PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Equilíbrio de Fases de Misturas Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede

José da Paixão Lopes dos Santos

Tese de Doutorado

Orientador(es)

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Marcelo Castier, PhD.

Setembro de 2010

Equilíbrio de Fases de Misturas Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede

José da Paixão Lopes dos Santos

Tese submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Ciências.

Aprovado por:

_____
Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.
(orientador – presidente da banca)

_____
Marcelo Castier, PhD.
(orientador)

_____
Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

_____
Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

_____
Márcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

_____
Víctor Rolando Ruiz Ahón, D.Sc.

_____
Martin Aznar, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2010

Santos, José da Paixão Lopes dos.

Equilíbrio de Fases de Mistura Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede / José da Paixão Lopes dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xvii, 162 p.; il.

(Tese) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010. Orientador(es): Frederico Wanderley Tavares e Marcelo Castier.

1. Modelo de rede. 2. Ligações de hidrogênio. 3. eletrólitos. 4. Tese. (Doutorado – UFRJ/EQ). 5. Frederico Wanderley Tavares e Marcelo Castier. I. Título.

Aos meus pais, José Carlos e Josefa e às minhas irmãs, Isabel, Cleide, Rosenilde, Rosilene, Taísa e à minha avó Joseph, pelo carinho e apoio. À minha tia Pureza, disseram que a senhora não está mais entre a gente, os meus ouvidos testemunharam, mas a minha alma profunda, não.

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade,
é primitiva e infantil e, no entanto,
é a coisa mais preciosa que temos."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores, Prof. Frederico Wanderley Tavares e Prof. Marcelo Castier, pela confiança, pela oportunidade e pela paciência.

Aos amigos e Colegas do laboratório de Simulação molécula, Lina Constanza, Heloísa e Livia, pela amizade. Ao amigo Pedro (o Vampeta), pelas discussões futebolísticas e Nietzscheanas.

Aos amigos e Colegas do LMSCP (G-130), vocês são MDC. Ao grande amigo André Alberton (Tina), a minha amiga Kese, ao Eduardo Lemos (monstro) e ao Cauê. Ao Herval (Bob) pela amizade. Aos amigos do Ladeq, Fábio, Alcides e o Reinaldo pelo café científico.

Ao João Batista (o Bufas), pelas discussões científicas e informais.

À dona FIFA (mãe do Bufas) pelo apoio e, também, pelo café da manhã, almoço e jantar. À dona Sauvelina e Família pelo apoio e compreensão, nunca vou esquecer.

Ao meu vizinho Lauro Marques (o véio) pela boa vizinhança. Pense num cara emblemático.

Ao Prof. Emídio pela amizade e pelas conversas intelectuais.

À Silvia Regina pela amizade e pela paciência.

Aos meus familiares, por acreditarem nos meus sonhos.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de doutor em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

Equilíbrio de Fases de Mistura Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede

José da Paixão Lopes dos Santos
Setembro, 2010

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.
Prof. Marcelo Castier, PhD.

Nesta tese, a equação de estado (EdE) Mattedi-Castier-Tavares (EdE MTC) foi estendida para contabilizar a formação de ligações de hidrogênio entre compostos polares. De acordo com esse modelo, uma molécula polar é dividida em apenas três regiões, uma região doadora de hidrogênio (região alfa), uma região receptora de hidrogênio (região beta) e uma região de dispersão (van der Waals) (região D). A ligação de hidrogênio se dá pelo contato entre um grupo alfa e um grupo beta e os outros contatos são considerados interações de dispersão. A EdE MTC fornece boas correlações para Equilíbrio líquido-vapor (ELV) para misturas binárias industrialmente importantes, tais como alcoóis + água, água + alcanolaminas e água + glicóis. Além disso, a EdE MTC apresenta um desempenho similar a EdEs Peng-Robinson-Wong Sandler (PR-WS) e (*Cubic-Plus-Association*) CPA para essas misturas polares. A EdE MTC foi também estendida para descrever soluções de eletrólitos fortes em meio aquoso e não-aquoso a 1 bar e 298.15 K. A extensão da EdE para soluções de eletrólitos foi feita via adição de diferentes contribuições para a energia de Helmholtz residual. As interações de curto alcance, forças repulsivas e atrativas, são contabilizadas pela EdE MTC; o modelo de Born é empregado para descrever efeito de solvatação, enquanto que o modelo de *Mean Spherical Aproximation* (MSA) simplificado explícito é usado contabilizar as interações eletrostáticas entre íons em solução. Assim, a EdE MTC estendida para eletrólitos fortes fornece boas correlações para o coeficiente de atividade iônico médio de sais.

Abstract of a Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

TITLE

José da Paixão Lopes dos Santos
September, 2010

Supervisors: Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.
Marcelo Castier, PhD.

In this thesis, the Mattedi-Castier-Tavares equation of state (MTC EOS) was extended to take into account the hydrogen-bond formation between polar compounds. According to that EOS, polar molecules are split into three groups, an electron-donor (α), an electron-acceptor (β), and a dispersion group (D). An association (α-β) is a contact between an α- and a β-group. In order to reduce the number of parameters, all other contacts (α-α, α-D, β-β, β-D and D-D) are considered as dispersion interactions. The MTC EOS gives good correlations for Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) to industrially important binary mixtures such as, alcohol + water, water + alkanolamines and glycols + water. Moreover, the MTC EOS presents performance similar to the Peng-Robinson-Stryjek-Vera EOS with Wong-Sandler mixture rule and Cubic-plus-Association EOS (CPA EOS) for polar mixtures. The EOS MTC was also easily extended to describe strong electrolyte solutions in aqueous and non-aqueous medium at 1 bar and 298.15 K. This EOS is made by addition of different contributions for the residual Helmholtz energy. Short-range interactions (repulsive and attractive forces) are accounted for MTC EOS, solvation effects are described by Born model and while electrostatic interactions between ions in solvent are accounted for Mean Spherical Approximation (MSA). Then, MTC EOS extended for electrolyte solutions present good correlations to mean ionic activity coefficient.

ÍNDICE

	p.
CAPÍTULO 1 – Introdução	**1**
1.1 – Apresentação	**1**
1.2 – Objetivos e Motivação	**5**
1.3 – Organização do Texto	**6**
CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica	**8**
2.1 – Introdução	**8**
2.2 – Equação de Estado CPA	**8**
2.2.1 – Estratégia de Cálculo Usando Minimização Interna de Sítios de Associação	**17**
2.2.2 – Procedimentos Numéricos para a parte Associativa da EdE CPA	**21**
2.2.3 – Considerações Finais sobre EdE CPA	**28**
2.3 – Equação de estado MTC	**28**
2.3.1 – Teoria de van der Waals Generalizada	**30**
2.3.2 – Equações de Estado e Coeficiente de Fugacidade	**35**
2.3.3 – Aplicações da Equação de Estado MTC.	**37**
2.4 – Modelos Termodinâmicos de Soluções Eletrolíticas	**38**
2.4.1 – Teoria de Debye-Hückel	**39**
2.4.2 – Modelos de Pitzer	**47**
2.4.3 – Modelo de Composição Local	**52**
2.4.4 – Modelo de *Mean Spherical Approximation* (MSA)	**56**
2.4.5 – Equações de Estado Fundamental e a Contribuição de Born	**60**
2.5 – Comentários Finais	**63**
CAPÍTULO 3 – EdE MTC Estendida -Ligações de Hidrogênio e Eletrólitos	**64**
3.1 – Introdução	**64**
3.2 – Equação de Estado MTC-Ligações de Hidrogênio	**64**
3.3 – Equação de Estado MTC-Soluções de Eletrólitos	**66**
3.3.1 - Contribuição das interações de Curto alcance- EdE MTC	**67**
3.3.2- Contribuição de Born	**68**
3.3.3- Contribuição Eletrostática	**68**

3.4 Propriedades de Soluções de Eletrólitos **73**
3.5 Comentários Finais **77**
CAPÍTULO 4 – Estratégias para Estimação de Parâmetros **78**
4.1 – Introdução **78**
4.2 – Estratégia para a Estimação de Parâmetros da EdE MTC para Compostos Puros **78**
4.3 – Estratégia para a Estimação de Parâmetros Binários da EdE MTC para Misturas **80**
4.4 – Estratégia para a Estimação de Parâmetros da EdE MTC Estendida para Soluções de Eletrólitos. **81**
4.5 – Método de Otimização para Estimação de Parâmetros **83**
CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussões **86**
5.1 – Introdução **86**
5.2 – Componentes Puros **86**
5.3 – Misturas Polar + Polar **93**
5.3.1 – Soluções Aquosas e Não-Aquosas de Alcoóis e Acetona **93**
5.3.2-Soluções Aquosas e Não-aquosas de Alcanolaminas e Glicóis **100**
5.4 – Misturas Apolar + Polar **105**
5.5 – Misturas Apolar + Apolar **111**
5.6 – Soluções de Eletrólitos **114**
. 5.7 – Comentários Finais **119**
CAPÍTULO 6 – Conclusões Finais e Sugestões **120**
6.1 – Conclusões Finais **120**
6.2-Sugestões para trabalhos futuros **121**
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **122**
ANEXO A **140**
ANEXO B **150**
ANEXO C **156**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Associação molecular entre os sítios A e B, devido a uma forte atração orientada entre eles. A intensidade de associação é dada pelo potencial de poço quadrado (CHAPMAN *et al.*,1990) (p. 11).

Figura 2.2: Configurações proibidas de acordo com as aproximações propostas por Wertheim: (a) Impedimento estérico. (b) número excessivo de sítios por molécula e (c) formação de ligação dupla, (CHAPMAN *et al.*, 1990) (p. 14).

Figura 2.3: Potencial elétrico total no ponto P (TESTER e MODELL, 1996) (p. 40).

Figura 2.4: Três tipos de célula no modelo de Chen e colaboradores de acordo com a eletroneutralidade local (CHEN *et al.*, 1982) (p. 53)

Figura 2.5: Formação de uma solução de eletrólitos a temperatura e volume constantes (MYERS *et al.*, 2002) (p. 61).

Figura 4.1: Ilustrações esquemáticas de duas moléculas, **a-** molécula polar (α- região doadora de elétrons, β- região receptora de elétrons e D-região de dispersão). **b-** molécula apolar (região de dispersão) (p. 79).

Figura 5.1: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos polares puros: Metanol (♦), Etanol (▲), Acetona (■), e Água (●). (—) EdE MTC (p. 90).

Figura 5.2: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos polares puros: MEG (♦), DEG (▲) e TEG (●). (—) EdE MTC (p. 90).

Figura 5.3: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos polares puros: MEA (♦), DEA (▲), MDEA (●) e AMP (■). (—) EdE MTC (p. 91).

Figura 5.4: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos apolares puros: Propano (♦), Isobutano (■), n-Pentano (▲), Acetona (●) e n-Hexano (+).(—) EdE MTC (p. 91).

Figura 5.5: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para fluidos refrigerantes apolares puros: HFC-23 (–), HFC-32 (♦), HFC-125 (▲) e HFC-143 a (●). (—) EdE MTC (p. 92).

Figura 5.6: Correlações de densidade de líquidos de solventes polares obtidas com a EdE MTC. (■) Água, (●) Metanol, (▲) Etanol e (♦) 1-Propanol. EdE MTC (—) (p. 92).

Figura 5.7: Correlações de pressão de vapor obtidas com a EdE MTC. (♦) Água, (▲) metanol, (■) etanol e (●) 2-propanol. EdE MTC (—) (p. 93).

Figura 5.8: Sistema binário etanol (1) + água (2). Dados experimentais a diferentes temperaturas: (♦) 323.15 K, (●) 328.15 K e (■) 333.15 K. (—) EdE MTC (p. 96).

Figura 5.9: Sistema binário metanol (1) + água (2). Experimental data a diferentes temperaturas: (■) 323.15 K, (●) 328.15 K e (▲) 333.15 K. (—) MTC EOS (p. 96).

Figura 5.10: Sistema binário acetona (1) + água (2). Dados experimentais a diferentes temperaturas: (♦) 298.15.15 K, (●) 303.15 K, (■) 315.15 K, (▲) 330.15 K. (—) MTC EOS (p. 97).

Figura 5.11: Sistema binário etanol (1) + água (2). Dados experimentais isobáricos a diferentes pressões (GMEHLING e ONKEN, 1977): (•) 0,0133 MPa e (▲) 0,1013 MPa. (—) EdE MTC (p. 99).

Figura 5.12: Sistema binário metanol (1) + etanol (2). Dados experimentais isobáricos a diferentes pressões (FUKANO *et al.*, 2006): (♦) 0,040 MPa, (▲) 0,053 MPa, (●) 0,067 MPa e (■) 0,080 MPa. (—) EdE MTC.(p. 100).

Figura 5.13: Sistema binário água (1) + MEG. Dados experimentais isotérmicos (NATH e BENDER, 1983): (■) 338,25 K; (▲) 350,85 K e (●) 363,15 K. (—) EdE MTC. (p.102).

Figura 5.14: Sistema binário água (1) + MEA (2). Dados experimentais isotérmicos (NATH, BENDER, 1983; TOCHIGI *et al*., 1999): (♦) 351,15 K, (●) 363,15 K e (▲) 364,15 K. (—) EdE MTC (p.102).

Figura 5.15: Sistema binário água (1) + MEA (2). Dados experimentais isobáricos a diferentes pressões (CAI *et al*., 1996): (♦) 0,0667 MPa e (●) 0,1013 MPa. (—) EdE MTC (p. 103).

Figura 5.16: Sistema binário MDEA (1) + água (2). Dados ELV isobáricos a diferentes pressões: (♦)0.0400 MPa e (■) 0.0667 MPa . (—) EdE MTC (p. 104).

Figura 5.17: Sistema binário Água (1) + DEA (2). Dados ELV isobáricos a diferentes pressões: (●) 0.00666 MPa. (—) EdE MTC (p. 104).

Figura 5.18: Sistema binário AMP (1) + (2) system. Dados ELV isobáricos (PAPPA *et al*., 2006): (■) 0,0667 MPa, (♦) 0,08 MPa e (●) 0,1013 MPa. (—) EdE MTC. (p. 105).

Figura 5.19: Sistemas binários n-hexano (1) + etanol (2). Dados experimentais isotérmicos a diferentes temperaturas (GÓRAL *et al*., 2002): (■) 298,15 K, (●) 313,15 K e (♦) 333,15 K. (—) EdE MTC (p. 108).

Figura 5.20: Sistema binário propano (1) + etanol. Dados experimentais isotérmicos a diferentes temperaturas (ZABALOY *et al*., 1994): (♦) 322,15, (●) 350,10 K e (■) 375,10 K. (—) EdE MTC (p. 108).

Figura 5.21: Sistema binário n-pentano (1) + etanol (2). Dados experimentais a 313,15 K (GÓRAL *et al*., 2002). (—) EdE MTC.(p. 109).

Figura 5.22: Sistema binário isobutano (1) + etanol (2). Dados experimentais ELV isotérmicos a diferentes temperaturas (ZABALOY *et al*., 1994): (♦) 308,60, (●) 318,40 K e (■) 363,50 K. (—) EdE MTC.(p. 109).

Figura 5.23: Sistema binário n-pentano (1) + acetona (2). Dados experimentais ELV isotérmicos (CAMPBELL *et al*., 1986): (■) 372,7 K, (●) 397,7 K, e (♦) 422,6 K. (—) EdE MTC. (p. 110).

Figura 5.24: Sistema binário n-pentano (1) + acetona (2). Dados experimentais ELV isobárico (LO *et al*., 1962): (●) 0,10135 MPa. (—) EdE MTC.(p. 110)

Figura 5.25: Mistura binária HFC-23 (1) + HFC -32 (2). Dados experimentais isotérmicos (LIM *et al.*, 2000): (■) 283,15 K e (●) 293,15 K. (—) EdE MTC (p. 112).

Figura 5.26: Mistura binária HFC-23 (1) + HFC-125 (2). Dados experimentais isotérmicos (LIM *et al*., 2000): (■) 283,15 K e (●) 293,15 K.(—) EdE MTC. (p. 112).

Figura 5.27: Mistura binária HFC-125 (1) + HFC-152a (2). Dados experimentais isotérmicos (LIM *et al*., 2000): (■) 293,15 K. (—) EdE MTC (p. 113).

Figura 5.28: Dados Experimentais ELV isotérmicos (CAMPBELL *et al*., 2000): (♦) 372,7 K, (●) 397,7 K, e (■) 422,6 K. (—) EdE MTC.(p. 113).

Figura 5.29: Coeficiente de atividade iônico de sais a 298,15 K e 1 bar em água. Dados experimentais (ROBINSON e STOKES, 1949): (♦) NaCl, (▲) NaBr, (•) $NaNO_3$, (■) KCl. (—) EdE MTC (p. 116).

Figura 5.30: Coeficiente de atividade iônico médio do $CaCl_2$ a 298,15 K e 1 bar em água. (♦) dados experimentais. (—) EdE MTC (p. 116).

Figura 5.31: Coeficiente de atividade iônico médio de sais a 298,15 K e 1 bar em água. (♦) Dados experimentais (STOKES, 1948): Na_2SO_4, (▲) Li_2SO_4, (•) K_2SO_4. (—) EdE MTC (p. 117).

Figura 5.32: Coeficiente de atividade iônico médio de sais a 298,15 K e 1 bar em metanol. Dados experimentais: (♦) NaI (BARTHEL e LAUERMANN, 1986), (▲) NaBr (HAN e PAN, 1993). (—) EdE MTC (p. 117).

Figura 5.33: Coeficiente de atividade iônico médio do NaCl a 298,15 K e 1 bar em metanol. (♦) dados experimentais (BARTHEL *et al.*, 1986). (—) EdE MTC (p .118).

Figura 5.34: Coeficiente de atividade iônico médio do NaI a 298,15 K e 1 bar em etanol. (♦) dados experimentai (BARTHEL e LAUERMANN, 1986). (—) EdE MTC (p. 118).

Figura 5.35: Coeficiente de atividade iônico médio do NaBr a 298,15 K e 1 bar em etanol. (♦) dados experimentais (HAN e PAN, 1993). (—) EdE MTC (p. 119) .

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Regras de combinação para a energia e o volume de associação para o termo de associação da EdE CPA (DERAWI *et al*., 2003) (p. 13).

Tabela 2.2: Diferentes tipos de associação para os álcoois e para a água (SOLMS *et al*., 2006) (p. 15).

Tabela 2.3: Condições de normalização assimétricas (TESTER e MODELL, l996) (p. 53).

Tabela 3.1: Diferenças básicas entre a EdE MTC original e a EdE MTC modificada (p. 66).

Tabela 3.2: Constantes d_1, d_2, d_3, d_4 e d_5, relativas a Eq.(3.31), que descreve a dependência da constante dielétrica com a temperatura. (p. 73).

Tabela 5.1: Parâmetros da EdE MTC,para componentes puros, estimados a partir de dados de pressão de vapor. (p. 87).

Tabela 5.2: Parâmetros da EdE CPA para componentes polares puros e os seus respectivos tipo de associação (p. 89).

Tabela 5.3: Propriedades críticas e parâmetros de Stryjek e Vera para compostos polares e apolares (p. 89).

Tabela 5.4: Parâmetros da EdE MTC para compostos polares estimados a partir de dados de pressão de vapor e densidade de líquido (p. 89).

Tabela 5.5: Parâmetros binários da EdE MTC e os desvios comparados com aqueles obtidos com as EdEs CPA e PRSV-WS (p. 95).

Tabela 5.6: Parâmetros binários da EdE CPA para sistemas binários polares (p. 98).

Tabela 5.7: Parâmetros binários da EdE PRSV-WS para misturas que podem formar ligações de hidrogênio. (p. 98).

Tabela 5.8: Parâmetros binários da EdE MTC para o sistema etanol (1) + água (2) e os desvios comparados com aqueles obtidos com EdE CPA para dados ELV isobáricos (p.98)

Tabela 5.9: Parâmetros binários da EdE MTC para o sistema o metanol (1) + etanol (2) (p. 98).

Tabela 5.10: Parâmetros binários da EdE MTC para representar dados ELV isotérmicos (p. 101).

Tabela 5.11: Parâmetros Binários da EdE MTC para representar dados ELV isobáricos (p. 103).

Tabela 5.12: Parâmetros Binários da EdE MTC para os sistemas apolar + polar (p. 106).

Tabela 5.13: Parâmetros binários da EdE PRSV-WS para os sistemas apolar-polar (p. 107).

Tabela 5.14: Parâmetros binários da EdE MTC para o sistema n-pentano (1) + acetona (2) (p. 107).

Tabela 5.15: Parâmetros binários da EdE MTC para misturas binárias de HFCs (p. 111).

Tabela 5.16: Parâmetros binários da EdE MTC para misturas binárias de n-pentano + acetona (p. 111).

Tabela 5.17: Parâmetros da EdE MTC para eletrólitos dissolvidos em água a 298,15 K e 1 bar (p. 115).

Tabela 5.18: Desvios relativos médios de correlação do coeficiente de atividade iônico médio e parâmetros da EdE MTC para eletrólitos dissolvidos em solventes não-aquosos a 298,15 K (p. 115).

