 439-448.
- You, S.S., Yoo, K.P. e Lee, C.S., “*An Approximate Nonrandom Lattice Theory of Fluids - General Derivation and Application to Pure Fluids*”, Fluid Phase Equilibria 93 (1994) 193-213.

Zarkarian, J.A., Anderson, F.E., Boyd, J.A. e Prausnitz, J.M., “*UNIFAC Parameters from Gas-Liquid Chromatographic Data*”, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 18 (1979), 657-661.

Zhong, C., Sato, Y., Masuoka, H. e Chen, X, “*Improvement of Predictive Accuracy of the UNIFAC Model for Vapor-Liquid of Polymer Solutions*”, Fluid Phase Equilibria, 123 (1996), 97-106.

# APÊNDICES

---

## APÊNDICE 1

### DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE NESTE TRABALHO COMPARADOS COM OS FORNECIDOS POR GUPTA E PRAUSNITZ (1995)

Tabela 14: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema acetona + poli(5% estireno-co-butadieno) a 50°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
13,7	0,003	0,004	33,33
26,5	0,023	0,023	0,00
36,3	0,040	0,043	7,50
41,5	0,056	0,052	7,14
45,3	0,067	0,066	1,49
46,5	0,072	0,070	2,78
47,2	0,067	0,069	2,99
47,3	0,066	0,063	4,55
51,1	0,078	0,078	0,00
52,3	0,079	0,083	5,06
53,3	0,080	0,081	1,25
55,2	0,091	0,088	3,30
59,6	0,115	0,115	0,00
59,7	0,110	0,113	2,73
61,3	0,120	0,125	4,17
Desvio Global %			5,09

Tabela 15: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) a 50°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
26,5	0,024	0,022	8,33
36,3	0,049	0,050	2,04
41,5	0,061	0,061	0,00
45,3	0,071	0,073	2,82
46,5	0,075	0,076	1,33
51,1	0,085	0,087	2,35
52,3	0,088	0,091	3,41
53,3	0,091	0,091	0,00
55,2	0,100	0,105	5,00
59,6	0,125	0,120	4,00
59,7	0,120	0,115	4,17
61,3	0,130	0,131	0,77
Desvio Global %			2,85

Tabela 16: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema acetona + poli(23% estireno-co-butadieno) a 60°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
12,7	0,009	0,007	22,22
26,4	0,021	0,022	4,76
40,7	0,037	0,037	0,00
54,8	0,062	0,059	4,84
68,5	0,092	0,091	1,09
81,3	0,128	0,128	0,00
84,8	0,147	0,150	2,04
91,5	0,183	0,178	2,73
97,9	0,231	0,235	1,73
Desvio Global %			4,38

Tabela 17: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
12,9	0,025	0,026	4,00
25,6	0,044	0,044	0,00
38,8	0,082	0,085	3,66
44,5	0,104	0,109	4,81
50,8	0,134	0,134	0,00
57,5	0,170	0,165	2,94
63,7	0,236	0,228	3,39
64,9	0,251	0,247	1,59
Desvio Global %			2,55

Tabela 18: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
12,4	0,002	0,003	50,00
25,1	0,017	0,018	5,88
36,0	0,026	0,026	0,00
43,3	0,037	0,038	2,70
Desvio Global %			14,65

Tabela 19: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
12,9	0,018	0,017	5,56
25,6	0,020	0,021	5,00
38,8	0,029	0,027	6,90
44,5	0,033	0,031	6,06
50,8	0,041	0,044	7,32
57,5	0,044	0,047	6,82
63,7	0,062	0,060	3,23
64,9	0,062	0,063	1,61
Desvio Global %			5,31

Tabela 20: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) a 70°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
13,9	0,014	0,013	7,14
27,3	0,043	0,045	4,65
38,5	0,063	0,060	4,76
48,8	0,110	0,107	2,73
61,5	0,162	0,162	0,00
75,2	0,262	0,255	2,67
Desvio Global %			3,66

Tabela 21: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) a 70°C e os dados experimentais fornecidos para o mesmo sistema por Gupta e Prausnitz (1995).