CAPÍTULO 1
Introdução

1.1 Apresentação

Misturas polares e/ou iônicas são, usualmente, processadas e separadas na indústria química. Mesmo em segmentos tradicionalmente associados com o processamento de misturas apolares ou pouco polares, tais como as indústrias de petróleo e gás natural, existem processos para a remoção de impurezas baseados na adição de substâncias polares como glicóis e aminas (FOLAS *et al.,* 2007). Além disso, durante a extração de petróleo em plataformas marítimas, o óleo é extraído juntamente com a água do mar e esta deve ser removida. Além do mais, o projeto de processos para a produção de novos combustíveis, tais como biodiesel e éter dimetílico (DME), requer a modelagem do comportamento de sistemas polares. Há também uma tendência na indústria de substituir os solventes orgânicos tradicionais por outros menos poluentes. Dentre esses solventes menos poluentes, destacam-se os líquidos iônicos, que são compostos orgânicos de baixa volatilidade, mas que são bons solventes para a realização de várias reações industriais (ARLT, SPUHL e KLAMT, 2004; KATAYAANAGI *et al*., 2004; VASILTSOVA *et al.*, 2005; GÓMEZ *et al*., 2006; CALVAR *et al*., 2007). Portanto, a capacidade de modelar o comportamento de sistemas polares e iônicos é de grande importância tanto para a indústria química quanto para a indústria de petróleo, gás natural e de energia em geral.

Atualmente, os modelos termodinâmicos para sistemas que apresentam comportamento altamente não-ideal como, por exemplo, os sistemas polares, iônicos e os que apresentam ligações de hidrogênio, ainda estão em fase de desenvolvimento. Os métodos usualmente empregados na modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases desses sistemas são os métodos $\gamma-\phi$ e $\phi-\phi$. No método $\gamma-\phi$, uma equação de estado (EdE) é empregada na descrição da fase vapor e, conseqüentemente, nos cálculos dos coeficientes de fugacidade (ϕ), enquanto que um modelo de energia de Gibbs em excesso (G^E) é usado na descrição da fase líquida para determinação dos coeficientes de atividade (γ). Os modelos de G^E são capazes de correlacionar e predizer satisfatoriamente o comportamento de misturas polares. Porém, esses modelos negligenciam o efeito da pressão sobre as propriedades termodinâmicas e, por isso, são inadequados para cálculos de propriedades em sistemas a pressões elevadas.

Em particular, no caso de misturas que apresentam ligações de hidrogênio, os modelos foram inicialmente formulados a partir da teoria química de soluções. Esta foi a primeira teoria desenvolvida para descrever a não-idealidade de sistemas que apresentam associação entre os seus componentes (MÜLLER e GUBBINS, 2001). A associação entre os componentes é descrita como uma reação química e os complexos formados são tratados como novas espécies químicas. Assim, o comportamento da mistura é atribuído a essa mudança de composição química (formação de compostos com maior massa molar). Conseqüentemente, as equações de equilíbrio químico entre os componentes iniciais e os complexos são formuladas e as suas constantes de equilíbrio correspondentes aparecem nas equações termodinâmicas para cálculos de propriedades. Em princípio, não há nada de errado com essa formulação, porém ela apresenta uma capacidade preditiva limitada, devido à falta de conhecimento das reações envolvidas no processo associativo. Em conseqüência disso, a dedução da energia de Gibbs decorrente de tal modelagem demanda simplificações drásticas para que se possam obter fórmulas explícitas para os coeficientes de atividade ou fugacidade. Na ausência de tais simplificações, as expressões resultantes são bastante complexas e, por isso, a utilização dessa classe de modelos tem sido relativamente limitada.

Outra classe de modelos que ainda hoje é bastante empregada na descrição de sistemas polares é aquela originada da teoria quase-química proposta por Guggenheim (GUGGENHEIM, 1948). Nesta teoria, a não-idealidade dos fluidos é atribuída a uma mistura não-aleatória em nível molecular. Ao contrário da teoria química, a teoria quase-química não considera a formação de diferentes compostos, e a associação entre os componentes do sistema não é explicitamente distinguida das interações do tipo van der Waals. Na teoria quase-química, as fortes interações nos sistemas que apresentam ligações de hidrogênio são consideradas como um desvio em relação ao comportamento da mistura aleatória de fluidos simples, que é apenas incluído através dos parâmetros de energia. Alguns modelos que são amplamente usados na engenharia para descrever misturas de líquidos se originam da teoria quase-química, tais como *Non-random Two-Liquid Model* – NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e o *Universal Quasi-Chemical Approach* – UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975; MAURER e PRAUSNITZ, 1978) e, também, os modelos provenientes dos métodos de contribuição de grupos tais como *Universal Functional Activity Coefficient* – UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1977) e *Analytical Solution of Groups*-ASOG (TOCHIGI *et al.*, 1980). Apesar do sucesso dos modelos originados da teoria quase-química para predizer e correlacionar o comportamento de misturas líquidas polares e até mesmo misturas cujos constituintes se associam, eles têm uma faixa de aplicação limitada, principalmente, em altas

pressões. Uma maneira alternativa que atualmente vem sendo empregada para entender o comportamento de sistemas polares é fornecida pelas teorias que são firmemente fundamentadas na Mecânica Estatística. Em princípio, a Mecânica Estatística fornece um caminho formal para que se conheça a estrutura e as propriedades termodinâmicas dos fluidos para um potencial intermolecular conhecido. Contudo, para a maioria dos sistemas de interesse, a solução requer uma série de aproximações e estas são as que determinam a acurácia das teorias. As duas principais teorias baseadas na Mecânica Estatística que, normalmente, são empregadas na modelagem de fluidos complexos são teorias de perturbação e equações integrais (HILL, 1962; MCQUARRIE, 1976). Nas teorias baseadas em equações integrais, os modelos são desenvolvidos a partir da solução da equação de Ornstein-Zernicke com condições de contorno apropriadas (LOEHE e DONOHUE, 1997); enquanto que, nas teorias de perturbação, um fluido de referência de propriedades conhecidas incorpora os efeitos de tamanho e associações moleculares (WERTHEIM, 1984 a, b), e os efeitos devidos a outras espécies de interações (forças de dipersão, indução, etc.) são incluídos com termos de perturbação.

Além do método $\gamma-\phi$ apresentar limitações em pressões elevadas devido aos modelos de G^E, existe o inconveniente de aplicar duas teorias diferentes, uma para a fase líquida e outra para fases vapor. Esses inconvenientes vêm favorecendo o uso cada vez mais freqüente do método $\phi-\phi$ na modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases. No método $\phi-\phi$, uma única EdE é empregada para descrever as diferentes fases em equilíbrio. Contudo, os cálculos efetuados empregando uma EdE são, usualmente, mais complicados do que aqueles cálculos efetuados com o método $\gamma-\phi$. Além disso, a falta de conhecimento da forma funcional das EdE e de suas regras de mistura levaram à adoção de inúmeras fórmulas empíricas (ANDERKO, 1990). Com isso, o desafio na modelagem termodinâmica é escolher uma EdE que represente as diferentes fases de forma mais apropriada, ou seja, a EdE deve ser válida para uma ampla faixa de condições, que seja menos empírica e que seja menos dispendiosa em relação ao tempo computacional. Atualmente, o tempo computacional vem sendo um fator cada vez menos limitante, devido aos enormes avanços tecnológicos na área computacional. Apesar dos grandes avanços, o estudo de EdE continua sendo uma área de pesquisa atraente e cheia de desafios no campo da termodinâmica aplicada.

A primeira EdE empregada para representar simultaneamente a fase líquida e a fase vapor foi proposta por van der Waals em 1873 (ANDERKO, 1990). A partir de então, várias equações foram desenvolvidas com base no conceito apresentado por van der Waals que

separa a EdE em dois termos: um termo que representa as forças repulsivas causadas pelo tamanho das moléculas e outro que representa as forças atrativas. Dentre as equações do tipo de van der Waals, destacam-se as equações de estados cúbicas. Uma EdE cúbica é a forma polinomial mais simples capaz de reproduzir o limite de gás ideal ($\bar{V} \rightarrow \infty$) e de representar ambas as fases líquida e vapor (ANDERKO, 1990). Sem dúvida, no último século, as EdE cúbicas foram, de longe, as mais empregadas na modelagem termodinâmica de sistemas apolares ou pouco polares, devido, principalmente à sua simplicidade e ao baixo custo computacional (HEMPTINNE *et al.*, 2006). As duas EdEs cúbicas comumente empregadas nas indústrias de petróleo e de gás natural são as de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) e de Peng-Robinson (PR) (PENG e ROBINSON, 1976). Dificuldades surgem quando essas EdE cúbicas são empregadas para modelar sistemas cujas interações intermoleculares são diferentes das interações do tipo van der Waals (forças atrativas do tipo London, forças eletrostáticas fracas e forças repulsivas) como, por exemplo, em sistemas onde as forças de interação presentes são forças coulômbicas, polares fortes e/ou de associação. Para conservar a forma funcional cúbica da EdE. várias regras de mistura complexas e sem significado físico foram desenvolvidas; no entanto, a capacidade predititiva dessas aproximações foi, na maioria das vezes, limitada (ANDERKO, 1990). Assim, as limitações das EdE cúbicas motivaram o emprego de EdE desenvolvidas a partir da Mecânica Estatística.

As EdE fundamentadas na Mecânica Estatística são formuladas a partir de expressões para a função de partição canônica, diretamente relacionada à energia de Helmholtz (HILL, 1962; MCQUARRIE, 1976) quando a temperatura (T), volume (V) e número de mols (**n**) de componentes são especificados. Várias EdE foram formuladas a partir das aproximações feitas no potencial intermolecular das partículas do sistema. Um exemplo importante é a equação de estado para o potencial de esferas rígidas (CARNAHAN e STARLING, 1972). Outras equações foram propostas a partir de diferentes aproximações da função de partição canônica. Essas podem ser vistas em inúmeros artigos (ANDERKO, 1990; PRAUSNITZ e TAVARES, 2004; WEI e SADUS, 2000), mas podemos citar especificamente uma classe de equações da chamada Teoria Termodinâmica de Perturbação, cuja sigla inglesa é TPT, devido ao comportamento do fluido ser descrito como uma soma de um comportamento de referência e um de perturbação. O comportamento de referência é colocado à temperatura infinita (esferas rígidas). Usando a teoria de perturbação desenvolvida por Wertheim (WERTHEIM, 1986). Chapmam *et al.* (1989) desenvolveram uma EdE para fluidos associativos, que apresentam ligações de hidrogênio, conhecida como SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*) (JACKSON *et al.*, 1988; CHAPMAN *et al.*, 1989,

1990). Diferentes versões mais recentes das equações tipo SAFT podem ser encontradas na literatura (PRAUSNITZ e TAVARES, 2004).

Um novo tipo de formulação de EdEs vem sendo amplamente difundido, que é a aplicação de EdEs híbridas. As EdEs híbridas combinam termos de energia de interação originários de diferentes teorias. Normalmente, o modelo derivado é uma soma de termos provenientes da Mecânica Estatística com termos provenientes de EdE cúbicas. Um exemplo desse tipo de aproximação é a EdE proposta por Carnahan e Starling, que combinou o termo repulsivo de esferas rígidas com o atrativo da EdE-SRK (CARNAHAN e STARLING, 1972). Outros modelos de EdE encontrados na literatura também foram formulados a partir da aditividade em termos atrativos e repulsivos (ANDERSON e PRAUSNITZ, 1980 a,b; WONG e PRAUSNITZ, 1985). Para fluidos polares contendo íons, podem-se encontrar excelentes trabalhos na literatura a respeito da aplicação de equações de estado para descrever tais fluidos (WU e PRAUSNITZ, 1998; BISHNOI e CLARK, 2004; LIU *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2007). A descrição de soluções de eletrólitos ainda é um dos grandes desafios da termodinâmica aplicada. Os sistemas de eletrólitos ocorrem em quase todos os processos industriais e naturais. No entanto, o tratamento termodinâmico dos processos que envolvem eletrólitos é diferente daqueles sistemas que contém espécies apolares ou fracamente polares, Essa diferença é devida, principalmente, à eletroneutralidade e às forças eletrostáticas de longo alcance. A eletroneutralidade faz com que as concentrações de cátions e ânions não sejam independentes, enquanto que as forças eletrostáticas entre os íons são responsáveis pelo desvio de comportamento a partir de uma solução ideal, mesmo quando a solução está num estado de diluição infinita (PRAUSNITZ e TAVARES, 2004).

Neste contexto, a tese será desenvolvida com ênfase na formulação de uma nova EdE a partir da soma de termos para a energia de Helmholtz que representam os diferentes tipos de interação como empregado nas metodologias reportadas nos trabalhos de Wu e Prausnitz (WU e PRAUSNITZ, 1998), e de Myers e colaboradores (MYERS *et al.*, 2002). O novo modelo deverá abranger desde misturas apolares até misturas de eletrólitos e, também, misturas de compostos que apresentam ligações de hidrogênio.

1.2 Objetivos e Motivação

Tendo como pano de fundo as dificuldades encontradas na modelagem de sistemas polares e/ou iônicos, o objetivo da tese é desenvolver e aplicar modelos termodinâmicos capazes de descrever o comportamento de fases em sistemas que contêm espécies polares e/ou

iônicas. Os modelos serão desenvolvidos na forma de expressões para a função de Helmholtz, escrita em termos de temperatura, volume e quantidades das espécies presentes. Assim, a tese desenvolvida visa incluir termos que normalmente não são levados em consideração durante a modelagem termodinâmica de misturas que apresentam comportamento não-ideal como, por exemplo, associação entre os componentes e interações eletrostáticas, para o caso de misturas que contêm eletrólitos. Os objetivos específicos previstos para esta tese, cujas etapas são:

- Implementar a EdE em termos de Energia de Helmholtz para a CPA.
- Implementar a EdE MTC para sistemas polares.
- Estender a MTC para sistemas iônicos.
- Desenvolver uma equação de estado fundamental em termos de energia de Helmholtz usando a EdE MTC para contabilizara as contribuições de curto alcance (forças repulsivas e atrativas), e comparar os resultados com outras equações reportadas na literatura.

- Testar a EdE MTC para as seguintes misturas binárias: água+ glicois, água + alcanolaminas, água + metanol, água + etanol e álcool + hidrocarbonetos.
- Estender a EdE MTC para sistema de eletrólitos. Os sistemas que serão estudados são eletrólitos fortes dissolvidos em água e álcoois (etanol, metanol e 2-propanol).

1.3 Organização do Texto

Os tópicos abordados nesta tese serão discutidos, detalhadamente, em capítulos específicos para cada etapa relevante.

O Capítulo 2 apresenta uma ampla revisão referente às EdE CPA (Cubic-Plus-Association) (KONTOGEORGIS *et al*., 1996) e MTC (Mattedi-Tavares-Castier) (MATTEDI *et al*., 1998). Estas EdEs foram selecionadas para implementação, teste, extensão e avaliação. O capítulo apresenta, além disso, uma revisão dos modelos empregados na modelagem de soluções eletrolíticas e, também, aborda as metodologias empregadas por Wu e Prausnitz e por Myers e colaboradores para a geração de energia de Helmholtz através da adição de etapas que representam os diferentes tipos de interações**,** (WU e PRAUSNITZ, 1998; MYERS *et al*., 2002).

O Capítulo 3 mostra a EdE MTC estendida para contabilizar ligações de hidrogênio e eletrólitos. O Capítulo 4 reporta as estratégias empregadas para a estimação de parâmetros da EdE modificada, o Capítulo 5 aborda os resultados finais da tese. E, finalmente, o Capítulo 6

apresenta as discussões finais e as perspectivas futuras. Além disso, o Anexo A apresenta a primeira e segunda derivada da pressão obtida com a EdE MTC em relação volume. O Anexo B mostra a extensão da EdE MTC para volume de célula variável. E finalmente, o Anexo C reporta a primeira e a segunda derivada da contribuição de Born e de MSA para pressão em relação ao volume.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Motivado pelo interesse em obter uma EdE capaz de descrever o comportamento de sistemas não-ideais, este capítulo aborda uma ampla revisão das EdEs CPA (KONTOGEORGIS *et al*., 1996) e MTC (MATTEDI, TAVARES, CASTIER, 1998). Essas EdE foram selecionadas para implementação, teste, extensão e avaliação de metodologia. A EdE CPA é uma EdE híbrida que vem fazendo muito sucesso na modelagem de sistemas que apresentam ligações de hidrogênio (KONTOGEORGIS *et al*., 2006 a,b), enquanto que a EdE MTC é um modelo desenvolvido pelo grupo de termodinâmica da UFRJ/EQ que apresenta grande potencial para descrever sistemas polares. A EdE MTC já apresentou preliminarmente resultados satisfatórios para misturas binárias de alcano + álcool (MATTEDI *et al*., 2000) e misturas de alcanos (MATTEDI *et al*., 2002).

Este capítulo apresenta, além disso, uma revisão dos modelos empregados na modelagem de soluções de eletrólitos, desde o modelo de Debye-Hückel (MCQUARRIE, 1976) para soluções diluídas, passando pelos modelos semi-empíricos de Pitzer (PITZER, 1973; PITZER e MAYORGA, 1973) e de composição local de eletrólitos (CHEN *et al*., 1982; CHEN e EVANS, 1986) até o modelo de MSA (*Mean Spherical Approximation*) (BLUM, 1975; HENDERSON e SMITH, 1978; BALL *et al*., 1985; FÜRST e RENON, 1993) para soluções concentradas de eletrólitos. Por último, mostram-se as metodologias empregadas na geração de energia de Helmholtz (WU e PRAUSNITZ, 1998; MYERS *et al*., 2002).

2.2 Equação de estado CPA

A partir da idéia proposta por van der Waals a respeito da separabilidade de forças atrativas e repulsivas, inúmeras EdE surgiram simplesmente pela soma de termos que representam diferentes tipos de interação. Dentre essas EdE destacam-se as EdE híbridas. As EdE híbridas são resultantes da soma de termos oriundos de diferentes teorias. Normalmente, há uma combinação de termos provenientes de EdE cúbicas com termos originários da Mecânica Estatística. Dentro desse contexto, Kontogeorgis *et al*. (1996) propuseram o modelo

CPA (*Cubic-Plus-Association*) na forma de uma equação de estado que fornece a pressão resultante como uma soma de duas contribuições, umas das quais é a fórmula da pressão da EdE cúbica de SRK (SOAVE, 1972) que representa as forças repulsivas e também as atrativas do tipo van der Waals, e a outra corresponde ao termo associativo da EdE SAFT (CHAPMAN *et al*., 1989), que contabiliza as ligações de hidrogênio (KONTOGEORGIS *et al*., 1996). O primeiro trabalho sobre a EdE CPA discute a equação e sua aplicação a substâncias puras. Trabalhos subseqüentes discutem a extensão e a aplicação do modelo a misturas. Matematicamente, a EdE CPA pode ser escrita como:

$$P = P^{SRK} + P^{assoc}. \tag{2.1}$$

Onde P^{SRK} é o termo de pressão proveniente da EdE SRK e P^{assoc} é a contribuição associativa para a pressão. A EdE SRK empregada é uma versão modificada da EdE SRK, pois os seus parâmetros são estimados ao invés de serem correlacionados com as propriedades críticas, como na versão original proposta por Soave (SOAVE, 1972). No entanto, a forma funcional da equação continuou a mesma e é dada por:

$$P^{SRK} = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}\left(\bar{V} + b\right)}. \tag{2.2}$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura em escala absoluta, $\bar{V}$ é o volume molar e b é o covolume. Agora, o parâmetro de energia a poder ser obtido através da seguinte expressão:

$$a = a_o\left(1 + c_1\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right)^2, \tag{2.3}$$

na qual T_r representa a temperatura reduzida, isto é, a razão entre a temperatura e a temperatura crítica, ambas em escala absoluta. A contribuição da associação para pressão foi obtida a partir do termo de energia livre de Helmholtz de associação, A^{assoc}, oriundo da EdE SAFT , que é escrito da seguinte forma:

$$\frac{A^{assoc}}{RT} = \sum_{A}\left[\ln X^{A} - \frac{X^{A}}{2}\right] + \frac{M}{2}. \tag{2.4}$$

Onde M é o número de sítios de associação em cada molécula e X^A é a fração molar de moléculas não ligadas através do sítio A, e o somatório é sobre todos os sítios de associação presentes na molécula (sítios do tipo A, B, C...). A fração molar de moléculas não ligadas através do sítio do tipo A é dada por:

$$X^{A} = \left(1 + \rho\sum_{B} X^{B}\Delta^{AB}\right)^{-1}, \tag{2.5}$$

na qual ρ é a densidade molar e a grandeza Δ^{AB} é associada a intensidade da associação. Apesar do termo de associação da EdE SAFT haver inspirado o termo análogo da EdE CPA, esta emprega outra forma para calcular Δ^{AB}, aqui descrita,

$$\Delta^{AB} = g(d)^{seg}\left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{RT}\right) - 1\right]\beta^{AB}b, \tag{2.6}$$

Com

$$g(d)^{seg} \approx g(d)^{hs} = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^{3}} \tag{2.7}$$

onde $\eta = \frac{1}{4}b\rho$.

Na Eq.(2.6), $g(d)^{seg}$ é a função de distribuição radial de segmento no contato; ε^{AB} é a energia de interação de associação entre os sítios A e B; e que está relacionada à entalpia de formação de ligação de hidrogênio; η é a densidade reduzida, e o parâmetro β^{AB} é um parâmetro do termo de associação de EdE CPA relacionado ao valor da entropia de formação de ligações de hidrogênio (DERAWI *et al.*, 2003). A expressão de $g(d)^{seg}$ foi descrita pela função de distribuição radial de esferas rígidas (CARNAHAN e STARLING, 1969), conforme a

Eq,(2.7). A Figura 2.1 mostra a associação entre os sítios A e B, embora na figura apareça uma distância r^{AB}, esta deve ser interpretada como um volume de interação.

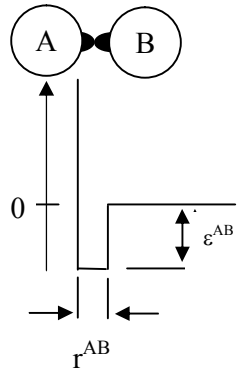


Figura 2.1: Associação molecular entre os sítios A e B, devido a uma forte atração orientada entre eles. A intensidade de associação é dada pelo potencial de poço quadrado (CHAPMAN *et al*.,1990).

A contribuição associativa para a pressão é determinada da seguinte maneira:

$$P^{assoc} = \rho^2 \left(\frac{\partial \left(A^{assoc}/RT \right)}{\partial \rho} \right)_{\mathbf{x},T} . \tag{2.8}$$

Substituindo a Eq. (2.4) na Eq. (2.8) e sabendo que X^A depende da densidade, temperatura e número de mols dos componentes, obtém-se:

$$P^{assoc} = \frac{RT}{\bar{V}} \rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho}. \tag{2.9}$$

Substituindo esta expressão na Eq.(2.1), chega-se a expressão de pressão da EdE CPA,

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}\left(\bar{V} + b\right)} + \frac{RT}{\bar{V}} \rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho}. \tag{2.10}$$

A EdE CPA requer cinco parâmetros para caracterizar uma substância: três parâmetros provenientes da EdE SRK (a_o, c_1 e b), e dois provenientes da parte associativa

(ε^{AB} e β^{AB}). No artigo original, Kontogeorgis *et al*. (1996) compararam diferentes estratégias numéricas para estimá-los e apresentaram uma tabela de valores recomendados para os cinco parâmetros para água e outros 12 compostos (álcoois em sua maioria).

A extensão da EdE CPA para misturas pode ser encontrada em vários artigos (YAKOUMIS *et al*., 1997; RUFFINE *et al*., 2006). Essa é expressa como:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}\left(\bar{V} + b\right)} + \frac{RT}{\bar{V}} \sum_i x_i \sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i}. \tag{2.11}$$

A soma é sobre todos os sítios que se associam e a fração molar de moléculas não ligadas através do sítio A, X^{A_i}, é definida por:

$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1}. \tag{2.12}$$

Na Eq.(2.12), $\Delta^{A_i B_j}$ é a força de associação, é dada por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j}, \tag{2.13}$$

na qual g_{ij} é função de distribuição radial no contato definida por:

$$g_{ij} = \frac{2 - \eta}{2\left(1 - \eta\right)^3}. \tag{2.14}$$

Os parâmetros a e b são calculados através das seguintes regras da mistura:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \tag{2.15}$$

$$b = \sum_i x_i b_i, \tag{2.16}$$

na qual b_i é um parâmetro do composto puro i e a regra de combinação que fornece o valor de a_{ij} a partir dos valores de compostos puros, a_i e a_j, e do parâmetro de interação binária (k_{ij}), a partir da seguinte regra de combinação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right). \tag{2.17}$$

O parâmetro a_i é calculado através da expressão:

$$a_i = a_{oi}\left(1 + c_{1i}\left(1 - \sqrt{T_{ri}}\right)\right)^2 \tag{2.18}$$

Portanto, há três parâmetros na EdE CPA para caracterizar um composto não associativo, que são: a_{oi}, c_{1i} e b_i. Para compostos associativos, dois parâmetros adicionais são necessários: a energia de interação de associação, $\varepsilon^{A_iB_j}$, entre os sítios A e B, respectivamente, localizados em uma molécula i e em uma molécula j e o parâmetro de volume de associação, $\beta^{A_iB_j}$. Esses parâmetros para mistura são calculados a partir dos parâmetros de compostos puros através de regras de combinação. Há várias regras de combinação testadas para a EdE CPA e as principais estão reportadas na tabela a seguir.

Tabela 2.1: Regras de combinação para a energia e o volume de associação para o termo de associação da EdE CPA (DERAWI *et al.*, 2003).

[1]RC	$\varepsilon^{A_iB_j}$	$\beta^{A_iB_j}$
RC-1	$\varepsilon^{A_iB_j} = \left(\varepsilon^{A_iB_i} + \varepsilon^{A_jB_j}\right)/2$	$\beta^{A_iB_j} = \left(\beta^{A_iB_i}\beta^{A_jB_j}\right)^{1/2}$
RC-2	$\varepsilon^{A_iB_j} = \left(\varepsilon^{A_iB_i} + \varepsilon^{A_jB_j}\right)/2$	$\beta^{A_iB_j} = \left(\beta^{A_iB_i} + \beta^{A_jB_j}\right)/2$
RC-3	$\varepsilon^{A_iB_j} = \left(\varepsilon^{A_iB_i}\varepsilon^{A_jB_j}\right)^{1/2}$	$\beta^{A_iB_j} = \left(\beta^{A_iB_i}\beta^{A_jB_j}\right)^{1/2}$
RC-4	$\varepsilon^{A_iB_j} = \left(\varepsilon^{A_iB_i}\varepsilon^{A_jB_j}\right)^{1/2}$	$\beta^{A_iB_j} = \left(\beta^{A_iB_i} + \beta^{A_jB_j}\right)/2$
Regra de combinação para a força de associação		
[2]RE	$\Delta^{A_iB_j}\left(\Delta^{A_iB_i}\Delta^{A_jB_j}\right)^{1/2}$	
[3]RE	$\Delta^{A_iB_j}\left(\Delta^{A_iB_i}\Delta^{A_jB_j}\right)^{1/2}\left(1 - e_{ij}\right)$	

1 RC- Regra de Combinação; **2** RE- Regra de Elliot e **3** REM- Regra de Elliot Modificada

As regras de combinação da Tabela 2.1 foram empregadas e testadas para algumas misturas de compostos que apresentam associação, e verifica-se que não há uma regra de combinação universal que represente de forma satisfatória todas as misturas (VOUTSAS *et al.*, 1999; FOLAS *et al.*, 2005). Na literatura, a regra de combinação RC-1 é a mais recomendada, pois essa é fundamentada na Mecânica Quântica (WOLBACH e SANDLER, 1998).

Um ponto fundamental para a modelagem de sistemas cujos compostos se associam é conhecer o esquema de associação. A parte associativa da EdE CPA originou-se da EdE SAFT e esta foi obtida a partir da teoria de perturbação de Wertheim (WERTHEIM, 1984 a, b). Wertheim desenvolveu a parte associativa levando em consideração algumas restrições. Estas são vistas na Figura 2.2.

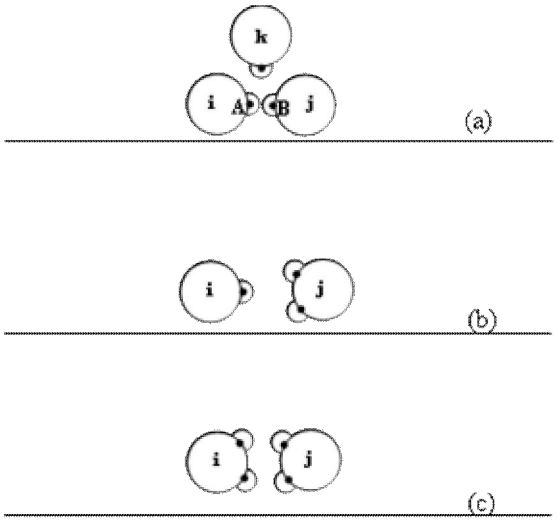


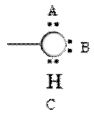
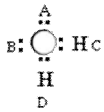
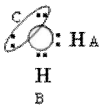
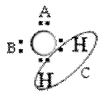
Figura 2.2: Configurações proibidas de acordo com as aproximações propostas por Wertheim: (a) Impedimento estérico. (b) número excessivo de sítios por molécula e (c) formação de ligação dupla, (CHAPMAN *et al.*, 1990).

Primeiro, quando as moléculas i e j estão suficientemente próximas, o sítio A da molécula i forma uma ligação com sítio B da molécula j, então a repulsão devido à presença das moléculas i, j e k, impede qualquer sítio da molécula k formar ligação com o sítio A ou B (Figura 2.2 a). Segundo, nenhum sítio da molécula i pode formar ligação simultaneamente com dois sítios da molécula j (Figura 2.2 b). Por último, formação de dupla ligação entre moléculas não é permitida (Figura 2.2 c). No estudo da EdE CPA é importante conhecer também a natureza dos sítios que participam de uma determinada ligação. Assim, podem-se

rotular quais tipos de sítios formam uma ligação como, por exemplo, dois sítios doadores ou dois sítios receptores de elétrons não podem participar de uma mesma ligação, apenas sítios com cargas de sinais contrários. Então, Huang e Radosz (1990) elaboraram uma estratégia para simplificar o conjunto de equações a ser resolvido. Eles propuseram esquemas de associação normalmente encontrados nos fluidos. Os esquemas de associação foram rotulados com um número, que corresponde ao número de sítios da molécula, e uma letra, que representa a natureza dos sítios presentes na molécula, e pode ser especificada como: **A** — quando os sítios possuem dupla polaridade e pode se associar com qualquer outro sítio; **B** — quando um dos sítios é doador de elétrons e o restante receptores de elétrons ou quando um dos sítios é receptor de elétrons e o restante doadores de elétrons; **C** — quando dois dos sítios presentes são receptores de elétrons (HUANG e RADOSZ, 1990).

A proposta de Huang e Radosz foi explicada de maneira mais esclarecedora por SOLMS *et al*. (2006) para compostos polares tais como água e álcoois (SOLMS *et al*., 2006). A Tabela 2.2 mostra os diferentes esquemas de associação para água e alcoóis.

Tabela 2.2: Diferentes tipos de associação para os álcoois e para a água (SOLMS *et al*., 2006)

Espécie	Fórmulas	Tipo	Sítios
Álcoois		3B	$X^A = X^B$; $X^C = 2X^A - 1$
		2B	$X^A = X^B$
Água		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$
		3B	$X^A = X^B$; $X^C = 2X^A - 1$
		3B	$X^A = X^B$; $X^C = 2X^A - 1$
		2B	$X^A = X^B$

Os três esquemas de associação são 2B, 3B e 4C. No esquema 2B, há dois sítios de associação por molécula, um receptor e um doador de elétrons. No esquema 3B, há três sítios de associação por molécula, dois receptores e um doador ou dois doadores e um receptor de elétrons. E finalmente, no esquema 4C, há quatro sítios de associação por molécula, dois doadores e dois receptores de elétrons. As simplificações reportadas na Tabela 2.2 são maneiras empregadas para reduzir o custo computacional introduzido pelo termo associativo proveniente da EdE SAFT. Devido ao aumento do esforço computacional acarretado pela energia de associação, várias formas modificadas de EdE CPA foram formuladas para contornar as dificuldades computacionais.

A primeira versão modificada da EdE CPA foi proposta por Kontogeorgis *et al.* (1999) que trocaram a função de distribuição radial de segmentos, dada pela Eq.(2.14), por uma outra mais simples proposta por Elliot *et al.* (1990), a nova função de distribuição radial de segmentos é dado por:

$$g(\eta) = \frac{1}{(1 - 1.9\eta)} \tag{2.19}$$

Na literatura, quando se usa a função de distribuição radial dada pela Eq.(2.19), a EdE é denominada de EdE CPA Simplificada e quando se usa a função de distribuição radial dada pela Eq.(2.14), a EdE é simplesmente chamada de EdE CPA.

Apesar das simplificações feitas acima, o custo computacional da EdE CPA pode ser, para alguns casos, muito alto para ser implementada em simuladores de processos que envolvem cálculos de equilíbrio de fases e balanços de energia. Os cálculos demandam não somente o cômputo das frações de moléculas não ligadas através de sítios pertencentes aos componentes, mas, freqüentemente, também de suas derivadas parciais de primeira e segunda ordens em relação às frações molares, temperatura e volume como, por exemplo, em processos que envolvem análise de estabilidades, cálculos de capacidade calorífica, curvas espinodais e pontos críticos (KAMIIDE, 1990). Elliott (1996) desenvolveu o primeiro método de se obter de forma mais eficiente as frações molares de moléculas não ligadas e, também, suas derivadas parciais de primeira ordem. No entanto, essa metodologia apresenta simplificações que não permitem generalizá-la a todos os sistemas químicos (ELLIOT, 1996). Michelsen e Hendriks (2001) apresentaram uma formulação com base na minimização interna da contribuição de associação à energia de Helmholtz de mistura em relação às variáveis de composição internas, a qual é utilizada nas simplificações dos cálculos de propriedades como

a pressão, o potencial químico e as derivadas dessas propriedades em relação à temperatura, volume e composição (MICHELSEN e HENDRIKS, 2001).

Outro método de cálculo foi desenvolvido por Tan *et al*.(2004). Essa metodologia é um procedimento de cálculo mais generalizado para modelos oriundos da teoria de perturbação. O procedimento usa uma estratégia que determina as frações de moléculas não ligadas através de sítios e, também, as primeiras e segundas derivadas parciais dessas frações com relação à temperatura, densidade e frações molares. A estratégia desse segundo método é aplicável tanto para a EdE SAFT quanto para outros modelos que utilizam o termo de associação originário da teoria de perturbação, e segundo os seus autores, ela contorna as deficiências apontadas na formulação desenvolvida por Michelsen e Hendriks. No entanto, os dois métodos são equivalentes em relação ao tempo computacional (MICHELSEN, 2004; TAN *et al*., 2004).

Devido ao volume de trabalhos na literatura que utilizam a metodologia formulada por Michelsen e Hendriks, convém aqui reportá-la de forma mais pormenorizada na Subseção 2.2.1. A Subseção 2.2.2 apresenta os procedimentos numéricos empregados na determinação das frações de moléculas não ligadas através de sítios e suas derivadas parciais em relação à temperatura, ao volume e às composições. Finalmente, a Seção 2.2.3 abordam-se as considerações finais sobre a EdE CPA.

2.2.1 Estratégia de Cálculo usando Minimização Interna de Sítios de Associação

Para ilustrar a fundamentação desse método, será utilizada a contribuição de associação das EdE SAFT (CHAPMAN *et al*., 1989) e CPA (YAKOUMIS *et al*., 1998), Considera-se, por exemplo, uma mistura com número total de mols n, volume V, em uma temperatura T. Nos modelos mencionados, a contribuição da associação para a energia de Helmholtz é definida como:

$$\frac{A^{assoc}}{RT} = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{1}{X^{A_i}} + \frac{1}{2} \right). \qquad (2.20)$$

Na Eq.(2.20), X^{A_i} denota a fração de componente i não ligado através de sítios do tipo A. Essas frações são estimadas a partir da resolução de um sistema de equações não-lineares.

$$X^{A_i} = \frac{1}{1+(1/V)\sum_j n_j \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \tag{2.21}$$

na qual $\Delta^{A_i B_j}$ está relacionada à força de associação entre o sítio do tipo A da molécula i e o sítio do tipo B da molécula j, sendo que aquela depende de T, V e **n**. Considere agora, por exemplo, a obtenção da pressão e do potencial químico. A pressão de associação é obtida pela diferenciação da Eq.(2.20):

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{A^{assoc}}{RT}\right). \tag{2.22}$$

Obtém-se:

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = -\sum_i n_i \sum_{A_i}\left(\frac{1}{X_{A_i}} - \frac{1}{2}\right)\frac{\partial X_{A_i}}{\partial V}. \tag{2.23}$$

Observa-se, na Eq.(2.23), a necessidade de diferenciar a Eq.(2.21) em relação ao volume. Os potenciais químicos de associação são obtidos pela seguinte expressão:

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{A^{assoc}}{RT}\right) = \sum_{A_i}\left(\ln X^{A_i} - \frac{1}{2}X^{A_i} + \frac{1}{2}\right) + \sum_j n_j \sum_{A_j}\left(\frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2}\right)\frac{\partial X^{A_j}}{\partial n_i}. \tag{2.24}$$

Com isso, necessita-se apenas diferenciar a Eq.(2.21) em relação a todas as variáveis de composição.

Para continuar a ilustrar as expressões provenientes do termo de associação que são necessárias em um cálculo típico, lembremos que, quando a pressão é especificada, o volume V é determinado iterativamente, geralmente através de algum procedimento numérico derivado do método de Newton. Neste caso, será necessário o cálculo de $\partial P/\partial V$. Examinando a Eq.(2.23), constata-se a necessidade da segunda derivada das frações de moléculas do componente i não ligadas através de sítios (X^{A_i}) em relação ao volume.

De acordo com Michelsen e Hendriks, as propriedades necessárias podem ser facilmente calculadas, pois a contribuição de associação da energia de Helmholtz resulta de uma minimização interna. Para demonstrar tal fato, considere uma função Q definida como:

$$Q(\mathbf{n}, T, V, \mathbf{X}) = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - X^{A_i} + 1 \right) - \frac{1}{2V} \sum_i \sum_j n_i n_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}. \quad (2.25)$$

As condições no ponto estacionário da função Q, quando diferenciada em relação à fração de sítios $\mathbf{X}$, são dadas por:

$\frac{\partial Q}{\partial X_{A_i}} = 0$, para todos os sítios,

Diferenciando a Eq.(2.25), obtém-se, após alguma manipulação algébrica:

$$\frac{1}{X^{A_i}} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j n_j \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}. \quad (2.26)$$

A Eq. (2.26) é equivalente à Eq.(2.21). Portanto, o valor de Q no ponto estacionário (pe) é:

$$Q_{pe} = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - X^{A_i} + 1 \right) - \frac{1}{2} \sum_i n_i \sum_{A_i} X^{A_i} \left(\frac{1}{V} \sum_j n_j \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right). \quad (2.27)$$

Após manipulações algébricas simples e o uso da Eq.(2.26), chega-se a:

$$Q_{pe} = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{1}{2} X^{A_i} + \frac{1}{2} \right) = \frac{A^{assoc}}{RT}. \quad (2.28)$$

Assim, o valor de Q no ponto estacionário é igual à contribuição de associação à energia livre de Helmholtz. Então, a contribuição de associação para a pressão toma a forma:

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = -\frac{\partial Q_{pe}}{\partial V}, \quad (2.29)$$

na qual a derivada de Q é calculada usando a regra da cadeia da seguinte maneira:

$$\frac{\partial Q_{pe}}{\partial V} = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{\mathbf{X}} + \sum_i \sum_{A_i} \frac{\partial Q}{\partial X^{A_i}} \frac{\partial X^{A_i}}{\partial V}. \tag{2.30}$$

No ponto estacionário, o valor de $\partial Q / \partial X^{A_i} = 0$ é nulo. Com isso, o valor da pressão de associação pode então ser calculado usando somente a derivada explícita de Q em relação ao volume.

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{2V}\sum_i \sum_j n_i n_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}\right). \tag{2.31}$$

A derivada acima fica:

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = \frac{1}{2V}\left(-h + \sum_i \sum_j n_i n_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial V}\right), \tag{2.32}$$

onde:

$$h = \frac{1}{V}\sum_i \sum_j n_i n_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left(1 - X^{A_i}\right). \tag{2.33}$$

Usando o mesmo procedimento para os potenciais químicos de associação, somente será necessária a derivada explícita de Q em relação à composição.

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \frac{1}{2V}\sum_k \sum_j n_k n_j \sum_{A_k} \sum_{B_j} X^{A_k} X^{B_j} \frac{\partial \Delta^{A_k B_j}}{\partial n_i}. \tag{2.34}$$

As Eqs.(2.32) e (2.34) dependem de derivadas da intensidade de associação. Na EdE CPA (YAKOUMIS *et al.*, 1998), a derivada da expressão para a intensidade de associação em relação ao volume fornece a seguinte expressão:

$$\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial V} = \Delta^{A_i B_j} \frac{\partial \ln g}{\partial V}. \tag{2.35}$$

Com isso, tem-se:

$$\sum_i \sum_j n_i n_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial V} = \frac{\partial \ln g}{\partial V} \sum_i \sum_j n_i n_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} = Vh \frac{\partial \ln g}{\partial V}.$$

Então, a Eq. (2.32) fica:

$$\frac{P^{assoc}}{RT} = -\frac{1}{2V}\left(1 - V\frac{\partial \ln g}{\partial V}\right)h = -\frac{1}{2V}\left(1 - V\frac{\partial \ln g}{\partial V}\right)\sum_i n_i \sum_{A_i}\left(1 - X^{A_i}\right). \tag{2.36}$$

Para os potenciais químicos de associação da CPA, procede-se de modo similar e chega-se em:

$$\frac{\mu_i^{assoc}}{RT} = \sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \frac{h}{2}\frac{\partial \ln g}{\partial n_i}. \tag{2.37}$$

Portanto, as expressões para a contribuição de associação para a pressão e para o potencial químico dado pelas Eqs. (2.36) e (2.37), respectivamente, não apresentam derivadas de frações de moléculas não ligados através de sítios, o que é conveniente em termos computacionais.

Expressões equivalentes que não envolvem as derivadas de **X** foram obtidas para a contribuição de associação de pressão e potencial químico (HENDRIKS *et al.*, 1997).

Michelsen e Hendriks avaliaram as derivadas parciais de segunda ordem da função de Helmholtz em relação à temperatura, volume e composição (MICHELSEN e HENDRIKS, 2001). Estas não envolvem derivadas primeiras de **X** em relação às variáveis do sistema. A matriz das derivadas segundas em relação às variáveis α pode ser escrita como:

$$\left(\frac{A^{assoc}}{RT}\right)_{\alpha\alpha} = Q_{\alpha\alpha} - Q_{\alpha\mathbf{X}} Q_{\mathbf{XX}}^{-1} Q_{\mathbf{X}\alpha}. \tag{2.38}$$

Onde α = temperatura, volume e composição,

No entanto, é possível mostrar que o último termo da Eq. (2.38) contém as derivadas de **X** em relação às variáveis α (MICHELSEN, 2004),

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \alpha} = -Q_{\mathbf{XX}}^{-1} Q_{\mathbf{X}\alpha} \tag{2.39}$$

Portanto, a partir da metodologia de minimização de energia interna, as contribuições de associação de pressão e potencial químico são aquelas das Eqs. (2.36) e (2.37), respectivamente (FOLAS *et al.*, 2005; FOLAS *et al.*, 2006; KONTOGEORGIS *et al.*, 2006; PERAKIS *et al.*, 2007).