P/kPa	w1 (Gupta e Prausnitz)	w1 (Este Trabalho)	Desvio %
13,9	0,016	0,015	6,25
27,3	0,038	0,036	5,26
38,5	0,063	0,062	1,59
48,8	0,103	0,098	4,85
61,5	0,155	0,155	0,00
75,2	0,249	0,243	2,41
Desvio Global %			3,39

## APÊNDICE 2

### CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DOS SOLVENTES

De acordo com o que já foi apresentado sobre o método experimental, a pressão do sistema não pode ultrapassar 90% da pressão de vapor do solvente presente no sistema, pois se isso ocorrer pode haver condensação de solvente dentro da câmara onde está a amostra de polímero ou copolímero e, ocasionar uma medição incorreta da quantidade de solvente absorvido pela amostra.

Para o cálculo dessa pressão de vapor foi utilizada a base de dados DIPPR. A fórmula para o cálculo é dada por:

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E$$

onde: Pressão de saturação é dada em pascal e a temperatura é dada em kelvin

A seguir são mostradas nas Tabelas 22 e 23, as constantes do solvente que deve ser aplicada na fórmula acima, e a pressão de vapor dos solventes utilizados nesse trabalho apresentados em Pascal, respectivamente.

Apêndices

Tabela 22 – Constantes dos Solventes

<b>Solventes</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>Benzeno</b>	83,107	-6486,2	-9,2194	0,0000069844	2
<b>n-Hexano</b>	104,65	-6995,5	-12,702	0,000012381	2
<b>Água</b>	73,649	-7258,2	-7,3073	0,0000041653	2

Tabela 23 – Pressão de Vapor dos Solventes em Pa

<b>Solvente</b>	<b>Pressão de Vapor à 30°C</b>	<b>Pressão de Vapor à 40°C</b>	<b>Pressão de Vapor à 60°C</b>	<b>Pressão de Vapor à 70°C</b>
<b>n-Hexano</b>	2,5076 10 <sup>4</sup>	3,7445 10 <sup>4</sup>	7,6524 10 <sup>4</sup>	10,5382 10 <sup>4</sup>
<b>Benzeno</b>	1,5853 10 <sup>4</sup>	2,4299 10 <sup>4</sup>	————	7,3356 10 <sup>4</sup>
<b>Água</b>	4247,92	7386,35	————	————

## APÊNDICE 3

### PARÂMETROS DE GRUPO R E Q UTILIZADOS DA LITERATURA PARA CÁLCULO DOS MODELOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO.

Tabela 24 – Parâmetros de grupo R e Q para os polímeros.

<b>Polímero</b>	<b>Grupos</b>	<b>V<sub>w</sub></b>	<b>A<sub>w</sub> (10<sup>9</sup>)</b>	<b>R</b>	<b>Q</b>
<b>Poliestireno</b>	ACCH	13,8047	0,9423	0,9100	0,3769
	CH2	9,5950	1,7703	0,6325	0,7081
<b>Polimetacrilato de metila</b>	CH2	9,5950	1,7703	0,6325	0,7081
	CH3	9,5950	2,6520	0,6325	1,0608
	CH3COO	19,2659	4,0715	1,2700	1,6286
	C	9,5950	0	0,6325	0,000
<b>Polimetacrilato de etila</b>	CH2	9,5950	1,7703	0,6325	0,7081
	CH3	9,5950	2,6520	0,6325	1,0608
	CH3COO	19,2659	4,0715	1,2700	1,6286
	C	9,5950	0	0,6325	0
	CH2COO	19,2659	3,5570	1,2700	1,4228
<b>Policloreto de vinila</b>	CH2	9,5950	1,7703	0,6325	0,7081
	CHCl	15,0471	2,5318	0,9919	1,0127

Gmehling *et al.*(1993)

Tabela 25 – Parâmetros de grupo R e Q para os copolímeros.