2.2.2 Procedimentos Numéricos para Resolver a Parte Associativa da EdE CPA

Na EdE CPA, a pressão (P) é uma função da temperatura (T), volume molar ($\bar{V}$) e frações molares (**x**) originais dos compostos presentes. Numa EdE convencional, como a EdE de Soave-Redlich-Kwong ou a de Peng-Robinson, conhecidos os valores de $T\bar{V}\mathbf{x}$, o cálculo de P é imediato. Contudo, na EdE CPA, conhecidos os valores de $T\bar{V}\mathbf{x}$, é necessário determinar o valor da contribuição associativa antes de se poder calcular o valor da pressão. Numa implementação geral, aplicável a qualquer modo de associação, isso demanda cálculos iterativos. Para exemplificar a estrutura do cálculo, consideremos uma situação comum no contexto de equilíbrio de fases com equações de estado: a determinação do volume molar para certa especificação de TP**x**. Na EdE CPA, tal cálculo usa, tipicamente, ciclos iterativos aninhados: no ciclo externo, impõe-se uma estimativa para $\bar{V}$; no ciclo interno, usando-se os valores de T e **x** especificados e o valor de $\bar{V}$ arbitrado no ciclo externo, determina-se a contribuição associativa iterativamente. Como a resolução numérica da contribuição associativa precisa ser realizada todas as vezes que alguma propriedade termodinâmica é calculada com a EdE CPA, tal cômputo deve ser rápido e, sobretudo, confiável, Recentemente na literatura, surgiram procedimentos que pretendem satisfazer tanto ao requisito de rapidez e quanto ao de confiabilidade (MICHELSEN, 2006; KAKALIS *et al.*, 2006). Como foi comentado anteriormente, o procedimento desenvolvido por Michelsen é muito semelhante ao

procedimento formulado por Kakalis *et al*. (2006). Aqui, dar-se-á maior ênfase ao trabalho de Michelsen.

A notação da Eq.(2.25) com um índice para molécula e outro para diferentes sítios contribui de modo significativo para o alto custo computacional. Então, Michelsen apresentou uma maneira de compactar a função Q em poucos índices e, conseqüentemente, reduzir a quantidade de somatórios. O procedimento é descrito a seguir e ilustrado com o seguinte exemplo: considere uma mistura de três componentes, onde os componentes 1, 2 e 3 possuem dois, três e nenhum sítio, respectivamente. Assim, os sítios pertencentes ao componente 1 são rotulados como X_1 e X_2, e os que pertencem ao componente 2 são especificados como X_3, X_4 e X_5. O número de mols de um dado sítio k é denotado por m_k, e o número total de diferentes sítios por S. Por isso, nesse exemplo, temos: $m_1 = m_2 = n_1$, $m_3 = m_4 = m_5 = n_2$ e $S = 5$.

Usando essa notação, a Eq. (2.25) pode ser escrita como:

$$Q(\mathbf{X},\mathbf{m}) = \sum_{k}^{S} m_k \left(\ln X_k - X_k + 1\right) - \frac{1}{2V}\sum_{k}^{S}\sum_{l}^{S} m_k m_l X_k X_l \Delta^{kl}. \qquad (2.40)$$

Onde:

$$X_k = \frac{1}{1 + \sum_{l}^{S} \left(m_l / V\right) \Delta^{kl} X_l}. \qquad (2.41)$$

Para compactar a expressão, definem-se os elementos da matriz **K**,

$$K_{lk} = K_{kl} = \frac{m_l m_k \Delta^{kl}}{V}$$

Assim, além da solução para **X** que maximiza a função objetivo, deve-se determinar os elementos da matriz **K**. Agora, a função objetivo é dada por:

$$Q(\mathbf{X},\mathbf{m}) = \sum_{k}^{S} m_k \left(\ln X_k - X_k + 1\right) - \frac{1}{2}\sum_{k}^{S}\sum_{l}^{S} K_{kl} X_k X_l. \qquad (2.42)$$

Com o vetor gradiente igual a,

$$g_k = \frac{\partial Q}{\partial X_k} = m_k \left(\frac{1}{X_k} - 1 \right) - \sum_{l}^{S} K_{kl} X_l, \tag{2.43}$$

e a matriz Hessiana dada por:

$$H_{kl} = -\left(\frac{m_k}{X_k^2} \right) \delta_{kl} - K_{kl}. \tag{2.44}$$

O procedimento completo emprega uma etapa inicial de resolução numérica por substituição sucessiva seguida de iterações finais em que se usa um método de maximização de segunda ordem. Esse método de segunda ordem utiliza uma matriz Hessiana modificada de forma a garantir que ela seja negativa definida em todas as iterações. Primeiro apresentaremos o método de substituição sucessiva e em seguida, o método de segunda ordem.

I. Método de Substituição Sucessiva,

A forma da Eq. (2.41) sugere imediatamente o uso do método de substituição sucessiva, como mostra a seguir:

$$X_k^{(n+1)} = f_k\left(\mathbf{X}^{(n)}\right) = \frac{m_k}{m_k + \sum_{l}^{S} K_{kl} X_l^{(n)}}. \tag{2.45}$$

Esse método converge rapidamente quando **f** é fracamente dependente de **X**, quando os valores assumidos por K_{kl} são baixos. Essa metodologia foi avaliada para alguns esquemas de associação e verificou-se que para alguns casos foi necessário aplicar o método de substituição sucessiva modificado. Assim, troca-se a Eq. (2.45) por:

$$X_k^{(n+1)} = (1-\omega)\frac{m_k}{m_k + \sum_{l}^{S} K_{kl} X_l^{(n)}} + \omega X_k^{(n)}. \tag{2.46}$$

Quando o parâmetro for ω igual a zero, o método corresponde ao caso não modificado e de acordo com Michelsen, um valor razoável para esse parâmetro deve está compreendido no intervalo entre 0,2 e 0,3. Embora o método de substituição sucessiva modificado melhore a convergência, esse deve ser empregado com cautela, pois para alguns casos pode ocorrer um efeito contrário (MICHELSEN, 2006).

II. Método de Segunda Ordem

Devido à baixa convergência do método de substituição sucessiva combinado com o fato de que o problema pode ser formulado como uma maximização sem restrições cuja convergência global pode ser garantida, então, o método de segunda ordem pode ser considerado uma alternativa vantajosa, principalmente, porque a matriz Hessiana do problema em questão é bastante simples e de baixo custo computacional.

De acordo com Michelsen, o método de segunda ordem pode ser avaliado de maneira vantajosa com o seguinte esquema iterativo:

$$\hat{\mathbf{H}}\Delta\mathbf{X} + \mathbf{g} = \mathbf{0}. \tag{2.47}$$

Onde $\hat{\mathbf{H}}$ é a matriz Hessiana modificada que possui as seguintes propriedades:

a) Negativa definida para todo $\mathbf{X}$.
b) Na solução, $\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{H}$.

A primeira propriedade implica que a direção de $\Delta\mathbf{X}$ será sempre ascendente. Caso a função objetivo, Q, decresça, o passo $\Delta\mathbf{X}$ é seccionado até o aumento do valor de Q.
A matriz Hessiana modificada pode ser obtida da seguinte forma:

$$\frac{m_k}{X_k^2} = \frac{1}{X_k}\frac{m_k}{X_k}. \tag{2.48}$$

Substituindo a Eq. (2.43) na equação acima, obtém-se:

$$\frac{m_k}{X_k^2} = \frac{1}{X_k}\left(m_k + \sum_{l}^{S} K_{kl} X_l + g_k\right). \tag{2.49}$$

Então, substituindo a Eq. (2.49) na Eq.(2.44), e sabendo que g_k é igual a zero na solução, a matriz Hessiana modificada é dada por:

$$\hat{H}_{kl} = -\left(\frac{1}{X_k}\left(m_k + \sum_{j}^{S} K_{kj} X_j\right)\right)\delta_{kl} - K_{kl}. \tag{2.50}$$

Com isso, a segunda propriedade de $\hat{\mathbf{H}}$ é diretamente provada, Michelsen sugeriu um algoritmo que garante a convergência global do procedimento acima estabelecido, Esse é formulado da seguinte forma:

1. Faça uma estimativa inicial arbitrária, $\mathbf{X}^{\mathbf{old}}$.
2. Calcule o passo, $\Delta\mathbf{X}$, a partir da Eq.(2.47).
3. Faça, $\mathbf{X}^{new} = \mathbf{X}^{old} + \Delta\mathbf{X}$.
4. Verifique se todos os elementos de $\mathbf{X}^{new}$ são positivos. Isso pode ser feito usando o seguinte artifício:

$$X_m^{new} = \max\left(X_m^{old} + \Delta\mathbf{X}, 0.20 X_m^{old}\right).$$

5. Verifique se o valor da função objetivo aumenta.
6. Se a condição 5 não for satisfeita, faça $\Delta\mathbf{X} = \frac{1}{2}\Delta\mathbf{X}$ e retorne a Etapa 2.
7. Verifique a convergência. Se não convergir, faça, $\mathbf{X}^{old} = \mathbf{X}^{new}$ e retorne a Etapa 1.

O custo computacional para resolver a EdE CPA é muito alto, principalmente, quando o volume molar é a variável a ser determinada. Assim, a proposta da metodologia descrita anteriormente emprega *loops* aninhados. No loop externo, determina-se o volume molar, enquanto que no loop interno, as equações de associação são resolvidas para a

determinação de **X**. Adicionalmente, Michelsen aborda alguns procedimentos necessários para uma implementação segura da metodologia.

i. Inicialmente, todos os elementos do vetor **X** têm seus valores iguais a 0,2.
ii. O valor 0,2 é assumido para o parâmetro, ω, e as primeiras cinco etapas empregam o método de substituição sucessiva; e
iii. Subseqüentemente, o método de segunda ordem é usado para convergir às equações.

Além disso, o mesmo autor apresenta um algoritmo para determinar o volume molar empregando a EdE CPA ou SAFT. As etapas desse algoritmo são reportadas a seguir:
Primeiro, define-se uma densidade reduzida, ξ, que é definida como a razão entre a densidade atual e a densidade correspondente ao covolume, $\xi = \frac{b}{\bar{V}}$. Assim, a solução desejada fica compreendida no intervalo entre zero e um, ou seja, $0 < \xi < 1$. Inicialmente, o limite mínimo, ξ_{min}, é admitido como zero, e o limite máximo, ξ_{max}, é admitido como um.

1) Caso a EdE seja a SAFT, a equação a ser resolvida é $F(\xi) = P(\xi) - P^{esp}$; ou $F(\xi) = (1-\xi)\left(P(\xi) - P^{esp}\right)$, caso a EdE seja a CPA.
2) As estimativas iniciais dependem das EdEs empregadas e também das raízes a serem encontradas, estimativas iniciais (ξ) são 0,5 e 0,99 para a EdE SAFT e CPA, respectivamente, para a raiz da fase líquida. Se a raiz é da fase vapor, os valores das estimativas iniciais de ξ são: $\xi = 0$ para a EdE SAFT, e $\xi = b/\left[b + (RT/P)\right]$ para a EdE CPA.
3) Calcule, na iteração n, os valores atuais de F e $dF/d\xi$. Isso pode ser feito de uma forma alternativa, trocando a derivada $dF/d\xi$ por $\Delta F/\Delta\xi$, onde $\Delta F = F^{(n)} - F^{(n-1)}$ e $\Delta\xi = \xi^{(n)} - \xi^{(n-1)}$.
4) Se $F > 0$, $\xi_{max} = \xi$, Caso contrário, $\xi_{min} = \xi$.
5) Calcule um novo valor, ξ_{new}, usando o método de Newton:

$$\xi_{new} = \xi^{(n)} - \frac{F^{(n)}}{dF^{(n)}/d\xi}.$$

6) Se $\xi_{min} < \xi_{new} < \xi_{max}$, $\xi^{(n+1)} = \xi_{new}$, Caso contrário, $\xi^{(n+1)} = (\xi_{min} + \xi_{max})/2$,
7) O processo iterativo continua até convergir.

2.2.3 Considerações Finais sobre EdE CPA

Após os estudos apresentados, a forma funcional da EdE CPA encontrada na literatura é aquela cuja a pressão de associação é dada por Michelsen e Hendriks (MICHELSEN e HENDRIKS, 2001) e a função de distribuição radial dada por Elliott (ELLIOT *et al.*, 1990). Assim, a expressão da EdE CPA para mistura fica:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}\left(\bar{V} + b\right)} - \frac{1}{2}\frac{RT}{\bar{V}}\left(1 + \rho\frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right)\sum_i x_i \sum_{A_i}\left(1 - X^{A_i}\right) \qquad (2.51)$$

Os termos desta equação já foram definidos anteriormente. Os detalhes a respeito de regras de mistura não serão reportados aqui, pois essas dependem do tipo de sistemas a serem estudados. Convém ressaltar que várias EdE originalmente cúbicas foram usadas para descrever a parte não associativa da EdE CPA. Por exemplo, a EdE SRK e a EdE Peng-Robinson (PERAKIS *et al.*, 2006; PERAKIS *et al.*, 2007; VOUTSAS *et al.*, 2007). Apesar de sua simplicidade e popularidade, a EdE CPA deve ser utilizada com cautela, pois o custo computacional empregado é bem maior que os custos das EdE cúbicas tradicionais; assim, o benefício obtido quando se emprega a EdE CPA deve compensar o dispêndio de tempo computacional. Para sistemas que contém glicóis, água e aminas, a EdE CPA vem se mostrando exitosa. No entanto, para outros sistemas, há necessidade de se investigar os parâmetros de interação binária e suas correlações com a temperatura. Assim, a EdE CPA pode ser encarada como uma equação de estado para sistemas polares, embora não tenha uma base teórica sólida como a EdE SAFT.

2.3 Equação de estado MTC

Existe um grande número de alternativas para o desenvolvimento de modelos baseados em Termodinâmica Estatística, uma das quais se baseia na subdivisão do espaço em um reticulado (*lattice*). Nessa classe de modelos, admite-se que cada segmento molecular não esteja livre para ocupar qualquer posição do espaço, mas apenas os sítios do reticulado. Embora isso represente a inserção no modelo de uma restrição inexistente na natureza, esse tipo de estratégia pode simplificar bastante a dedução e a forma funcional do modelo gerado.

Alguns modelos termodinâmicos bem conhecidos podem ser obtidos usando a idéia de reticulado como, por exemplo, o modelo de Flory-Huggins, deduzido na década de 1940, mas ainda hoje muito utilizado na área de polímeros. Outro exemplo é o modelo UNIQUAC, deduzido na década de 1970, mas que também continua sendo muito utilizado na área de projeto de processos químicos. Esses dois modelos fornecem expressões para G^E e uma das hipóteses nas suas respectivas deduções é a de que todos os sítios do reticulado encontram-se ocupados por algum segmento molecular, ou seja, não há sítios vazios na rede. Com isso, não se pode calcular o efeito da pressão sobre as propriedades do sistema e, por este motivo, a aplicação de tais modelos é limitada ao cálculo de propriedades de fases líquidas em pressões baixas ou moderadas. Entretanto, o modelo UNIQUAC foi tão exitoso para o cálculo de equilíbrio de fases de misturas contendo compostos polares e apolares que, ao longo dos anos, surgiram diversas variantes e o modelo serviu como base para o desenvolvimento do modelo UNIFAC, que utiliza a idéia de cálculo de propriedades termodinâmicas através de contribuição dos grupos.

A equação de estado baseada na teoria de reticulados que será descrita a seguir (EdE MTC – Mattedi-Tavares-Castier) foi inicialmente deduzida por Tavares (TAVARES, 1992). Há várias características interessantes nesse modelo que vale a pena destacar, Uma distinção importante em relação aos modelos de Flory-Huggins e UNIQUAC, mencionados anteriormente, é que se admite possibilidade de presença de sítios vazios no reticulado. Com isso, para um sistema com certa quantidade de material, é possível variar o volume, e conseqüentemente a densidade, através da variação do número de sítios vazios no reticulado. Assim, diferentemente dos modelos para G^E mencionados, a EdE MTC serve para estimar o efeito da pressão sobre o volume dos sistemas, o que é essencial para que o modelo possa ser aplicado a cálculos de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases em pressões elevadas.

Outra característica importante da EdE MTC é que se admite que cada molécula possua três regiões: uma doadora de elétrons, outra receptora de elétrons e outra que interage apenas através de forças de dispersão. Cada uma dessas regiões é caracterizada por parâmetros de volume, área e de energia de interação. A caracterização de regiões através da doação e recepção de elétrons é importante para modelar as propriedades termodinâmicas de compostos muito polares que formam ligações de hidrogênio. A EdE MTC obedece alguns limites teóricos interessantes que podem ser estabelecidos a partir da obtenção da expressão de G^E correspondente ao modelo. Admitindo-se que não haja sítios vazios no reticulado e

reinterpretando-se as regiões da molécula como grupos, obtém-se a expressão do modelo de contribuição de grupos UNIFAC. Adicionalmente, considerando-se que cada molécula tenha apenas uma região (e não três regiões), obtém-se o modelo UNIQUAC. Portanto, a EdE MTC constitui uma generalização de modelos amplamente utilizados para o projeto de processos químicos, mas que são limitados a cálculos de equilíbrio a pressões baixas ou moderadas.

A organização desta parte do texto foi estabelecida como descrito a seguir, A teoria de van der Waals Generalizada (TVWG) e o modelo de gás reticulado que deram origem a EdE MTC são apresentados na Subseção 2.3.1. A forma funcional da EdE MTC e de seu coeficiente de Fugacidade são apresentados na Subseção 2.3.2, Finalmente, as aplicações da EdE MTC e as considerações finais são apresentadas na Subseção 2.2.3.

2.3.1 Teoria de van der Waals Generalizada

A Mecânica Estatística é uma ferramenta atualmente utilizada para o desenvolvimento de modelos para o cálculo de propriedades termodinâmicas. A conexão entre a Mecânica Estatística e a Termodinâmica Clássica é feita através da função de partição. Esta contém toda informação a respeito das interações repulsivas e atrativas dos constituintes do sistema; a função normalmente empregada para a formulação de modelos é função de partição canônica cujas variáveis especificadas são a temperatura (T), volume (V) e o vetor do número de mols de cada componente (**N**) do sistema. A relação entre a energia de Helmholtz e a função de partição é dada a seguir (SILVA, 1997; HILL, 1962; MCQUARRIE, 1976):

$$A = -k_B T \ln\left(T, V, \mathbf{N}\right). \tag{2.52}$$

A Teoria de van der Waals Generalizada foi reportada por Sandler (SANDLER, 1985) e, de acordo com essa teoria, a função de partição canônica pode ser escrita como um produto de uma contribuição atérmica, $Q^{at}\left(T, V, \mathbf{N}\right)$, e uma contribuição residual, $Q^{res}\left(T, V, \mathbf{N}\right)$.

$$Q\left(T, V, \mathbf{N}\right) = Q^{at}\left(T, V, \mathbf{N}\right).Q^{res}\left(T, V, \mathbf{N}\right). \tag{2.53}$$

onde:

$$Q^{at}\left(T,V,\mathbf{N}\right)=\left[\prod_{i}\frac{f_i\left(T\right)}{N_i\,!}\left(\frac{V}{\Lambda_i^3}\right)^{N_i}\right]\left[\frac{V_f}{V}\right]^{N}, \tag{2.54}$$

$$Q^{res}\left(T,V,\mathbf{N}\right)=\exp\left(-\frac{1}{k_B}.\int_0^{1/T}U^C\left(T,V,\mathbf{N}\right)d\left(1/T\right)\right) \tag{2.55}$$

Na Eq.(2.54), $f_i\left(T\right)$ é uma função de temperatura que contabiliza a energia intramolecular, a flexibilidade e a simetria, Λ_i é o comprimento de onda de de Broglie, V_f é volume livre e k_B é a constante de Boltzmann.

No modelo de gás reticulado, o fluido é dividido em M células de volume fixo V^* e de número de coordenação Z_C e é descrito assumindo a aditividade em pares e que somente as interações entre os segmentos ocupando células imediatamente vizinhas são contabilizadas. Os efeitos volumétricos são contabilizados pela inclusão de células vazias. As moléculas são divididas em grupos e as propriedades destes independem do tipo de moléculas a que pertencem. O número de segmentos (r_i), o número de contatos externos ($Z_C q_i$) e o volume de compactação ($r_i V^*$) de uma molécula do tipo i que contém ng grupos são dados por:

$$r_i=\sum_{a=1}^{ng}\nu_i^a R^a. \tag{2.56}$$

$$Z_C q_i=\sum_{a=1}^{ng}\nu_i^a Z_C Q^a. \tag{2.57}$$

$$r_i V^*=\sum_{a=1}^{ng}\nu_i^a V^a. \tag{2.58}$$

Nestas equações, ν_i^a é o número de grupos do tipo *a* que compõem a molécula do tipo **i**, R^a, $Z_C Q^a$ e V^a são as contribuições de cada grupo do tipo *a*, para o número de segmentos, número de contatos externos e para volume de compactação, respectivamente. Observando as Eqs. (2.56) e (2.58) obtém-se a relação $R^a = V^a/V^*$. Os valores médios de r e $Z_C q$ são dados por:

$$r = \sum_{i=1}^{nc} x_i r_i \tag{2.59}$$

$$Z_C q = \sum_{i=1}^{nc} x_i Z_C q_i \tag{2.60}$$

Define-se um volume reduzido ($\tilde{v}$) como a razão entre o volume total e o volume de compactação:

$$\tilde{v} = \frac{V}{NrV^*} = \frac{V^* M}{NrV^*} = \frac{M}{Nr} \tag{2.61}$$

Para contabilizar a função de partição atérmica, Eq.(2.54), empregou-se o modelo de *Staverman-Guggenheim* que contabiliza os efeitos entrópicos configuracionais de diferenças de tamanho e geometria entre as moléculas. A expressão é escrita como:

$$\begin{aligned} \ln Q^{at}\left(T,V,\mathbf{N}\right) &= \sum_{i=1}^{nc} N_i \ln\left(f_i\left(T\right)\right) + \left(1-\frac{Z_C}{2}\right)\ln M! - \sum_{i=1}^{nc} \ln N_i! - \ln\left(M-rN\right)! \\ &+ \frac{Z_C}{2}\left[\ln\left(M-rN+qN\right)!\right] + \sum_{i=1}^{nc} \ell_i N_i \ln M. \end{aligned} \tag{2.62}$$

onde o parâmetro ℓ_i contabiliza os efeitos de não linearidade da molécula e é definido a seguir como:

$$\ell_i = \frac{Z_C}{2}\left(r_i - q_i\right) - \left(r_i - 1\right). \tag{2.63}$$

Para determinar a função de partição residual, é necessário determinar a energia interna configuracional. As células vazias são consideradas como um componente que contém um único grupo cujos índices do grupo e de componentes são iguais a zero e, ainda, considerando aditividade em pares, a energia interna configuracional é dada por:

$$U^C = \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{nc}\sum_{a=0}^{ng} N_i \nu_i^a Z_C Q^a \sum_{b=0}^{ng} \wp^{ba}\omega^{ba} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} N_i \nu_i^a Z_C Q^a \sum_{b=1}^{ng} \wp^{ba}\omega^{ba}. \tag{2.64}$$

onde ω^{ba} é a energia de interação entre os grupos *b* e *a*. A expressão à direita da Eq. (2.64) é uma conseqüência do fato da energia de interação entre uma célula vazia e qualquer outra ser igual a zero. Nas equações, $\wp^{ba}$ representa a probabilidade de contato entre um grupo central *a* e um grupo vizinho *b* na distribuição mais provável num *ensemble* canônico. Essa distribuição mais provável é dada pela distribuição reportada por Wilson para modelos de composição local (WILSON, 1964). A normalização utilizada e a distribuição mais provável são:

$$\sum_{b=0}^{ng} \wp^{ba} = 1, \tag{2.65}$$

$$\frac{\wp^{ba}}{\wp^{aa}} = \frac{\wp^{b}\gamma^{ba}}{\wp^{a}\gamma^{aa}}. \tag{2.66}$$

Onde:

$$\gamma^{ba} = \exp\left(\frac{-Z_C\omega^{ba}}{2\Psi kT}\right). \tag{2.67}$$

A expressão ($Z_C/2\Psi$) é um parâmetro característico do retículo que é equivalente ao fator de não-randomicidade definido no modelo de NRTL (RENON, PRAUSNITZ, 1968). O parâmetro Ψ é um parâmetro empírico universal e independente de temperatura, volume e composição, $\wp^{b}$ é a razão entre o número de sítios de contato do tipo *b* e o número total de sítios de contato.

$$\wp^{b} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \nu_i^b N_i \left(Z_C Q^b\right)}{\sum_{k=0}^{nc}\sum_{m=0}^{ng} N_k \nu_k^m \left(Z_C Q^m\right)} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \nu_i^b N_i Q^b}{N_0 + qN}. \tag{2.68}$$

Onde N_0 é o número total de células vazias (para uma célula vazia, $Q^0 = q_0 = R^0 = r_0 = 1$). A partir das Eqs. (2.65) a (2.67), obtém-se:

$$\wp^{ba} = \frac{\wp^{b}\gamma^{ba}}{\wp_0 + \sum_{m=1}^{ng} \wp^{m}\gamma^{ma}}. \tag{2.69}$$

Onde $\wp_0$ é a razão entre o número de sítios de contato de células vazias e o número total de sítios de contato, e pode ser escrita como:

$$\wp_0 = \frac{N_0}{N_0 + qN} = \frac{M - rN}{M - rN + qN}. \tag{2.70}$$

As frações de contatos podem ser escritas em base livre de vazios como:

$$S^{b} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \nu_i^{b} N_i \left(Z_C Q^{b}\right)}{Z_C qN} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \nu_i^{b} N_i Q^{b}}{qN}. \tag{2.71}$$

Usando a Eq. (2.71) e a definição de volume reduzida dado pela Eq.(2.61), as frações de contato das Eqs.(2.68) e (2.70) podem ser escritas como:

$$\wp^{b} = \frac{S^{b}\left(q/r\right)}{\tilde{v} - 1 + \left(q/r\right)}. \tag{2.72}$$

$$\wp_0 = \frac{\tilde{v} - 1}{\tilde{v} - 1 + \left(q/r\right)}. \tag{2.73}$$

Introduzindo as Eqs. (2.72) e (2.73) na Eq.(2.69), chega-se em:

$$\wp^{ba} = \frac{\left(q/r\right) S^{b}\gamma^{ba}}{\tilde{v} - 1 + \left(1/r\right)\Gamma^{a}}. \tag{2.74}$$

Onde:

$$\Gamma^{a} = \sum_{m=1}^{ng} S^{m}\gamma^{ma}. \tag{2.75}$$

Introduzindo a Eq. (2.75) na expressão da energia interna configuracional dada pela Eq.(2.64), obtém-se:

$$U^C = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} N_i \nu_i^a Z_C Q^a \sum_{b=1}^{ng} \frac{(q/r) S^b \gamma^{ba} \omega^{ba}}{\tilde{v} - 1 + (q/r)\Gamma^a}. \tag{2.76}$$

Definido $u^{ba} = \frac{Z_C N_{av}}{2\Psi}\omega^{ba}$, onde N_{av} é o número de Avogadro, e, ainda, identificando o termo como $\gamma^{ba} = \exp\left(\frac{-u^{ba}}{RT}\right)$ e usando a Eq.(2.71), a Eq. (2.76) pode ser escrita como:

$$U^C = \frac{\psi N}{r N_{av}} \sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} N_i \nu_i^a Q^a \sum_{j=1}^{nc}\sum_{b=1}^{ng} \frac{N_j \nu_j^b Q^b \gamma^{ba} u^{ba}}{\tilde{v} - 1 + (q/r)\Gamma^a}. \tag{2.77}$$

Substituindo a Eq. (2.77) na Eq. (2.76) e integrando, a função de partição residual é determinada por:

$$\ln Q^{res} = -\psi \sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} N_i \nu_i^a Q^a \ln\left(\frac{\tilde{v} - 1 + (q/r)}{\tilde{v} - 1 + (q/r)\Gamma^a}\right). \tag{2.78}$$

Os detalhes dessas deduções reportadas anteriormente podem ser vistos na literatura (TAVARES, 1992; SILVA, 1997).

2.3.2 Equações de Estado e Coeficiente de Fugacidade

A equação de estado e o coeficiente de fugacidade do componente i ($\hat{\phi}_i$) são obtidos a partir de derivadas apropriadas da energia de Helmholtz, respectivamente, por:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}}. \tag{2.79}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\mu_i}{kT} - \frac{\mu_i^{ref}}{kT} - \ln(x_i P) = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} - \frac{\mu_i^{ref}}{kT} - \ln(x_i P). \tag{2.80}$$

O estado de referência adotado (indicado pelo índice ref) é o de gás ideal puro a 1 atm na temperatura do sistema. As expressões finais para o fator de compressibilidade (Z) e o coeficiente de fugacidade do componente **i** ($\hat{\phi}_i$) são, respectivamente:

$$Z = \frac{P\,v^*\tilde{v}\,r}{RT} = \tilde{v}r.\ln\left[\frac{\tilde{v}}{(\tilde{v}-1)}\right] + \frac{Z_C}{2}.\tilde{v}r.\ln\left[\frac{(\tilde{v}-1+q/r)}{\tilde{v}}\right] + \ell$$
$$-\frac{\tilde{v}.\Psi.(q/r)}{\tilde{v}-1+(q/r)}.\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} x_i \nu_i^a Q^a.\frac{(\Gamma^a-1)}{\tilde{v}-1+(q/r).\Gamma^a}. \tag{2.81}$$

$$\ln\hat{\phi}_i = -r_i \ln\left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+(q/r)}\right] + (1-\ell_i)\ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+(q/r)}\right] + \frac{\Psi.(q/r).(q_i-r_i)}{\tilde{v}-1+(q/r)} +$$
$$\Psi\sum_{a=1}^{ng}\nu_i^a.Q^a.\ln\left[\frac{\tilde{v}-1+(q/r)}{\tilde{v}-1+(q/r).\Gamma^a}\right] - \frac{\Psi}{r}.\sum_{k=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} x_k.\nu_k^a.Q^a\,\frac{\left(\sum_{e=1}^{ng}\nu_i^e.Q^e.\gamma^{ea} - r_i\right)}{\tilde{v}-1+(q/r).\Gamma^a} \tag{2.82}$$
$$-\ln Z.$$

Alguns comentários devem ser feitos a respeito dos parâmetros que caracterizam as Eqs, (2.81) e (2.82). Seguindo as mesmas considerações feitas por Tavares e colaboradores, o número de coordenação do retículo (Z_C) foi admitido como 10 e a constante empírica universal (Ψ) foi fixada em 1 (TAVARES, 1992; TAVARES e RAJAGOPAL, 1992). O volume de célula molar foi fixado em 5 cm^3/mol como sugerido por Silva (SILVA, 1997) e o volume de compactação molar (v^a) de um grupo do tipo a é dado por:

$$v^a = v_\infty^a.\left[1 - A^a.\exp\left(\frac{-3u^{aa}}{RT}\right)\right]^3. \tag{2.83}$$

Onde v_∞^a é o volume de compactação molar de um grupo do tipo *a* independente da temperatura, u_0^{aa}/R é o parâmetro da energia de característica de interações entre os grupos do tipo *a* independente da temperatura. O parâmetro A^a é ajustado a partir de dados experimentais. A dependência da energia característica com a temperatura é dada por:

$$\frac{u^{ba}}{R} = \frac{u_0^{ba}}{R}\left(1 + \frac{B^{ba}}{T}\right). \tag{2.84}$$

O número de segmentos ocupados por um grupo *a* (R^a) é determinado pela expressão, $R^a = v^a / v^*$, conforme mostra as Eq. (2.56) e Eq.(2.58)). Assim, os parâmetros que devem ser conhecidos para a resolução das Eqs. (2.81) e (2.82) são: v_∞^a, Q^a, u_0^{aa}/R, A^a, e B^{aa} para cada grupo; u_0^{ba}/R e B^{ba} para as interações entre diferentes grupos.

2.3.3 Aplicações da Equação de Estado MTC

Partindo da formulação geram-se diversos modelos termodinâmicos através da utilização de diferentes termos para a contribuição repulsiva à energia de Helmholtz dos sistemas (TAVARES, 1992), Silva (SILVA, 1993). Dentre os vários termos testados, o de Staverman-Guggenheim, originalmente utilizado por Tavares (TAVARES, 1992), foi o que teve melhor desempenho, consolidando assim a forma funcional da EdE MTC. As comparações foram baseadas em cálculos de equilíbrio de fases de várias substâncias, polares e apolares, com ampla faixa de massa molar.

Uma extensão importante do modelo foi a geração de uma variante baseada na idéia de contribuição de grupos (SILVA, 1998). Conforme foi mencionado anteriormente, a reinterpretação da EdE MTC como um modelo de contribuição de grupos é imediata. Para isso, em vez de considerar a existência de apenas três regiões por molécula (doadora de elétrons, receptora de elétrons e que interage via forças de dispersão), considera-se que cada molécula seja constituída por um determinado número de grupos como no bem conhecido modelo UNIFAC. A vantagem potencial desse tipo de abordagem é permitir cálculos preditivos para sistemas a respeito dos quais não existem dados experimentais medidos. O modelo obtido foi utilizado para o cálculo de equilíbrio de fases de alcanos (lineares ou ramificados) e álcoois puros e de sistemas binários por eles constituídos, Para alcanos com até 12 átomos de carbono, os desvios na pressão de vapor de compostos puros encontram-se abaixo de 1,7%, Embora desvios maiores ocorram para alcanos entre 14 e 28 átomos de carbono, a concordância com os dados experimentais disponíveis foi satisfatória.

A EdE MTC, em sua forma molecular, também foi utilizada para realizar o cálculo de pontos críticos de ELV e ELL de misturas binárias alcano+alcano e alcano+álcool

(MATTEDI *et al.*, 2000). Observou-se que o modelo foi capaz de gerar diversos tipos de diagramas críticos, A versão por contribuição de grupos foi utilizada para o cálculo de pontos críticos de misturas de alcanos (MATTEDI *et al.*, 2002) e, também, sistemas poliméricos (ARCE *et al.*, 2006; ARCE *et al.*, 2008).

Diferentemente do que ocorre com a EdE CPA, não existem ainda estudos publicados sobre a aplicação da EdE MTC para sistemas constituídos por compostos que possam se associar através de ligações de hidrogênio. Entretanto, a experiência prévia acumulada sobre essa EdE, principalmente, com os sistemas constituídos por alcanos e álcoois, cria a expectativa de que a EdE MTC seja bem sucedida para modelar o equilíbrio de fases dos sistemas de sistemas polares.

2.4 Modelos Termodinâmicos de Soluções Eletrolíticas

O estudo do comportamento termodinâmico de soluções constituídas por espécies iônicas é de grande importância, pois inúmeros sistemas de interesse industrial, geológico e biológico apresentam tais espécies em solução, Normalmente, as equações de estado tradicionais como as de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong apresentam resultados insatisfatórios quando aplicadas na modelagem de sistemas constituídos por sais dissolvidos. Essas dificuldades se devem, principalmente, ao tipo de interações entre as espécies presentes. Em soluções de eletrólitos, há espécies de natureza iônica e molecular e, conseqüentemente, além das interações de van der Waals típicas, há também interações de natureza eletrostáticas. Diferentemente das forças de van der Waals que são de curto alcance, as forças eletrostáticas são de longo alcance, As forças de longo alcance conferem ao sistema de eletrólitos um comportamento anômalo mesmo em soluções diluídas de eletrólitos.

Nesta seção, serão apresentados os modelos empregados em modelagem de comportamento de soluções de eletrólitos, sendo que a ordem de apresentação segue a ordem cronológica das formulações. A Subseção 2.4.1 apresenta a formulação, simplificações e limitações do modelo desenvolvido por Debye e Hückel (DEBYE e HÜCKEL, 1923). A Subseção 2.4.2 aborda as extensões do modelo de Debye-Hückel a partir de modelos semi-empíricos propostos por Guggenheim e aperfeiçoados por Pitzer. A Subseção 2.4.3 apresenta o modelo formulado por Chen e colaboradores a partir das idéias do modelo de composição local proposto por Renon e Prausnitz, para descrever as interações de curto alcance, e do modelo de Debye-Hückel estendido por Pitzer, para representar as interações eletrostáticas de longo alcance. A Subseção 2.4.4 mostra o modelo *Mean Spherical Approximation* (MSA)

desenvolvido a partir da Mecânica Estatística para descrever interações entre íons. E, finalmente, a Subseção 2.4.5 apresenta as metodologias desenvolvidas por Wu e Prausnitz (1998) e por Myers *et al.* (2002) para a formulação de equações de estado expressa em energia de Helmholtz como função de temperatura, volume e número de mols de todos os componentes,

2.4.1 Teoria de Debye-Hückel

Em 1923, Debye e Hückel propuseram um modelo teórico simples que descreve o comportamento de soluções de eletrólitos. Os resultados teóricos a partir desse modelo são exatos no limite de diluição infinita e, por isso, é considerado uma lei limite para modelos aplicados a soluções concentradas, ou seja, modelos formulados para soluções concentradas devem alcançar o mesmo resultado que o modelo de Debye-Hückel em diluição infinita. Embora o modelo de Debye-Hückel seja resultante de várias aproximações, ele fornece uma boa descrição física da solução.

As principais considerações para o desenvolvimento do modelo de Debye-Hückel são as seguintes: admite-se que o solvente é um meio contínuo de permissividade (ε) e constante dielétrica (D_s) fixadas. Nesse meio contínuo, os íons interagem segundo a lei de Coulomb, e o efeito médio das interações de várias partículas carregadas sob um único íon, pode ser obtido a partir do conceito de atmosfera iônica. Atmosfera iônica é definida como uma distribuição de cargas contínua em torno de um dado íon. A dedução reportada a seguir do modelo de Debye-Hückel apresenta um caráter fenomenológico e tem sua fundamentação nas leis clássicas da eletrostática (TESTER e MODELL, 1996). Uma dedução fundamentada na Mecânica Estatística pode ser vista no livro texto (MCQUARRIE, 1976).

Considere, por exemplo, uma solução diluída de eletrólitos como uma mistura constituída por íons esféricos de cargas q_+ e q_- e de raio r_o imersos num solvente cuja constante dielétrica é D_S. O trabalho reversível total a temperatura e pressão constante pode ser relacionado à variação de energia de Gibbs molar (ΔG) ou potencial químico ($\Delta\mu$) e, também, pode ser relacionado ao trabalho de adição de cargas elétricas.

$$W_{rev,i} = W_i + W_{ij}. \qquad (2.85)$$

Onde W_i é o trabalho necessário para carregar um único íon esférico sem carga (hipotético) de raio r_0 num solvente puro e W_{ij} é o trabalho em excesso necessário para carregar um íon numa atmosfera iônica. O trabalho em excesso W_{ij} é diretamente relacionado ao coeficiente de atividade pela seguinte expressão:

$$W_{ij} = W_{rev,i} - W_i = \Delta\mu_{ij} = kT \ln \gamma_i . \qquad (2.86)$$

Num meio contínuo, onde há apenas um único íon hipotético esférico **i**, o trabalho hipotético associado ao processo de adição de cargas elétricas ($q = 0$ até $q = q_i$) nesse íon **i**, pode ser obtido através da seguinte expressão:

$$W_i = \int_0^{q_i} \Phi_{ii} dq_i = \int_0^{q_i} \frac{q_i}{4\pi D r_0} dq_i = \frac{q_i^2}{8\pi\varepsilon r_0} = \frac{(ez_i)^2}{8\pi\varepsilon r_0}. \qquad (2.87)$$

Onde ε é a permissividade do meio ($\varepsilon = \varepsilon_0 D_S$), ε_0 é a permissividade do vácuo, D_S é a constante dielétrica do solvente, q_i é a carga do íon **i** ($q_i = ez_i$), e é a carga elementar do elétron, z_i é valência do íon **i** e Φ_{ii} é potencial elétrico de um dado íon hipotético. Com isso, os valores de W_{ij} e γ_i podem ser determinados a partir da Eq.(2.86) através do conhecimento de $W_{rev,i}$. Considere a seguinte configuração de cargas imersas num solvente contínuo, como mostra a Figura 2.3. Nesta, um íon teste **i** é inserido no meio onde já existiam **n** íons carregados.