<b>Copolímero</b>	<b>Grupos</b>	<b>V<sub>w</sub></b>	<b>A<sub>w</sub> (10<sup>9</sup>)</b>	<b>R</b>	<b>Q</b>
<b>Poli(acrilonitrila-co-butadieno)</b>	CH <sub>2</sub>	9,5950	1,7703	0,6325	0,7081
	CHCN	23,6273	2,0348	1,5575	0,8139
	CH=CH	19,4661	3,1223	1,2832	1,2489
<b>Poli(estireno-co-butadieno)</b>	ACCH	13,8047	0,9423	0,9100	0,3769
	CH <sub>2</sub>	9,5950	1,7703	0,6325	0,7081
	CH=CH	19,4661	3,1223	1,2832	1,2489
<b>Poli(estireno-co-metacrilato de metila)</b>	ACCH	13,8047	0,9423	0,9100	0,3769
	CH <sub>2</sub>	9,5950	1,7703	0,6325	0,7081
	CH <sub>3</sub>	9,5950	2,6520	0,6325	1,0608
	CH <sub>3</sub> COO	19,2659	4,0715	1,2700	1,6286
	C	9,5950	0	0,6325	0

Gmehling *et al.*(1993)

---

## APÊNDICE 4

### DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS PARA POLÍMEROS E OS DADOS CALCULADOS PARA OS MODELOS ELBRO-FV E ZHONG COM PARÂMETROS R E Q JÁ EXISTENTES NA LITERATURA.

Tabela 26: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + poliestireno a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
1,1	0,020	0,021	5,0	0,021	5,00
1,7	0,027	0,028	3,70	0,028	3,70
2,1	0,031	0,032	3,23	0,032	3,23
3,7	0,040	0,041	2,50	0,042	5,00
4,0	0,042	0,043	2,38	0,044	4,76
5,3	0,050	0,051	2,00	0,053	5,66
5,7	0,051	0,052	1,96	0,053	3,92
6,3	0,055	0,057	3,64	0,057	3,64
7,1	0,060	0,061	1,67	0,063	5,00
8,2	0,073	0,075	2,74	0,076	4,11
8,6	0,079	0,082	3,80	0,082	3,80
9,1	0,081	0,083	2,47	0,086	6,17
9,6	0,085	0,087	2,35	0,088	3,53
10,8	0,093	0,097	4,30	0,098	5,38
11,5	0,096	0,098	2,08	0,100	4,17
12,9	0,104	0,107	2,88	0,110	5,77
14,2	0,111	0,113	1,80	0,115	3,60

## Apêndices

---

Tabela 27: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + poliestireno a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
11,6	0,050	0,051	2,00	0,054	8,00
12,9	0,063	0,065	3,17	0,068	7,94
14,7	0,084	0,088	4,76	0,091	8,33
15,3	0,100	0,105	5,00	0,110	10,00
18,7	0,137	0,144	5,11	0,148	8,03
20,1	0,154	0,161	4,55	0,168	9,09
21,3	0,183	0,190	3,83	0,196	7,10

Tabela 28: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poliestireno a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	W1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
11,8	0,010	0,011	10,00	0,012	20,00
13,3	0,021	0,022	4,76	0,024	14,29
14,9	0,043	0,045	4,65	0,049	13,95
16,5	0,061	0,064	4,92	0,069	13,11
19,7	0,094	0,098	4,26	0,108	14,89
20,3	0,103	0,108	4,85	0,119	15,53
21,6	0,112	0,118	5,36	0,128	14,29
22,1	0,120	0,125	4,17	0,137	14,17

Tabela 29: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poliestireno a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	W1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
20,1	0,030	0,032	6,67	0,035	16,67
21,4	0,042	0,044	4,76	0,048	14,29
23,2	0,057	0,060	5,26	0,066	15,79
27,4	0,073	0,077	5,48	0,084	15,07
28,3	0,085	0,089	4,71	0,097	14,12
30,1	0,101	0,107	5,94	0,117	15,84
31,8	0,132	0,138	4,55	0,152	15,15