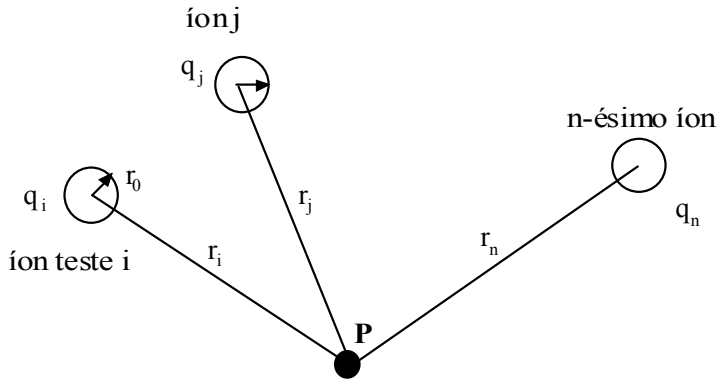


Figura 2.3: Potencial elétrico total no ponto P (TESTER e MODELL, 1996)

O potencial elétrico total $\Phi(r)$ no ponto **P**, pode ser relacionado a densidade de cargas do meio ($\rho_{\pm}$) (total de cargas por unidade de volume) através da equação de Poisson (ALONSO e FINN, 1999). Para um sistema de simetria esférica, tem-se:

$$\nabla^2\Phi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho_{\pm}}{\varepsilon}. \qquad (2.88)$$

A solução da Eq.(2.88) pode fornecer o potencial elétrico na superfície do i-ésimo íon (Φ_i), No entanto, algumas aproximações devem ser feitas na Eq.(2.88) de modo a obter soluções algebricamente tratáveis, Essas aproximações são tais:

1ª Aproximação: A densidade de cargas segue uma distribuição contínua do tipo Boltzmann em Φ, Em qualquer ponto no dielétrico contínuo, $\rho_{\pm}$ é dado por:

$$\rho_{\pm} = C_+z_+F + C_-z_-F = F\sum_i C_iz_i. \qquad (2.89)$$

Onde C_+, C_- e C_i são as concentrações (mol/m^3) em um dado valor Φ e F é a constante de Faraday.

$$C_+ = \langle C_+^o \rangle \exp(-z_+F\Phi/RT)$$
$$C_- = \langle C_-^o \rangle \exp(-z_-F\Phi/RT)$$

De forma geral,

$$C_i = \langle C_i^o \rangle \exp(-z_iF\Phi/RT)$$

As quantidades entre colchetes referem-se às concentrações na solução, A região é eletricamente neutra quando o potencial elétrico total é igual a zero ($\Phi = 0$) e, conseguintemente, tem-se $\rho_{\pm} = 0$, então, a Eq.(2.89) fica:

$$\left\langle C_+^o \right\rangle z_+ + \left\langle C_-^o \right\rangle z_- = 0. \tag{2.90}$$

Substituindo os valores de C_+ e C_- na Eq. (2.89), obtém-se:

$$\rho_\pm = F\left[z_+ \left\langle C_+^o \right\rangle \exp\left(-z_+ F\Phi/RT\right) + z_- \left\langle C_-^o \right\rangle \exp\left(-z_- F\Phi/RT\right) \right] \tag{2.91}$$

ou empregando uma formulação geral, têm-se,

$$\rho_\pm = F\sum_j z_j \left\langle C_j^o \right\rangle \exp\left(-z_j F\Phi/RT\right)$$

2ª Aproximação: Expandir em série o termo exponencial da Eq.(2.91), ou seja, para $z_j F\Phi/RT \approx 1$, é possível escrever:

$$\rho_\pm \approx F\left[\left\langle C_+^o \right\rangle z_+ + \left\langle C_-^o \right\rangle z_- - \frac{F\Phi}{RT}\left[\left\langle C_+^o \right\rangle z_+^2 + \left\langle C_-^o \right\rangle z_-^2 \right] + \cdots \right] \tag{2.92}$$

A soma dos dois primeiros termos da Eq. (2.92) é nula devido à eletroneutralidade (Eq.(2.90)), conservando-se apenas a soma em termos de z_j^2:

$$\rho_\pm \approx -\frac{F^2\Phi}{RT}\left[\left\langle C_+^o \right\rangle z_+^2 + \left\langle C_-^o \right\rangle z_-^2 \right] = -\frac{F^2\Phi}{RT}\sum_j^{\forall\ ions} \left\langle C_j^o \right\rangle z_j^2 \tag{2.93}$$

Substituindo a Eq. (2.93) na Eq. (2.88), chega-se em:

$$\frac{1}{r^2}\left(\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right) \right) - \kappa^2\Phi = 0. \tag{2.94}$$

Onde:

$$\kappa^2 \equiv \frac{F^2}{\varepsilon RT}\sum_j^{\forall\ ions} \left\langle C_j^o \right\rangle z_j^2. \tag{2.95}$$

A solução dessa equação diferencial é direta (ATKINS e PAULA, 2008; CASTELLAN, 1972) e dada por:

$$\Phi = \frac{B_1 \exp(-\kappa r)}{r} + \frac{B_2 \exp(\kappa r)}{r}. \qquad (2.96)]$$

Onde B_1 e B_2 são constantes a ser determinadas a partir das condições físicas do problema, Na condição de $r \to \infty$, o potencial elétrico tende a zero ($\Phi \to 0$) e, assim, verifica-se que o valor da constante B_2 deve ser zero ($B_2 = 0$) de modo a satisfazer a condição de $r \to \infty$, Então a Eq. (2.96) fica:

$$\Phi = \frac{B_1 \exp(-\kappa r)}{r}. \qquad (2.97)$$

A seguir, será feita outra aproximação para avaliar a constante B_1.

3ª Aproximação: Expandir o termo da exponencial da Eq.(2.97) e conservar apenas os primeiros dois termos:

$$\Phi = \frac{B_1}{r}\left(1 - \kappa r + \frac{\kappa^2 r^2}{2!} - \cdots\right) \approx \frac{B_1}{r}(1 - \kappa r). \qquad (2.98)$$

No limite de diluição infinita, $\kappa \to 0$ e o potencial elétrico no ponto **P** (Figura 2.3) é devido apenas a presença do íon teste i, Então,

$$\Phi_{\kappa=0} = \frac{z_i e}{4\pi r} \qquad (2.99)$$

Comparando a Eq.(2.99) com a Eq.(2.98) na condição de diluição infinita, o valor de B_1 é:

$$B_1 = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon} \qquad (2.100)$$

Incorporando esse resultado na Eq. (2.98), obtém-se uma aproximação de $\Phi(r)$ para soluções diluídas.

$$\Phi \approx \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{1}{r} - \kappa\right). \tag{2.101}$$

O trabalho reversível total, $W_{rev,i}$, para se adicionar cargas no i-ésimo íon em $r = r_o$, na presença de todos os outros íons em diluição infinita, é dado por:

$$W_{rev,i} = \int_0^{q_i} \Phi dq_i = \int_0^{z_i} \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{1}{r_0} - \kappa\right) e dz_i \tag{2.102}$$

Durante o processo de integração, admite-se que κ é constante, Assim, integrando a Eq, (2.102), obtém-se:

$$W_{rev,i} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon r_0} - \frac{(z_i e)^2 \kappa}{8\pi\varepsilon}. \tag{2.103}$$

O primeiro termo da Eq. (2.103) corresponde à adição de cargas do íon teste **i** num meio dielétrico contínuo na ausência de outros íons e o segundo termo é a adição de cargas deste mesmo ion circundado por uma atmosfera iônica. Usando a Eq.(2.103) juntamente com a Eq.(2.87), obtém-se o coeficiente de atividade do íon i (γ_i),

$$kT \ln \gamma_i = W_{ij} = W_{rev,i} - W_i = \frac{-(z_i e)^2 \kappa}{8\pi\varepsilon}. \tag{2.104}$$

Normalmente, o coeficiente de atividade iônico médio é empregado no lugar dos coeficientes de atividade individuais das espécies iônicas. O coeficiente de atividade iônico médio de um eletrólito é definido como:

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}, \quad \nu = \nu_+ + \nu_- \tag{2.105}$$

Nesta expressão, os sinais + e – representam os íons **i** e **j**, respectivamente, A dedução do coeficiente de atividade iônico médio a partir dos coeficientes de atividade individuais dos íons pode ser encontrada na literatura (ATKINS e PAULA, 2008; CASTELLAN, 1972; TESTER e MODELL, 1996) e usando as relações $e/k = F/R$, $kN_A = R$ e $\varepsilon = \varepsilon_0 D_S$, chega-se em:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F^2 \kappa z_+ z_-}{8\pi\varepsilon_0 D_S N_A RT} \tag{2.106}$$

Introduzindo a definição de força iônica no parâmetro κ (Eq.(2.95)), tem-se:

$$\kappa = \left[\frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_i \left\langle C_i^o \right\rangle z_i^2 \right]^{1/2} = \left(\frac{2000 F^2 \rho_S}{\varepsilon RT} \right)^{1/2} I^{1/2}. \tag{2.107}$$

Fazendo as conversões de unidades convenientes (TESTER e MODELL, 1996), a força iônica pode ser escrita como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2000} \sum_i \frac{\left\langle C_i^o \right\rangle z_i^2}{\rho_S}. \tag{2.108}$$

Onde ρ_S é a densidade do solvente em kg/L. Convertendo a Eq. (2.106) para $\log_{10}$, obtém-se a conhecida lei limite de Debye-Hückel:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_-}{8\pi} \left(\frac{F^2}{\varepsilon_o D_S RT} \right)^{3/2} \left(\frac{(2000)^{1/2} \rho_S^{1/2} I^{1/2}}{2.303 N_A} \right) \tag{2.109}$$

O modelo de Debye-Hückel sem a 3ª aproximação é denominado de modelo estendido de Debye-Hückel e sua dedução pode ser vista no livro texto de Tester e Modell (1996). A expressão final do modelo estentido de Debye-Hückel é,

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = \frac{-A|z_{+}z_{-}|I^{1/2}}{1+Br_{o}I^{1/2}}. \qquad (2.110)$$

Onde:

$$A = \frac{(2000)^{1/2}\,F^{3}\rho_{S}^{1/2}}{2.303(\varepsilon_{0}D_{S}RT)^{3/2}(8\pi N_{A})},$$

$$B = \left(\frac{2000F^{2}\rho_{S}}{\varepsilon_{0}D_{S}RT}\right)^{1/2}.$$

Apesar do modelo de Debye-Hückel descrever com acurácia apenas soluções diluídas de eletrólitos, ele fornece uma visão física da solução de eletrólitos em nível microscópico. Globalmente, cada íon está cercado por um aglomerado de íons de cargas opostas, Esse aglomerado é chamado de atmosfera iônica e possui um comprimento característico denominado de comprimento de Debye. O comprimento de Debye é dado pela seguinte relação:

$$r_{D} \equiv \frac{1}{\kappa}. \qquad (2.111)$$

O parâmetro r_D corresponde ao máximo da curva de distribuição radial de densidade de cargas. Analisando a Eq. (2.111), observa-se que o comprimento de Debye aumenta com a diminuição da concentração (κ diminui) e diminui com o aumento da constante dielétrica do meio e da temperatura (κ aumenta). Com isso, em soluções de eletrólitos diluídas, os efeitos de longo alcance podem ser separados dos efeitos de curto alcance, pois os efeitos de interações elétricas são medidas numa distância, r_D, em que as interferências das forças de van der Waals sobre as forças Coulômbicas são desprezíveis. Além disso, baixas temperaturas favorecem a formação de dipolos e, também, solventes de baixa constante dielétrica dificultam a formação de íons. Uma discussão mais detalhada sobre o comprimento de Debye pode ser vista em excelentes livros textos disponíveis na literatura (ATKINS E PAULA, 2008; CASTELLAN, 1972; MACEDO, 1981).

2.4.2 Modelos de Pitzer

Os modelos reportados nessa subseção servem para estender a aplicação da teoria de Debye-Hückel a soluções concentradas de eletrólitos, Antes da apresentação dos modelos desenvolvidos por Pitzer (1973), mostrar-se-ão, primeiramente, as equações propostas por Guggenheim, que são precursoras de muitas equações semi-empíricas de misturas de eletrólitos. Guggenheim e Turgeon (1955), e Scatchard (1936) desenvolveram equações de eletrólitos assumindo que as interações de curto alcance são significativas apenas entre íons de cargas opostas (GUGGENHEIM e TURGEON, 1955; SCATCHARD, 1936). Eles adotaram o modelo de Debye-Hückel generalizado para contabilizar as interações eletrostáticas, e adicionaram termos de curto alcance proporcionais a molalidade (m) e que dependem de parâmetros específicos de interação, Assim, suas equações de coeficientes de atividade e osmótico (φ) são:

$$\ln \gamma_{MX} = -\frac{A_\gamma |z_M z_X| I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + \frac{2\upsilon_M}{\upsilon_M+\upsilon_X}\sum_{X'}\beta_{MX'}m_{X'} + \frac{2\upsilon_X}{\upsilon_M+\upsilon_X}\sum_{M'}\beta_{M'X}m_{M'}, \quad (2.112)$$

$$\varphi - 1 = -\frac{2A_\gamma I^{3/2}\sigma\left(I^{1/2}\right)}{3\left(\sum_M m_M + \sum_X m_X\right)} + \frac{\sum_M\sum_X \beta_{MX} m_M m_X}{\left(\sum_M m_M + \sum_X m_X\right)}. \quad (2.113)$$

Onde:

$$\sigma(x) = (3/x^3)\left\{1 + x - \left[1/(1+x)\right] - 2\ln(1+x)\right\},$$

$$A_\gamma = \left(2\pi N_A \rho_S/1000\right)^{1/2} \ell^{3/2},$$

$$\ell = e^2/D_S kT.$$

O somatório é sobre todos os cátions (M) e ânions (X); υ_M e υ_X são número de cátions e ânions, Os parâmetros β_{MX} são fixos a uma dada temperatura, Guggenheim e Turgeon (1935) mostraram que as Eqs. (2.112) e (2.113) quando aplicadas a eletrólitos cujos valores de υ_M e υ_X são iguais a um e dissolvidos em água a 0ºC, ou na temperatura ambiente, apresentam boa

concordância com os dados experimentais em concentrações até 0,1 molal (GUGGENHEIM e TURGEON, 1955). No entanto, em altas concentrações, surgem discrepâncias devido a constância dos parâmetros β_{MX} (PITZER, 1995). Então, motivado por esse problema, Pitzer (1973) apresentou um conjunto de equações para eletrólitos que mostra resultados satisfatórios em altas concentrações (PITZER, 1973).

Os modelos desenvolvidos por Pitzer são baseados na teoria de McMillan-Mayer (HILL, 1959; MCMILLAN e MAYER, 1945). A teoria de McMillan-Mayer (MM) de soluções usa a expansão virial em concentração para determinar a pressão osmótica, sendo que as interações entre as moléculas de soluto dependem das propriedades do solvente, Então, seguindo a metodologia proposta por Rasaiah e Friedman (RASAIAH e FRIEDMAN, 1968), Pitzer usou a seguinte expressão para o coeficiente osmótico (φ^*_{MM}):

$$\begin{aligned}\varphi^*_{MM} = \frac{\Pi}{c\kappa T} = 1 - \frac{1}{6ckT}\sum_i\sum_j c_i c_j \int_0^\infty r\left(\frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial r}\right) g_{ij}(r)\, 4\pi r^2 dr \\ + \quad \frac{2\pi r_o^3}{3c}\sum_i\sum_j c_i c_j g_{ij}(r_o + \delta).\end{aligned} \tag{2.114}$$

Onde Π é a pressão osmótica, c_i e c_j são as concentrações das espécies i e j, c é a concentração total ($\sum c_i$), $\Phi_{ij}(r)$ é o potencial intermolecular, $g_{ij}(r)$ é a função de distribuição radial e r_o é o raio iônico. O potencial intermolecular contabiliza os efeitos repulsivos (esfera rígida) e para os efeitos coulômbicos é dado da seguinte forma:

$$\begin{aligned}&\Phi_{ij} = \infty, \quad r < r_o \ \text{(esfera rígida)} \\ &\Phi_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_o D_S r}, \ r > r_o \ \text{(Coulomb).}\end{aligned} \tag{2.115}$$

A função de distribuição radial $g_{ij}(r)$ pode ser aproximada em duas maneiras:

(1) aproximação linear, $g_{ij}(r) \approx 1 - \xi_{ij}$,

(2) aproximação parabólica, $g_{ij}(r) \approx 1 - \xi_{ij} + \frac{\xi_{ij}^2}{2}$,

Onde,

$$\xi_{ij} \equiv \left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_o D_S}\right)\left(\frac{\exp(\kappa r_o)}{1+\kappa r_o}\right)\left(\frac{\exp(-\kappa r)}{r}\right).$$

Na Eq.(2.114), o terceiro termo contabiliza a blindagem eletrostática, $g_{ij} \to 1$ para $r \to \infty$ ou $\kappa \to \infty$. Esses modelos cujos íons são assumidos como esferas rígidas carregadas imersas em um meio dielétrico contínuo são denominados de Modelos Primitivos com Restrição, cuja sigla inglesa é RPM.

As duas aproximações para $g_{ij}(r)$ dão resultados compatíveis com a teoria de Debye-Hückel ($\kappa \to 0$), Usando a aproximação parabólica para $g_{ij}(r)$, obtém-se o seguinte resultado para φ^*_{MM}:

$$\varphi^*_{MM} = 1 - \frac{\kappa^3}{24\pi c(1+\kappa r_o)} + c\left[\frac{2\pi r_o^3}{3} + \frac{\kappa^4 r_o}{48c^2(1+\kappa r_o)^2}\right] \qquad (2.116)$$

O coeficiente osmótico (φ^*_{MM}) dado pela Eq. (2.116) pode ser relacionado ao coeficiente de atividade iônico médio ($\gamma_\pm$) através da seguinte relação (CASTELLAN, 1981):

$$\ln\gamma_\pm = \varphi - 1 + 2\int_0^m (\varphi - 1)\frac{dm^{1/2}}{m^{1/2}}. \qquad (2.117)$$

Onde $\varphi \to 0$ quando $m \to 0$. O expoente ½ foi introduzido na Eq.(2.117) para evitar a singularidade de $(\varphi - 1)/m$ quando $m \to 0$. Então, substituindo a Eq. (2.116) na Eq. (2.117), obtém-se:

$$\ln\gamma_\pm = -b\kappa\left[\frac{1}{3(1+\kappa r_o)} + \frac{2}{3\kappa r_o}\ln(1+\kappa r_o)\right]. \qquad (2.118)$$

Onde $b \equiv \dfrac{|z_i z_j| e^2}{8\pi\varepsilon_o D_S kT}$ e $\kappa = \left[\left(\dfrac{2000 e^2 N_A \rho_S}{\varepsilon kT}\right) I\right]^{1/2}$.

Em solução de eletrólitos do tipo 1-1, o modelo apresentou resultados em concordância com dados experimentais e de simulação molecular (Monte Carlo) para um mesmo potencial intermolecular, No entanto, em outros tipos de eletrólitos, grandes desvios aparecem e, embora, as Eqs.(2.116) e (2.118) apresentem tais problemas, elas são consideradas padrões para outras equações semi-empíricas,

Então, ciente das dificuldades, PITZER (1973) desenvolveu uma equação de energia Gibbs consistente com o tratamento de McMillan-Mayer. A energia de Gibbs em excesso para uma solução é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{G^E}{RT} = m_w f(I) + \frac{1}{\mathbf{m}_w}\sum_i\sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{\mathbf{m}_w^2}\sum_i\sum_j\sum_k \mu_{ijk} n_i n_j n_k . \qquad (2.119)$$

Onde $f(I)$ é o termo de Debye-Hückel que é dependente da temperatura e das propriedades do solvente (ρ_S e D_S), e que quantifica as interações eletrostáticas de longo alcance; $\mathbf{m}_w$ é a massa da água em kg; $\lambda_{ij}(I)$ é o segundo coeficiente de virial osmótico dependente da força iônica (I), μ_{ijk} é o terceiro coeficiente de virial osmótico que é assumido constante e n_i é o número de mols do íon **i**.

As equações para os coeficientes osmóticos e de atividade são obtidas a partir de derivadas apropriadas da Eq.(2.119), então:

$$\varphi - 1 = \frac{\left(\partial G^{ex}/\partial \mathbf{m}_w\right)_{T,P,\mathbf{n}}}{RT\sum_i m_i} = \frac{\left(I.f' - f\right) + \sum_i\sum_j\left(\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}\right) m_i m_j + 2\sum_i\sum_j\sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k}{\sum_i m_i} . \qquad (2.120)$$

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} = \frac{z_i^2}{2} f' + 2\sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2}\sum_j\sum_k \lambda_{jk} m_j m_k + 3\sum_j\sum_k \mu_{ijk} m_j m_k . \qquad (2.121)$$

Onde, $f' = df/dI$, $\lambda'_{ij} = d\lambda_{ij}/dI$ e $m_i = n_i/\mathbf{m}_w$,

Além das Eqs. (2.116) a (2.121), Pitzer estendeu o modelo de Debye-Hückel (PITZER,1980) e sem entrar em detalhes de dedução, os coeficientes de atividade individuais dos íons gerados a partir do modelo de Debye-Hückel estendido por Pitzer são tais:

Diluição Infinita,

$$\left(\ln \gamma_j^{**}\right)^{PDH} = -z_j^2 A_x \left[\frac{2}{\rho^*} \ln\left(1+\rho^* I_x^{1/2}\right) + \frac{I_x^{1/2}\left(1-2I_x/z_j^2\right)}{\left(1+\rho^* I_x^{1/2}\right)} \right]. \qquad (2.122)$$

Sal fundido no estado puro,

$$\left(\ln \gamma_j\right)^{PDH} = -z_j^2 A_x \left[\frac{2}{\rho^*} \ln \frac{\left(1+\rho^* I_x^{1/2}\right)}{\left(1+\rho^* \left(I_x^o\right)^{1/2}\right)} + \frac{I_x^{1/2}\left(1-2I_x/z_j^2\right)}{\left(1+\rho^* I_x^{1/2}\right)} \right]. \qquad (2.123)$$

Com,

$$A_x = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi.10^6 N_A \rho_S}{M_S}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o D_S kT}\right)^{3/2} \qquad (2.124)$$

$$\rho^* = r_o \left(\frac{2.10^6 e^2 N_A \rho_S}{M_S \varepsilon_O D_S kT}\right)^{1/2} \qquad (2.125)$$

e

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i^{\forall\ ions} x_i z_i^2 .$$

Onde I_x é força iônica em base de fração molar, I_x^o é a força iônica do sal puro fundido, M_S é a massa molar do solvente (g/mol).

Discussões mais detalhadas sobre as equações de Debye-Hückel estendidas por Pitzer podem ser vistas na literatura (PITZER, 1980). As equações de Pitzer podem ser aplicadas a soluções concentradas de eletrólitos do tipo 1-1 ($\upsilon_M = \upsilon_X = 1$). No entanto, para misturas de eletrólitos, essas equações apresentam grande complexidade matemática e a quantidade de parâmetros a serem estimados é enormemente acentuada e, também, as correlações paramétricas reportadas, são correlações meramente empíricas.