Tabela 30: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
7,3	0,023	0,025	8,70	0,027	17,39
7,6	0,027	0,029	7,41	0,032	18,52
8,8	0,032	0,035	9,38	0,038	18,75
10,1	0,041	0,044	7,32	0,048	17,07
10,8	0,045	0,049	8,89	0,053	17,78
11,2	0,046	0,049	6,52	0,055	19,57
11,6	0,049	0,053	8,16	0,058	18,37
12,9	0,057	0,062	8,77	0,067	17,54
13,6	0,060	0,065	8,33	0,071	18,33
14,1	0,063	0,068	7,94	0,074	17,46

Tabela 31: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,9	0,020	0,021	5,00	0,024	20,00
15,4	0,031	0,033	6,45	0,037	19,35
17,3	0,037	0,040	8,11	0,043	16,22
18,1	0,043	0,047	9,30	0,050	16,28
20,5	0,061	0,066	8,20	0,073	19,67
21,3	0,070	0,076	8,57	0,083	18,57

Tabela 32: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
3,0	0,010	0,011	10,00	0,012	20,00
6,0	0,025	0,027	8,00	0,030	20,00
7,3	0,030	0,032	6,67	0,036	20,00
8,9	0,039	0,042	7,69	0,047	20,51
10,5	0,053	0,057	7,55	0,063	18,87
11,2	0,069	0,073	5,80	0,083	20,29
12,3	0,074	0,079	6,76	0,088	18,92
13,6	0,080	0,086	7,50	0,096	20,00

Tabela 33: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
9,1	0,015	0,016	6,67	0,018	20,00
10,3	0,023	0,024	4,35	0,028	21,74
12,5	0,045	0,048	6,67	0,054	20,00
12,9	0,049	0,052	6,12	0,059	20,41
13,2	0,063	0,068	7,94	0,077	22,22
14,2	0,071	0,076	7,04	0,087	22,54
16,6	0,082	0,088	7,32	0,100	21,95
17,4	0,091	0,098	7,69	0,110	20,88
18,3	0,123	0,132	7,32	0,147	19,51

Tabela 34: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + policloreto de vinila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
18,0	0,008	0,009	12,50	0,010	25,00
18,5	0,012	0,014	16,67	0,015	25,00
19,1	0,019	0,022	15,79	0,023	21,05
19,6	0,025	0,029	16,00	0,030	20,00
20,3	0,029	0,033	13,79	0,035	20,69
20,8	0,033	0,038	15,15	0,040	21,21
21,2	0,045	0,052	15,56	0,055	22,22
21,7	0,052	0,060	15,38	0,063	21,15
22,1	0,057	0,066	15,79	0,069	21,05
22,5	0,060	0,069	15,00	0,072	20,00

Tabela 35: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + policloreto de vinila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
20,7	0,003	0,0035	16,67	0,0037	23,33
21,6	0,005	0,0058	16,00	0,0062	24,00
22,4	0,009	0,0104	15,56	0,0112	24,44
25,1	0,013	0,0154	18,46	0,0156	20,00
27,2	0,021	0,0243	15,71	0,0256	21,90
29,4	0,035	0,0403	15,14	0,0439	25,43
30,9	0,039	0,0445	14,10	0,0483	23,85
32,3	0,042	0,0486	15,71	0,0524	24,76
35,1	0,058	0,0670	15,52	0,0715	23,28
36,3	0,067	0,0769	14,78	0,0822	22,69

Tabela 36: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema água + policloreto de vinila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
1,7	0,001	0,0011	10,00	0,0012	20,00
2,1	0,003	0,0034	13,33	0,0038	26,67
2,2	0,007	0,0081	15,71	0,0086	22,86
2,5	0,010	0,0111	11,00	0,0120	20,00
2,6	0,012	0,0135	12,50	0,0145	20,83
2,8	0,016	0,0182	13,75	0,0199	24,38
3,1	0,023	0,0265	15,22	0,0285	23,91
3,5	0,027	0,0299	10,74	0,0330	22,22
3,7	0,032	0,0357	11,56	0,0390	21,88
3,8	0,040	0,0444	11,00	0,0498	24,50

Tabela 37: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema água + policloreto de vinila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
2,5	0,001	0,0011	10,00	0,0012	20,00
2,7	0,002	0,0022	10,00	0,0024	20,00
2,8	0,004	0,0044	10,00	0,0049	22,50
3,0	0,008	0,0089	11,25	0,0097	21,25
3,6	0,015	0,0169	12,67	0,0183	22,00
4,1	0,027	0,0309	14,44	0,0325	20,37
4,5	0,031	0,0353	13,87	0,0370	19,35
5,3	0,045	0,0505	12,22	0,0543	20,67
6,0	0,053	0,0584	10,19	0,0638	20,38
6,2	0,055	0,0609	10,73	0,0670	21,82

---

## APÊNDICE 5

### DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS PARA POLÍMEROS E OS DADOS CALCULADOS PARA OS MODELOS ELBRO-FV E ZHONG COM NOVOS PARÂMETROS R E Q.

Tabela 38: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + poliestireno a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
1,1	0,020	0,021	5,00	0,021	5,00
1,7	0,027	0,027	0	0,029	7,41
2,1	0,031	0,032	3,23	0,032	3,23
3,7	0,040	0,041	2,50	0,041	2,50
4,0	0,042	0,043	2,38	0,044	4,76
5,3	0,050	0,051	2,00	0,052	4,00
5,7	0,051	0,052	1,96	0,054	5,88
6,3	0,055	0,056	1,82	0,058	5,45
7,1	0,060	0,061	1,67	0,063	5,00
8,2	0,073	0,075	2,74	0,076	4,11
8,6	0,079	0,081	2,53	0,081	2,53
9,1	0,081	0,083	2,47	0,084	3,70
9,6	0,085	0,087	2,35	0,087	2,35
10,8	0,093	0,095	2,15	0,097	4,30
11,5	0,096	0,098	2,08	0,101	5,21
12,9	0,104	0,106	1,92	0,108	3,85
14,2	0,111	0,113	1,80	0,114	2,70

## Apêndices

Tabela 39: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + poliestireno a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
11,6	0,050	0,050	0	0,052	4,00
12,9	0,063	0,064	1,59	0,066	4,76
14,7	0,084	0,086	2,38	0,090	7,14
15,3	0,100	0,104	4,00	0,111	11,00
18,7	0,137	0,141	2,92	0,145	5,84
20,1	0,154	0,158	2,60	0,163	5,84
21,3	0,183	0,187	2,19	0,192	4,92

Tabela 40: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poliestireno a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
11,8	0,010	0,011	10,00	0,011	10,00
13,3	0,021	0,022	4,76	0,023	9,52
14,9	0,043	0,046	6,98	0,050	16,28
16,5	0,061	0,063	3,28	0,068	11,48
19,7	0,094	0,097	3,19	0,108	14,89
20,3	0,103	0,108	4,85	0,117	13,59
21,6	0,112	0,116	3,57	0,127	13,39
22,1	0,120	0,125	4,17	0,137	14,17

Tabela 41: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poliestireno a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
20,1	0,030	0,031	3,33	0,034	13,33
21,4	0,042	0,043	2,38	0,049	16,67
23,2	0,057	0,058	1,75	0,064	12,28
27,4	0,073	0,076	4,11	0,083	13,70
28,3	0,085	0,089	4,71	0,096	12,94
30,1	0,101	0,106	4,95	0,117	15,84
31,8	0,132	0,135	2,27	0,151	14,39

Tabela 42: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
7,3	0,023	0,024	4,35	0,026	13,04
7,6	0,027	0,028	3,70	0,031	14,81
8,8	0,032	0,033	3,13	0,036	12,50
10,1	0,041	0,043	4,88	0,045	9,76
10,8	0,045	0,047	4,44	0,053	17,78
11,2	0,046	0,049	6,52	0,052	13,04
11,6	0,049	0,052	6,12	0,057	16,33
12,9	0,057	0,062	8,77	0,065	14,04
13,6	0,060	0,063	5,00	0,070	16,67
14,1	0,063	0,065	3,17	0,072	14,29