2.4.2 Modelo de Composição Local

As propriedades termodinâmicas de uma mistura dependem das forças de interação entre as espécies presentes na mistura. Em uma mistura de eletrólitos, há espécies iônicas e moleculares, assim, têm-se três diferentes tipos de interação: interação do tipo íon-íon, molécula-molécula e íon-molécula. Como já mencionado nas seções anteriores, em soluções de eletrólitos, as interações do tipo íon-íon são de natureza coulômbica, de longo alcance. Nas interações molécula-molécula, podem surgir forças de diferentes naturezas tais como: forças eletrostáticas, entre dipolos permanentes e forças de indução, entre um dipolo permanente e um induzido ou forças de dispersão entre moléculas apolares. As interações do tipo molécula-molécula são de curto alcance (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Do mesmo modo, as forças de interação do tipo íon-molécula são também consideradas forças de curto alcance. Seguindo esse raciocínio, CHEN e colaboradores (1982) propuseram um modelo de soluções de eletrólitos que combina a equação de Debye-Hückel estendida por Pitzer (Eq. (2.122)), para modelar as interações entre íons (longo alcance), com o modelo NRTL proposto por Renon e Prausnitz (RENON e PRAUSNITZ, 1968), para descrever as interações de curto alcance, O modelo de composição local de Chen e colaboradores estão baseados em dois princípios (CHEN *et al*,, 1982):

1. **Repulsão entre íons de carga de mesmo sinal**, A repulsão entre íons é muito forte em nível molecular. Assim, a composição local em torno de um dado íon central consiste de moléculas neutras e íons de cargas opostas. E, em torno de uma molécula neutra central (M), cátions (C) e ânions (A) coexistem na região local. Os diferentes tipos de situações são reportados na Figura 2.4.
2. **Eletroneutralidade Local**, A distribuição de cátions (+) e ânions(-) em torno de uma espécie neutra é tal que a carga iônica local deve ser igual a zero.

Com base nesses princípios, o modelo de composição para eletrólitos pode ser escrito como (TESTER e MODELL, l996):

$$\Delta G^{Ex} = \Delta G^{Ex,PDH} + \Delta G^{Ex,LC}. \qquad (2.126)$$

Onde os índices superiores PDH e LC são siglas inglesas que se referem a Pitzer-Debye-Hückel e *Local Composition* , respectivamente. Os coeficientes de atividade das espécies individuais i são obtidos a partir da derivação da Eq.(2.126) em relação ao número de mols da espécie **i** a temperatura, pressão e composição ($n_{j \neq i}$) constantes. Com isso, o modelo de eletrólitos fica:

$$\ln \gamma_i^{**} = \ln \gamma_i^{**,PDH} + \ln \gamma_i^{**,LC}. \qquad (2.127)$$

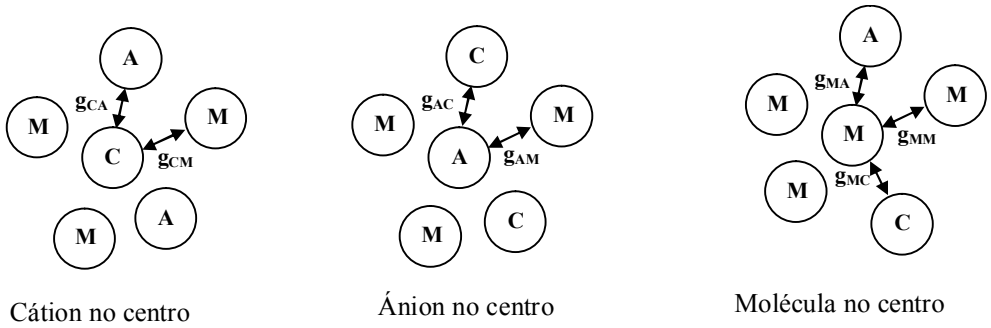


Figura 2.4: Três tipos de célula no modelo de Chen e colaboradores de acordo com a eletroneutralidade local (CHEN *et al*., 1982).

Onde o duplo asterisco significa que a normalização é assimétrica e que a fração molar é adotada como base para solvente e soluto como reportado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Condições de normalização assimétricas (TESTER e MODELL, l996)

Componente	Condição Limite	Estado padrão
Solvente	$\gamma_S \rightarrow 1.0$, $x_S \rightarrow 1.0$	Solvente puro
Qualquer soluto iônico (j)	$\gamma_j \rightarrow 1.0$, $x_j \rightarrow 0$	Diluição infinita (hipotético)

Para a contribuição de longo alcance, o modelo de Debye-Hückel estendido por Pitzer para a condição de diluição infinita (Eq.(2.122)) é usado para contabilizar as forças

coulômbicas de longo alcance. No modelo de Pitzer-Debye-Hückel, o parâmetro ρ^* é um termo a ser estimado ao invés de calculado como na Eq.(2.125). O modelo já está normalizado de acordo com a Tabela 2.3.

Na contribuição de curto alcance, o conceito de composição local é usado para contabilizada as interações de curto alcance. O modelo NRTL foi escolhido por Chen e colaboradores por possuir características consistentes com a realidade física e, além disso, o modelo é algebricamente simples e aplicável para misturas de líquidos parcialmente miscíveis.

Aqui, as terminologias e as notações são praticamente iguais às empregadas por Renon e Prausnitz (1968). A única diferença está na interpretação das células centrais, Nesta formulação para eletrólitos, os fluidos centrais são cátion, ânion e solvente e que obedecem aos princípios 1 e 2, ou seja, repulsão entre íons com carga de mesmo sinal e a eletroneutralidade, As frações molares locais são:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j}{X_i} G_{ji}. \tag{2.128}$$

Onde:

$$G_{ji} = \exp\left(-\alpha\tau_{ji}\right). \tag{2.129}$$

$$\tau_{ji} = \left(g_{ji} - g_{ii}\right)/RT. \tag{2.130}$$

As quantidades g_{ji} e g_{ii} são as energias de interação entre os pares **i** e **j**, e **i** e **i**, respectivamente, e apresentam propriedades de simetria ($g_{ji} = g_{ij}$), O fator de não-randomicidade, α , é fixado em um valor igual a 0,2. Com isso, têm-se apenas dois parâmetros binários a ser estimados, os parâmetros τ_{ij} e τ_{ij}. Com base nos dois princípios de restrição, as equações de X_{ji} para as células de cátion, ânion e solvente são:

$$\begin{aligned} X_{cs} + X_{as} + X_{ss} &= 1 \quad \text{(Célula do Solvente)} \\ X_{sc} + X_{ac} &= 1 \quad \text{(Célula de Cátion)} \\ X_{sa} + X_{ca} &= 1 \quad \text{(Célula de Ânion).} \end{aligned} \tag{2.131}$$

Onde c,s e a, referem-se a cátion, solvente e ânion, respectivamente.

A contribuição de curto alcance, $\Delta G^{Ex,LC}$, não está normalizada assimetricamente, então, para ficar compatível com a contribuição de longo alcance, $\Delta G^{Ex,PDH}$, cuja normalização é assimétrica, uma condição de referência em diluição infinita é necessária, Isso pode ser feito da seguinte maneira:

$$\Delta G^{Ex,LC} = \Delta G^{Ex,LC}_{simétrica} - X_c \ln \gamma_c^{\infty} - X_a \ln \gamma_a^{\infty}. \tag{2.132}$$

Onde γ_c^{∞} e γ_a^{∞} são valores em diluição infinita de γ do cátion e do ânion, respectivamente, Então, usando a Eq. (2.132), obtém-se γ_j^{**} normalizado assimetricamente. Com isso, os valores de γ_j^{**} para o cátion, ânion e solvente, respectivamente, são:

$$\begin{aligned}\ln \gamma_c^{**,LC} = & \frac{X_s^2 \tau_{cs} G_{cs}}{\left(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s\right)^2} - \frac{Z_a X_a \tau_{sa} X_s G_{sa}}{\left(X_c + X_s G_{sa}\right)^2} + \frac{Z_c X_s \tau_{sc} G_{sc}}{\left(X_a + X_s G_{sc}\right)} \\ & - Z_c \tau_{sc} - G_{cs} \tau_{cs}.\end{aligned} \tag{2.133}$$

$$\begin{aligned}\ln \gamma_a^{**,LC} = & \frac{X_s^2 \tau_{as} G_{as}}{\left(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s\right)^2} - \frac{Z_c X_c \tau_{sc} X_s G_{sc}}{\left(X_a + X_s G_{sc}\right)^2} + \frac{Z_a X_s \tau_{sa} G_{sa}}{\left(X_c + X_s G_{sa}\right)} \\ & - Z_a \tau_{sa} - G_{as} \tau_{as}.\end{aligned} \tag{2.134}$$

$$\begin{aligned}\ln \gamma_s^{**,LC} = & X_{cs} \tau_{cs} + X_{as} \tau_{as} + \frac{Z_c X_c G_{sc} \tau_{sc} X_a}{\left(X_a + G_{sc} X_s\right)^2} + \frac{Z_a X_a G_{sa} \tau_{sa} X_c}{\left(X_c + G_{sa} X_s\right)^2} \\ & - \frac{X_c X_s G_{cs} \tau_{cs}}{\left(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s\right)^2} - \frac{X_a X_s G_{as} \tau_{as}}{\left(X_c G_{cs} + X_a G_{as} + X_s\right)^2}.\end{aligned} \tag{2.135}$$

Esse modelo de composição local de eletrólitos foi desenvolvido para sais totalmente dissociados em um único solvente. Uma versão mais geral desse modelo pode ser encontrado na literatura para sais parcialmente dissociados em mistura de solventes (CHEN e EVANS, 1986).

2.4.3 Modelo de *Mean Spherical Approximation* (MSA)

Muitos modelos têm sido propostos para descrever interações entre partículas carregadas em solução. No entanto, interações eletrostáticas de longo alcance são difíceis de

modelar. Com isso, atualmente, cada vez mais está se recorrendo aos procedimentos da Mecânica Estatística como, por exemplo, a teoria da perturbação e os métodos das equações integrais para se conhecer o comportamento de soluções de eletrólitos (MYERS, 2005). Os métodos de equações integrais são aqueles que visam resolver a equação de ORNSTEIN-ZERNICK (OZ) (MCQUARRIE, 1976).

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \rho \sum_k x_k \int c_{ik}(r_{13}) h_{kj}(r_{23}) d\mathbf{r}_3. \qquad (2.136)$$

Com

$h(r) = 1 - g(r).$

Onde ρ é densidade; x é a fração molar; $h(r)$ é a função de correlação total; $g(r)$ é função de distribuição radial; $c(r)$ é a função de correlação direta; r é a distância entre duas partículas; e a integral é sobre todas as coordenadas da partícula 3. A Eq. (2.136) relaciona a função de correlação direta com a função de distribuição radial e as diferentes soluções dessa equação dependem das relações adicionais entre $g(r)$ e $c(r)$, denominadas de equações de fechamento. As principais equações de fechamento que têm sido utilizadas para gerar modelos de soluções aquosas de eletrólitos são: Equações de *Percus-Yevick* (PY), *hypernetted chain* (HNC) e *Mean Spherical Approximation* (MSA). Entre essas equações de fechamento, as equações MSA mostraram-se as mais úteis para representar sistemas de eletrólitos. Embora a HNC seja a aproximação de maior acurácia, ela apresenta maiores dificuldades numéricas (LOEHE e DONOHUE, 1997) em relação às demais aproximações.

A equação de fechamento MSA para equação a OZ é baseada nas seguintes relações:

$$\begin{aligned} g_{ij}(r) &= 0, \; r < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ c_{ij}(r) &= -\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r}, \; r > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \end{aligned} \qquad (2.137)$$

Onde σ_i é o diâmetro de um íon esférico i, As diferentes soluções da equação MSA dependem da aproximação imposta ao tamanho dos íons, Caso os íons tenham o mesmo

diâmetro ($\sigma_i = \sigma_j$), o modelo é denominado de modelo primitivo com restrição. Caso contrário ($\sigma_i \neq \sigma_j$), o modelo recebe a denominação de modelo primitivo sem restrição. A aproximação MSA também foi desenvolvida para modelos não-primitivos (WEI e BLUM, 1988). Nestes, o solvente é munido de estrutura molecular, acarretando grande complexidade em relação aos modelos primitivos.

A primeira solução analítica com a aproximação de MSA para esferas carregadas num meio dielétrico contínuo foi formulada por Waisman e Lebowitz (WAISMAN e LEBOWITZ, 1972 a, b), cuja restrição foi a igualdade entre os diâmetros dos íons. Depois, a solução foi desenvolvida numa forma mais amigável e estendida para casos em que o diâmetro e carga dos íons são arbitrários (BLUM, 1975; BLUM e HØYE, 1977; TRIOLO *et al.*, 1976).

De mesmo modo que o modelo de Debye-Hückel, as propriedades termodinâmicas de um sistema de eletrólitos obtidas a partir do modelo MSA são representadas em função de um simples parâmetro efetivo. O parâmetro de MSA, Γ, é análogo ao parâmetro do modelo de Debye (κ) e em soluções diluídas de eletrólitos, a relação entre Γ e κ é dada por:

$$\Gamma = \frac{1}{\kappa}. \tag{2.138}$$

As equações reportadas a seguir foram retiradas de Blum e Høye (1977) e as notações são as mesmas das empregadas por MYERS (2005). A energia interna em excesso a partir da aproximação MSA é dada por:

$$\Delta E^{MSA} = -\frac{e^2 V}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o}\left[\Gamma\sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{1+\sigma_i\Gamma} + \frac{\pi}{2\Lambda}\Omega P_n^2\right]. \tag{2.139}$$

Onde:

$$\Gamma^2 = \frac{e^2}{4\varepsilon\varepsilon_o kT}\left(\sum_i \rho_i \left[\frac{z_i - \frac{\pi\sigma_i^2 P_n}{2\Lambda}}{1+\sigma_i\Gamma}\right]\right). \tag{2.140}$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega}\sum_i \frac{\sigma_i \rho_i z_i}{1+\sigma_i \Gamma}. \tag{2.141}$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Lambda}\sum_i \frac{\rho_i \sigma_i^3}{1+\sigma_i \Gamma}. \tag{2.142}$$

$$\Lambda = 1 - \frac{\pi}{6}\sum_i \rho_i \sigma_i^3. \tag{2.143}$$

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_o kT}\sum_i \rho_i z_i^2. \tag{2.144}$$

A energia de Helmholtz em excesso é obtida a partir da integração da energia interna em excesso (BLUM e HØYE, 1977), então, tem-se:

$$\Delta A^{MSA} = \Delta E^{MSA} + \frac{\Gamma^3 kTV}{3\pi}. \tag{2.145}$$

$$\Delta A^{MSA} = -\frac{e^2 V}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o}\left[\Gamma\sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{1+\sigma_i \Gamma} + \frac{\pi}{2\Lambda}\Omega P_n^2\right] + \frac{\Gamma^3 kTV}{3\pi}. \tag{2.146}$$

A partir da Eq. (2.146), podem-se calcular a pressão em excesso (ΔP^{MSA}) e o coeficiente osmótico ($\Delta\Phi^{MSA}$) da seguinte forma:

$$\Delta P^{MSA} = -\left(\frac{\partial \Delta A^{MSA}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}}. \tag{2.147}$$

$$\Delta P^{MSA} = -\frac{\Gamma^3 kT}{3\pi} - \frac{e^2}{8\varepsilon\varepsilon_o}\left(\frac{P_n}{\Lambda}\right)^2. \tag{2.148}$$

$$\Delta\Phi^{MSA} = \frac{\Delta P^{MSA}}{kT\sum_i \rho_i}. \tag{2.149}$$

$$\Delta\Phi^{MSA} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi\sum_i \rho_i} - \frac{e^2}{8\varepsilon\varepsilon_o kT\sum_i \rho_i}\left(\frac{P_n}{\Lambda}\right)^2 \tag{2.150}$$

O coeficiente de atividade é obtido através da seguinte relação:

$$\Delta A^{MSA} = \Delta G^{MSA} - V\Delta P^{MSA}. \tag{2.151}$$

Onde ΔG^{MSA} é a energia de Gibbs em excesso, Assim, o coeficiente de atividade iônico médio é:

$$\ln \gamma_{\pm}^{MSA} = \frac{\Delta G^{MSA}}{kT\sum_i \rho_i}. \tag{2.152}$$

Então, combinando as Eqs. (2.148), (2.151) e (2.152), obtém-se:

$$\ln \gamma_{\pm}^{MSA} = -\frac{e^2}{8\varepsilon\varepsilon_o kT\sum_i \rho_i}\left[\frac{2\Gamma}{\pi}\sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{1+\sigma_i\Gamma} + \frac{\Omega P_n^2}{\Lambda} + \left(\frac{P_n}{\Lambda}\right)^2\right] \tag{2.153}$$

O emprego da Eq. (2.140) em cálculos de propriedades termodinâmicas, aumenta bastante o custo computacional, pois envolve a solução de um conjunto de equações não-lineares em Γ. Além disso, apresenta derivadas em relação à densidade e à composição com alto grau de dificuldade. No entanto, formas aproximadas do parâmetro Γ e de suas derivadas são reportadas na literatura (HARVEY *et al.*, 1988; SHENG *et al.*, 1993; BLUM, 1988),

De maneira geral, a aproximação MSA para soluções de eletrólitos é bastante válida para um amplo intervalo de concentração. Em soluções diluídas de eletrólitos, o modelo de MSA é equivalente à teoria de Debye-Hückel e, ao contrário do modelo de Debye-Hückel, leva em consideração os volumes excluídos devido à presença de íons esféricos na atmosfera iônica. Com isso, tem uma maior acurácia na descrição de sistemas em altas densidades, em relação ao modelo de Debye-Hückel. Além disso, no limite de máxima densidade onde todos os íons ocupam todo espaço, a energia interna em excesso obtida pelo modelo de MSA é idêntica aquela obtida com a aproximação HNC.

2.4.5 Equações de Estado Fundamental e a Contribuição de Born

Essa subseção, ao contrário das anteriores, aborda a descrição de sistemas não-ideais através de equações de estado fundamental. Estas são expressões de energia de Helmholtz em função de temperatura, volume e composição. Assim, podem-se calcular a entalpia, entropia, capacidade calorífica e, também, as equações de estado volumétricas (MYERS, 2005, MYERS *et al.*, 2002) de um dado sistema. Conforme os comentários do Capítulo 1, o conhecimento da energia de Helmholtz de um sistema não é uma tarefa trivial, pois requer o conhecimento da natureza das interações entre as partículas do sistema. Uma das formas em se obter a energia de Helmholtz total é assumir que as diferentes forças de interação são independentes e podem ser separadas. Assim, a energia de Helmholtz total pode ser expressa como uma soma de termos independentes de energia.

Uma das primeiras equações de estado para misturas contendo íons foi formulada por RENON e PLANCHE (1993) (PLANCHE e RENON, 1993). A partir de então, inúmeras outras equações de estado têm sido publicadas, e algumas apresentaram excelentes resultados para sistemas de eletrólitos (JIN e DONOHUE, 1991; WU e PRAUSNITZ, 1998; MYERS *et al.*, 2002, CLARKE e BISHNOI, 2004). Recentemente, Lin *et al*. (2007) publicaram um excelente trabalho que compara as diferentes equações de estado desenvolvidas até 2007 e, também, mostraram novas EdE volumétricas para sistemas de eletrólitos a partir dessa metodologia.

O procedimento que será mostrado a seguir para construir uma equação de estado fundamental foi desenvolvido pelo grupo do professor Sandler para soluções de eletrólitos (MYERS, 2005; MYERS *et al.*, 2002), mas pode ser estendido para outros tipos de sistemas. De acordo com tal procedimento, é preciso conhecer o caminho que leva a formação de uma solução de eletrólitos a partir de uma mistura de gás ideal a temperatura e volume constantes, Esse caminho pode ser percorrido através de mudanças sucessivas de estado até se atingir o estado final desejado (soluções de eletrólitos). Sabe-se que o trabalho adicionado ao sistema para realizar uma transição entre dois estados sucessivos a temperatura e volume constante é equivalente à variação da energia de Helmholtz entre esses estados. Assim, a variação da energia de Helmholtz (Energia de Helmholtz Residual) devido à formação de uma mistura de eletrólitos a partir de uma mistura de gases ideais é dada pela soma de mudanças da energia de Helmholtz em cada uma das quatro transições de estados (etapas) como mostra a Figura 2.5.

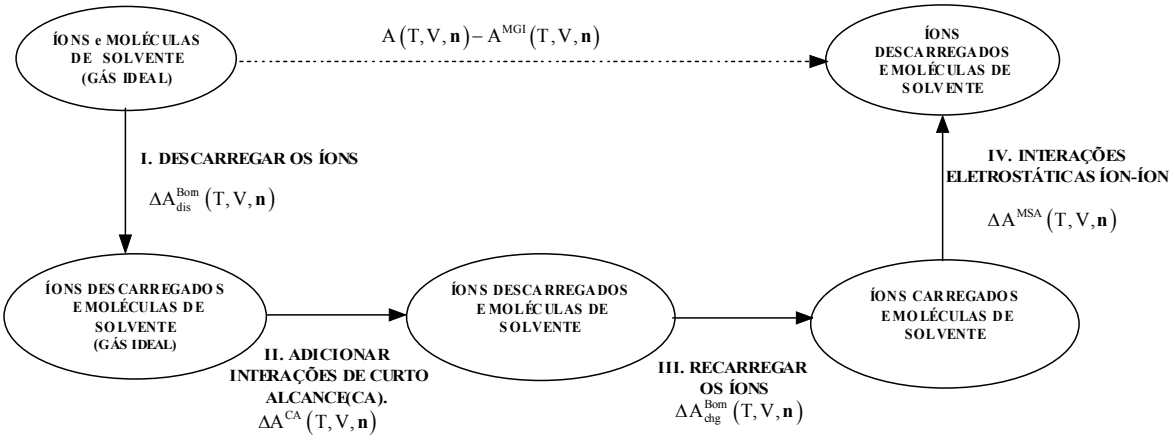


Figura 2.5: Formação de uma solução de eletrólitos a temperatura e volume constantes (MYERS *et al.*, 2002).