Tabela 43: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de metila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,9	0,020	0,020	0	0,023	15,00
15,4	0,031	0,032	3,23	0,037	19,35
17,3	0,037	0,039	5,41	0,044	18,92
18,1	0,043	0,045	4,65	0,049	13,95
20,5	0,061	0,065	6,56	0,073	19,67
21,3	0,070	0,074	5,71	0,081	15,71

Tabela 44: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
3,0	0,010	0,011	10,00	0,012	20,00
6,0	0,025	0,026	4,00	0,028	12,00
7,3	0,030	0,030	0	0,035	16,67
8,9	0,039	0,041	5,13	0,045	15,38
10,5	0,053	0,055	3,77	0,064	20,75
11,2	0,069	0,071	2,90	0,083	20,29
12,3	0,074	0,078	5,41	0,087	17,57
13,6	0,080	0,084	5,00	0,094	17,50

## Apêndices

Tabela 45: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + polimetacrilato de etila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
9,1	0,015	0,016	6,67	0,017	13,33
10,3	0,023	0,024	4,35	0,026	13,04
12,5	0,045	0,047	4,44	0,054	20,00
12,9	0,049	0,051	4,08	0,059	20,41
13,2	0,063	0,066	4,76	0,076	20,63
14,2	0,071	0,073	2,82	0,085	19,72
16,6	0,082	0,087	6,10	0,098	19,51
17,4	0,091	0,099	8,79	0,106	16,48
18,3	0,123	0,131	6,50	0,139	13,01

Tabela 46: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + policloreto de vinila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
18,0	0,008	0,009	12,50	0,010	25,00
18,5	0,012	0,014	16,67	0,014	16,67
19,1	0,019	0,023	21,05	0,024	26,32
19,6	0,025	0,028	12,00	0,030	20,00
20,3	0,029	0,033	13,79	0,034	17,24
20,8	0,033	0,038	15,15	0,038	15,15
21,2	0,045	0,052	15,56	0,054	20,00
21,7	0,052	0,060	15,38	0,063	21,15
22,1	0,057	0,065	14,04	0,069	21,05
22,5	0,060	0,069	15,00	0,072	20,00

Tabela 47: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + policloreto de vinila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
20,7	0,003	0,0034	13,33	0,0035	16,67
21,6	0,005	0,0057	14,00	0,0061	22,00
22,4	0,009	0,0104	15,56	0,0111	23,33
25,1	0,013	0,0152	16,92	0,0155	19,23
27,2	0,021	0,0243	15,71	0,0256	21,90
29,4	0,035	0,0403	15,14	0,0438	25,14
30,9	0,039	0,0445	14,10	0,0483	23,85
32,3	0,042	0,0486	15,71	0,0523	24,52
35,1	0,058	0,0670	15,52	0,0715	23,28
36,3	0,067	0,0768	14,63	0,0822	22,69

Tabela 48: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema água + policloreto de vinila a 30°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
1,7	0,001	0,0010	0	0,0012	20,00
2,1	0,003	0,0034	13,33	0,0037	23,33
2,2	0,007	0,0080	14,29	0,0085	21,43
2,5	0,010	0,0111	11,00	0,0121	21,00
2,6	0,012	0,0135	12,50	0,0145	20,83
2,8	0,016	0,0181	13,13	0,0198	23,75
3,1	0,023	0,0263	14,35	0,0284	23,48
3,5	0,027	0,0300	11,11	0,0330	22,22
3,7	0,032	0,0357	11,56	0,0390	21,88
3,8	0,040	0,0444	11,00	0,0497	24,25

Tabela 49: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema água + policloreto de vinila a 40°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
2,5	0,001	0,0011	10,00	0,0012	20,00
2,7	0,002	0,0023	15,00	0,0023	15,00
2,8	0,004	0,0043	7,50	0,0048	20,00
3,0	0,008	0,0088	10,00	0,0096	20,00
3,6	0,015	0,0169	12,67	0,0182	21,33
4,1	0,027	0,0307	13,70	0,0325	20,37
4,5	0,031	0,0352	13,55	0,0371	19,68
5,3	0,045	0,0505	12,22	0,0544	20,89
6,0	0,053	0,0585	10,38	0,0638	20,38
6,2	0,055	0,0607	10,36	0,0670	21,82

---

## APÊNDICE 6

### DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS PARA COPOLÍMEROS E OS DADOS CALCULADOS PARA OS MODELOS ELBRO-FV E ZHONG COM PARÂMETROS R E Q JÁ EXISTENTES NA LITERATURA.

Tabela 50: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,9	0,026	0,028	7,69	0,029	11,54
25,6	0,044	0,046	4,55	0,048	9,09
38,8	0,085	0,088	3,53	0,094	10,59
44,5	0,109	0,112	2,75	0,119	9,17
50,8	0,134	0,140	4,48	0,146	8,96
57,5	0,165	0,170	3,03	0,181	9,70
63,7	0,228	0,233	2,19	0,251	10,09
64,9	0,247	0,252	2,02	0,272	10,12

Tabela 51: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,4	0,003	0,003	0,00	0,004	33,33
25,1	0,018	0,019	5,56	0,020	11,11
36,0	0,026	0,027	3,85	0,029	11,54
43,3	0,038	0,039	2,63	0,042	10,53

## Apêndices

Tabela 52: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,9	0,017	0,018	5,88	0,020	17,65
25,6	0,021	0,022	4,76	0,023	9,52
38,8	0,029	0,030	3,45	0,032	10,34
44,5	0,031	0,032	3,23	0,035	12,90
50,8	0,044	0,045	2,27	0,048	9,09
57,5	0,044	0,045	2,27	0,048	9,09
63,7	0,060	0,061	1,67	0,066	10,00
64,9	0,063	0,064	1,59	0,069	9,52

Tabela 53: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) a 70°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
13,9	0,013	0,014	7,69	0,016	23,08
27,3	0,045	0,047	4,44	0,051	13,33
38,5	0,060	0,062	3,33	0,069	15,00
48,8	0,107	0,110	2,80	0,121	13,08
61,5	0,162	0,166	2,47	0,186	14,81
75,2	0,255	0,260	1,96	0,293	14,90

Tabela 54: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) a 70°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
13,9	0,015	0,016	6,67	0,018	20,00
27,3	0,036	0,037	2,78	0,040	11,11
38,5	0,062	0,064	3,23	0,071	14,52
48,8	0,098	0,101	3,06	0,112	14,29
61,5	0,155	0,159	2,58	0,176	13,55
75,2	0,243	0,248	2,06	0,276	13,58

Tabela 55: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila) a 70°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
40,1	0,179	0,188	5,03	0,201	12,29
46,3	0,231	0,240	3,90	0,261	12,99
52,4	0,287	0,301	4,88	0,323	12,54
56,9	0,347	0,365	5,19	0,392	12,97
59,3	0,380	0,398	4,74	0,429	12,89
61,9	0,417	0,441	5,76	0,533	27,82
65,2	0,481	0,502	4,37	0,541	12,47

## Apêndice 7

### DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS PARA COPOLÍMEROS E OS DADOS CALCULADOS PARA OS MODELOS ELBRO-FV E ZHONG COM NOVOS PARÂMETROS R E Q.

Tabela 56: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(21% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,9	0,026	0,027	3,85	0,029	11,54
25,6	0,044	0,045	2,27	0,050	13,64
38,8	0,085	0,086	1,18	0,095	11,76
44,5	0,109	0,112	2,75	0,122	11,93
50,8	0,134	0,137	2,24	0,147	9,70
57,5	0,165	0,170	3,03	0,182	10,30
63,7	0,228	0,232	1,75	0,250	9,65
64,9	0,247	0,252	2,02	0,273	10,53

Tabela 57: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(33% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,4	0,003	0,003	0,00	0,003	0
25,1	0,018	0,019	5,56	0,021	16,67
36,0	0,026	0,026	0,00	0,029	11,54
43,3	0,038	0,039	2,63	0,043	13,16

## Apêndices

Tabela 58: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(51% acrilonitrila-co-butadieno) a 60°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	Desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
12,9	0,017	0,018	5,88	0,020	17,38
25,6	0,021	0,021	0,00	0,025	19,05
38,8	0,029	0,030	3,45	0,035	20,69
44,5	0,031	0,032	3,23	0,036	16,13
50,8	0,044	0,044	0,00	0,049	11,36
57,5	0,044	0,045	2,27	0,050	13,64
63,7	0,060	0,061	1,67	0,065	8,33
64,9	0,063	0,065	3,17	0,071	12,70

Tabela 59: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(23% estireno-co-butadieno) a 70°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
13,9	0,013	0,013	0,00	0,014	7,69
27,3	0,045	0,046	2,22	0,052	15,56
38,5	0,060	0,062	3,33	0,069	15,00
48,8	0,107	0,109	1,87	0,120	12,15
61,5	0,162	0,164	1,23	0,185	14,20
75,2	0,255	0,261	1,96	0,294	15,29

Tabela 60: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema hexano + poli(45% estireno-co-butadieno) a 70°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	w1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
13,9	0,015	0,015	0,00	0,018	20,00
27,3	0,036	0,037	2,78	0,041	13,89
38,5	0,062	0,063	1,61	0,071	14,52
48,8	0,098	0,100	2,04	0,111	13,27
61,5	0,155	0,160	3,23	0,176	13,55
75,2	0,243	0,247	1,65	0,277	13,99

## Apêndices

---

Tabela 61: Dados experimentais obtidos nos ensaios realizados no sistema benzeno + poli(44% estireno-co-metacrilato de metila) a 70°C e os dados calculados para os modelos Elbro-FV e Zhong.

P/kPa ( $\pm 0,1$ )	w1	W1 (Elbro-FV)	desvio%	w1 (Zhong)	desvio%
40,1	0,179	0,185	3,35	0,202	12,85
46,3	0,231	0,238	3,03	0,260	13,42
52,4	0,287	0,302	5,23	0,320	11,50
56,9	0,347	0,365	5,19	0,395	13,83
59,3	0,380	0,389	2,37	0,429	12,89
61,9	0,417	0,435	4,32	0,534	28,06
65,2	0,481	0,500	3,95	0,540	12,26

## Apêndice 8

### SISTEMAS QUE NÃO PUDERAM SER INVESTIGADOS, POIS NÃO APRESENTARAM ABSORÇÃO DE SOLVENTE PELO POLÍMERO.

Tabela 62 – Sistemas que foram preparados, mas não tiveram dados de equilíbrio por não ter ocorrido absorção de solvente pelo polímero.

Sistemas	Temperatura (°C)
<b>Polímeros</b>	
Etanol + Poliestireno	30, 40, 60 e 80
Etanol + Polimetacrilato de metila	30, 40, 60 e 80
Etanol + Polimetacrilato de etila	60 e 80
Etanol + Policloreto de vinila	80
Água + Poliestireno	30 e 60
Água + Polimetacrilato de metila	30 e 60
Água + Polimetacrilato de etila	30 e 60
Hexano + Polimetacrilato de metila	30 e 40
Hexano + Polimetacrilato de etila	30 e 40
Benzeno e Policloreto de vinila	30 e 40
<b>Copolímeros</b>	
Benzeno + Poli(21% acrilonitrila-co-butadieno)	60 e 70
Água + Poli(21% acrilonitrila-co-butadieno)	60 e 70
Benzeno + Poli(45% estireno-co-butadieno)	60 e 70
Hexano + Poli(44% estireno-co-metacrilato de metila)	60 e 70