As quatro etapas que levam a uma mistura de eletrólitos a partir do estado de referência de gás ideal estão reportadas a seguir:

I. Considere uma mistura constituída por íons e moléculas de solvente num estado hipotético de gás ideal numa dada temperatura e volume. Nesse estado hipotético, não há interações entre os constituintes da mistura. Portanto, a primeira etapa consiste em retirar as cargas dos íons presentes. Essa primeira mudança em Energia de Helmholtz devido à retirada de cargas é dada pela equação de Born, ΔA_{des}^{Born}, para íons no vácuo. Após a retirada de cargas, a mistura de gases ideais consiste de espécies hipotéticas neutras e moléculas de solvente.

II. Adicionam-se, após a Etapa I, as forças repulsivas (volume excluído) entre as partículas neutras da mistura e, também, as forças de dispersão de curto alcance. Uma EdE cúbica pode ser utilizada para cômputo da variação da energia de Helmholtz (ΔA^{CA}) devido a essa mudança.

III. Em seguida, os íons são recarregados, Nesta etapa, contabilizam-se apenas as interações íon-solvente. A energia de Helmholtz devido à recarga dos íons é quantificada pela equação de Born, ΔA_{chg}^{Born}, para íons em diluição infinita num solvente contínuo.

IV. Finalmente, adicionam-se as interações eletrostáticas de longo alcance entre os íons. Estas são contabilizadas pelo modelo de Mean Spherical Approximation (MSA), ou por outro modelo como, por exemplo, o de Debye-Hückel.

A energia de Helmholtz para a solução de eletrólitos compatível com as Etapas I a IV, pode ser escrita como:

$$A\left(T,V,\mathbf{n}\right)-A^{MGI}\left(T,V,\mathbf{n}\right)=\Delta A^{CA}+\Delta A^{Born}+\Delta A^{MSA}, \qquad (2.154)$$

onde,

$$\Delta A^{Born}=\Delta A_{des}^{Born}+\Delta A_{chg}^{Born}. \qquad (2.155)$$

Onde T é temperatura do sistema; V é o volume do sistema e **n** é o vetor do número de mols dos constituintes da mistura (incluindo íons) e A^{MGI} é a energia de Helmholtz de uma mistura de gases ideais (MGI).

É evidente que outras etapas podem ser adicionadas no caminho de formação de uma mistura de eletrólitos a partir do estado de gás ideal, Por exemplo, após a Etapa II, poder-se-ia introduzir o termo de associação da equação CPA, ΔA^{assoc}, caso haja associação entre os constituintes. Na maioria das soluções de eletrólitos estudadas, o solvente é a água, e, portanto, é imprescindível a inclusão de termos de associação (WU e PRAUSNITZ, 1998; LIN *et al*,, 2007). De mesmo modo, a contribuição de energia de Helmholtz devido à formação de pares de íons (dipolos) também pode ser acrescentada (MYERS, 2005).

A equação de Born trata os íons como esferas rígidas carregadas num meio contínuo cuja constante dielétrica é uniforme (MYERS, 2005). A soma das variações de energia de Helmholtz devido à retirada de cargas no vácuo e sua reintrodução em um meio dielétrico é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta A^{Born}\left(T,V,n\right)=-\frac{N_a e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\sum_{ions}\frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i}. \qquad (2.156)$$

Onde N_a é o número de Avogadro; e é carga elementar do elétron; ε_o é a permissividade do vácuo; ε é a constante dielétrica do meio; σ_i é o diâmetro do íon i e Z_i é a valência do íon.

2.5 Comentários Finais

Este capítulo apresentou teorias e equações de estados empregadas para descrever sistemas não-ideais. Estes são encontrados em diferentes campos de interesse sócio-econômico como, por exemplo, na indústria de petróleo e de energia e, além disso, em fenômenos naturais e artificiais como, por exemplo, na sedimentação de materiais orgânicos em aqüíferos marinhos (estuários de rios) etc.

Como se observou, a tendência na literatura é combinar teorias simplificadas com teorias fundamentadas na Mecânica Estatística, de modo a se obter modelos que tenham poucos parâmetros a serem estimados e, também, apresentem baixo custo computacional. A EdE CPA vem apresentado bons resultados na descrição de sistemas que apresentam ligações de hidrogênio. No entanto, com essa equação, ainda não há resultados conclusivos para sistemas iônicos e, além disso, o volume de trabalhos ainda é muito pequeno. A EdE MTC tem potencial para descrever sistemas polares e de eletrólitos e, diferentemente dos outros modelos de rede, a MTC tem a seu favor o baixo custo computacional para descrever sistemas polares (associação). Neste trabalho de tese, a EdE MTC será revisada para descrever sistemas polares e estendida para incluir íons.

CAPÍTULO 3

EdE MTC Estendida -Ligações de Hidrogênio e Eletrólitos

3.1- Introdução

Neste capítulo reportam-se as modificações da EdE MTC para contabilizar ligações de hidrogênio e eletrólitos. O Capítulo 2 apresentou as bases teóricas da EdE MTC. Esta é desenvolvida a partir do conhecimento da função de partição obtida da teoria generalizada de van der Waals. De acordo com essa teoria, a função de partição é o produto das contribuições atérmicas com as contribuições residuais. Na nova abordagem da EdE MTC, moléculas polares são admitidas como constituídas por três regiões: uma região doadora de elétrons (α), uma região receptor de elétrons (β) e uma região de dispersão (D), enquanto que uma molécula apolar é formada por apenas uma única região, que é a região de dispersão. Mais detalhes das estratégias de formação de ligações de hidrogênio podem ser vistas no Capítulo 5. Uma das vantagens da EdE MTC em relação a outras EdEs é a não-necessidade de adicionar um termo extra provenientes de outras teorias, para contabilizar a formação de ligações de hidrogênio, porque diferentemente das EdEs derivadas da SAFT e da EdE CPA, a EdE MTC contabiliza explicitamente a formação de ligações de hidrogênio e não precisa da resolução de um conjunto de equações não-lineares antes do cômputo de quaisquer propriedades. Quando a EdE MTC é estendida para descrever soluções de eletrólitos, os termos extras adicionados são para contabilizar interações eletrostáticas entre espécies iônicas e solventes.

O presente capítulo está organizado em duas seções: a Seção 3.2 reporta a extensão da EdE MTC para contabilizar a formação de ligações de hidrogênio e a Seção 3.3 descreve a EdE MTC estendida para descrever soluções de eletrólitos. Finalmente, a Seção 3.4 reporta as propriedades normalmente empregadas para descrever as soluções de eletrólitos, sendo que maior ênfase será dada para o coeficiente de atividade do sal.

3.2 Equação de Estado MTC-Ligações de Hidrogênio

O Capítulo 2 mostra que as moléculas podem ser caracterizadas por regiões de acordo com a metodologia empregada na EdE MTC. Ao contrário de outras EdEs que

utilizam o método de contribuição de grupos (vários grupos) para descrever compostos polares, a EdE MTC caracteriza uma molécula polar por três regiões de interação: uma região doadora de elétrons(α), uma região receptora de elétrons (β) e uma região que caracteriza as forças de dispersivas (D) (van der Waals). Uma associação ou uma ligação de hidrogênio pode ser formada através da interação entre as regiões β e α, interação α-β, sendo que as outras interações são consideradas interações dispersas (α-α, α-D, β-β, β-D, D-D).

Na nova abordagem, conhecem-se, a priori, os parâmetros de área de diferentes regiões existentes, quer sejam moléculas apolares ou polares. A partir destes parâmetros de área (Q), pode-se determinar o número de segmento da molécula **i** (r_i), admitindo o fator de não-linearidade igual a zero (ℓ_i), ou seja, admite-se que as moléculas são lineares. Assim:

$$\left(\frac{Z_C}{2}\right)\left(r_i - q_i\right) - \left(r_i - 1\right) = \ell_i = 0 \qquad (3.1)$$

Com isso, o número de segmentos é dado pela seguinte relação:

$$r_i = \left(\frac{Z_C q_i}{2} - 1\right) \Big/ \left(\frac{Z_C}{2} - 1\right). \qquad (3.2)$$

Diferentemente da versão anterior da EdE MTC, na qual era necessário determinar v_∞^a para calcular V^a de cada grupo *a* (*a* = α, β e D) e, em seguida, calcular por $R^a = V^a / V^*$ e, conseqüentemente, encontrar o número de segmento da molécula i usando a seguinte relação:

$$r_i = \sum_{a=1}^{ng} v_i^a R^a. \qquad (3.3)$$

Pode-se explicar a diferença entre ambas as abordagens através do seguinte exemplo ilustrativo: suponha que se tem um componente polar puro. Então, de acordo com a nova abordagem, necessitam-se dos parâmetros de área das regiões α, β, e D, ou seja, Q^α, Q^β e Q^D para calcular a área da molécula (q_i) e, em seguida, encontrar r_i pela Eq.(3.2). A energia potencial entre os grupos que constituem as moléculas é dada, como na versão anterior: (Capítulo 2), $u^{ba}/R = \left(u_0^{ba}/R\right)\left(1 + B^{ba}/T\right)$. Para cada contato entre regiões, os parâmetros

$u_0^{ba}/R = u_0^{ab}/R$ e $B^{ba} = B^{ab}$ precisam ser determinados. As simplificações necessárias para reduzir o número de parâmetros a serem estimados estão reportadas no Capítulo 4. A abordagem para a energia de interação entre as diferentes regiões é mesma para ambas as versões da EdE MTC. A Tabela 3.1 reporta as diferenças básicas entre as versões da EdE MTC. Vale ressaltar que, para a EdE MTC modificada, algumas simplificações são realizadas para reduzir o número de parâmetros a serem estimados.

Tabela 3.1: Diferenças básicas entre a EdE MTC original e a EdE MTC modificada.

EdE MTC	Fator de não-linearidade	Parâmetros de área e volume	Número de segmentos (r_i)
Original	$\ell_i \neq 0.0$	Q^α, Q^β, Q^D, v_∞^α, V_∞^β e V_∞^D	$R^b = V_\infty^b / V^*$, b = α, β, e D $r_i = \sum_{a=1}^{ng} \nu_i^a R^a$.
Modificada	$\ell_i = 0.0$	Q^α, Q^β, Q^D	$r_i = \left(\frac{Z_C q_i}{2} - 1\right) \Big/ \left(\frac{Z_C}{2} - 1\right)$.

3.3- Equação de Estado MTC-Soluções de Eletrólitos

Como já foi visto no Capítulo 2, misturas que contêm espécies iônicas apresentam desvios do comportamento ideal, mesmo em diluição infinita. Esta característica anômala é atribuída às interações de natureza eletrostática entre íons e entre íons e solventes. Esta seção mostra a extensão da EdE MTC para contabilizar soluções de eletrólitos. Sabe-se que a forma mais simples e viável de desenvolver uma EdE é através do somatório de diferentes contribuições para energia de Helmholtz do sistema, ou seja, contabilizar de forma independente as forças repulsivas, atrativas, associativas, eletrostáticas etc. Myers (2005) reportou uma forma de obter uma solução de eletrólitos a partir do conhecimento de um estado de referência (mistura de gás ideal) a temperatura (T) e volume (V) constantes. O Capítulo 2 mostra as diferentes etapas para se chegar a uma solução de eletrólitos. Aqui, ao invés de usar uma EdE cúbica para contabilizar as forças repulsivas e atrativas e um termo de associação da EdE SAFT ou da Estatística de Veytsman (VEYTSMAN, 1990), emprega-se apenas a EdE MTC. Conseqüentemente, esta EdE deverá ser capaz de descrever as forças repulsivas e atrativas e, principalmente, as ligações de hidrogênio que podem ocorrer quando se emprega como solventes compostos polares como, por exemplo, água, metanol, etanol e 2-

propanol. A energia de Helmholtz total para a solução de eletrólitos compatível com as Etapas I a IV é agora escrita como:

$$A(T,V,\mathbf{n}) = A^{MTC}(T,V,\mathbf{n}) + \Delta A^{Born}(T,V,\mathbf{n}) + \Delta A^{MSA}(T,V,\mathbf{n}) \qquad (3.4)$$

Onde: $A^{MTC}(T,V,\mathbf{n}) = A^{MGI}(T,V,\mathbf{n}) + \Delta A^{MTC}(T,V,\mathbf{n})$.

Onde ΔA^{MTC} é contribuição da MTC para contabilizar as forças repulsivas, atrativas e associativas; ΔA^{Born} é contribuição de Born para contabilizar as interações entre íons e solvente em relação àqueles no estado de gás ideal e ΔA^{MSA} é a contribuição de MSA para contabilizar as interações entre íons em solução. Os termos da Eq. (3.4) serão descritos separadamente nas seções a seguir.

3.3.1- Contribuição das interações de curto alcance- EdE MTC

As interações de curto alcance entre moléculas neutras são contabilizadas através da EdE MTC, mas para o caso em questão, ela também contabiliza ligações de hidrogênio entre moléculas de água (solvente), A contribuição da MTC para energia livre de Helmholtz é dada por:

$$\begin{aligned} A^{MTC}(T,V,\mathbf{n}) &= -RT\sum_{i=1}^{nc} n_i \ln\left(f_i(T)\right) + RT\sum_{i=1}^{nc} \ln n_i! + RT\ln(M-rn)! \\ &+RT\left(\frac{Z_C}{2}-1\right)\ln M! - RT\sum_{i=1}^{nc} \ell_i n_i \ln M - RT\frac{Z_C}{2}\left[\ln(M-rn+qn)!\right] \\ &+RT\Psi\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} n_i \nu_i^a Q^a \ln\left(\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma^a}\right). \end{aligned} \qquad (3.5)$$

Onde $A^{MTC} = \Delta A^{MTC} + A^{MGI}$. A expressão anterior (Eq.(3.5)) contém a contribuição de gás ideal (A^{MGI}) e ΔA^{MTC} contém as contribuições somente das forças repulsivas e atrativas e, também, as forças associativas. Os termos da Eq.(3.5) estão definidos no Capítulo 2.

3.3.2- Contribuição de Born

Este termo contabiliza a energia livre necessária para descarregar ou carregar um íon em uma solução. Este modelo considera os íons como esferas rígidas imersas num meio contínuo de constante dielétrica uniforme. A contribuição da mudança na energia de Helmholtz para descarregar um íon no vácuo (gás ideal) e carregar um íon num solvente de constante dielétrico D é:

$$\Delta A^{Born}\left(T,V,\mathbf{n}\right) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(1-\frac{1}{D}\right)\sum_{ions}\frac{n_i z_i^2}{\sigma_i} \tag{3.6}$$

3.3.3- Contribuição Eletrostática- *Mean Spherical Approximation* (MSA)

Aqui, a contribuição eletrostática é contabilizada pelo modelo MSA (*Mean Spherical Approximation*). O modelo MSA é baseado no modelo primitivo. Neste, os íons são tratados como esferas rígidas inseridas em um meio cuja constante dielétrica é uniforme. O termo MSA que será empregado é o MSA simplificado, que emprega um diâmetro médio efetivo, ao invés dos diâmetros iônicos individuais. As equações resultantes são tais:

$$\Delta A^{MSA}\left(T,V,\mathbf{n}\right) = -\frac{2\Gamma^3 RTV}{3\pi N_a}\left(1+\frac{3}{2}\sigma_{mix}\Gamma\right) \tag{3.7}$$

Onde:

$$\sigma_{mix} = \frac{\sum_i n_i \sigma_i z_i^2}{\sum_i n_i z_i^2} \tag{3.8}$$

$$\kappa^2 = \frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 DRT}\sum_i \rho_i z_i^2 \tag{3.9}$$

$$\Gamma = \frac{\left(\sqrt{1+2\sigma_{mix}\kappa}-1\right)}{2\sigma_{mix}}. \tag{3.10}$$

Substituindo as Eqs.(3.5) -(3.10) na Eq., obtem-se a energia de Helmholtz residual do sistema. Então, pode-se calcular a EdE para eletrólitos, o potencial químico, o coeficiente de atividade do solvente e dos íons. Derivando a eq.(3.4) em relação ao volume, obtém a EdE para eletrólitos. Sabe-se que,

$$P = -\left(\frac{\partial A(T, V, \mathbf{n})}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} \tag{3.11}$$

Onde:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} = \left(\frac{\partial A^{MTC}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} + \left(\frac{\partial \Delta A^{Born}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} + \left(\frac{\partial \Delta A^{MSA}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} \tag{3.12}$$

Então,

$$\frac{P}{RT} = \frac{P^{MTC}}{RT} + \frac{P^{Born}}{RT} + \frac{P^{MSA}}{RT} \tag{3.13}$$

Os termos da Eq.(3.13) são as contribuições da EdE MTC, de Born e a contribuição de MSA para a pressão total do sistema e são dados, respectivamente, por:

$$\begin{aligned}\frac{P^{MTC}}{RT} &= \frac{1}{v^*}\ln\left[\frac{\tilde{v}}{(\tilde{v}-1)}\right] + \frac{Z_C}{2v^*}.\ln\left[\frac{(\tilde{v}-1+q/r)}{\tilde{v}}\right] \\ &- \frac{1}{r\tilde{v}v^*}\frac{\tilde{v}.\Psi.(q/r)}{\tilde{v}-1+(q/r)}.\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} x_i v_i^a Q^a.\frac{(\Gamma^a-1)}{\tilde{v}-1+(q/r).\Gamma^a}.\end{aligned} \tag{3.14}$$

$$\frac{P^{Born}}{RT} = \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} \sum_{i=ions} \frac{n_i z_i^2}{\sigma_i} \tag{3.15}$$

Onde: $\alpha^2 = \dfrac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 DRT}$

$$\frac{P^{MSA}}{RT}=\frac{2RT}{3\pi N_a}\left[3\Gamma^2 V\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}}\left\{2\Gamma\sigma_{mix}+1\right\}+\Gamma^3\left\{1+\frac{3}{2}\sigma_{mix}\Gamma\right\}\right]. \tag{3.16}$$

O potencial químico de cada espécie **i** é obtido a partir da derivada da Eq. (3.4) em relação ao número de mols do componente **i**. O potencial químico residual da espécie **i** na solução de eletrólitos é dado por:

$$\frac{\mu_i^R}{RT}=\frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT}+\frac{\mu_i^{Born}}{RT}+\frac{\mu_i^{MSA}}{RT} \tag{3.17}$$

Onde, $\frac{\mu_i^R}{RT}=\frac{\mu_i-\mu_i^{MGI}}{RT}$

O potencial químico do componente **i** a partir do modelo MTC pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}\frac{\mu_i^{MTC}(T,V,\mathbf{n})}{RT}&=-r_i\ln\left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+q/r}\right]-\ln f_i(T)+\ln\left[\frac{x_i/r}{\tilde{v}-1+q/r}\right]-\frac{P\tilde{v}v^*\delta_i}{RT}\\&+\frac{\Psi(q/r)(q_i-r_i)}{(\tilde{v}-1+q/r)}+\Psi\sum_{a=1}^{ng}\nu_i^a Q^a\ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma^a}\right]\\&-\left(\frac{\Psi}{r}\right)\frac{\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng}x_i\nu_i^a Q^a\left[\sum_{m=1}^{ng}\nu_i^m\gamma^{ma}Q^a-r_i\right]}{\left(\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma^a\right)}\end{aligned} \tag{3.18}$$

Onde: $\delta_i=\frac{r_i\left(v^*-v_i^*\right)}{rv^*}$

$$v^*=\sum_{i=1}^{nc}\phi_i v_i^*. \tag{3.19}$$

Sabendo que, $\phi_i=\frac{r_i x_i}{\sum_{i=1}^{nc}x_i r_i}$.

O potencial químico do componente **i** dado pela Eq. (3.18) é a contribuição total sem excluir a contribuição do potencial químico de gás ideal, Sabe-se que o potencial químico de gás ideal é dado por:

$$\frac{\mu_i^{MGI}(T,V,\mathbf{x})}{RT} = -\ln f_i(T) - \ln\frac{x_i v^*}{v} - \frac{\delta_i}{r} \tag{3.20}$$

A diferença entre a Eq.(3.20) da Eq.(3.18), obtém-se o potencial químico do componente i do modelo MTC com as contribuições somente das forças repulsivas, atrativas e de associação ($\Delta\mu_i^{MTC}/RT$).

O potencial químico do componente **i** devido ao modelo de Born é escrito como:

$$\frac{\mu_i^{Born}(T,V,\mathbf{n})}{RT} = \frac{e^2 N_a}{4\pi\varepsilon_0 RT}\frac{z_i^2}{\sigma_i}\left(\frac{1}{D}-1\right) - \left(\frac{\partial D}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i\neq j}}\frac{\alpha^2}{4\pi D}\sum_j\frac{n_j z_j^2}{\sigma_j} \tag{3.21}$$

Finalmente, o potencial químico do componente i devido à contribuição MSA é escrito como:

$$\frac{\mu_i^{MSA}(T,V,\mathbf{n})}{RT} = -\frac{2}{\pi}\Gamma^2\left(1+\frac{3}{2}\sigma_{mix}\Gamma\right)\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}} - \frac{2\Gamma^3}{3\pi N_a}\left[\frac{3}{2}\left\{\Gamma\left(\frac{\partial\sigma_{mix}}{\partial\rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq,j}} + \sigma_{mix}\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq,j}}\right\}\right] \tag{3.22}$$

Onde:

$$\left(\frac{\partial\sigma_{mix}}{\partial\rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}} = \frac{z_i^2}{\sum_k \rho_k z_k^2}(\sigma_i - \sigma_{mix}) \tag{3.23}$$

$$\Gamma = \frac{1}{2\sigma_{mix}}\left[\left(1+2\sigma_{mix}\kappa\right)^{1/2} - 1\right] \tag{3.24}$$

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}} = \frac{1}{2}\frac{\left.\frac{\partial}{\partial\rho_i}\left[\sqrt{1+2\sigma_{mix}\kappa}-1\right]\right|_{T,\rho_{i\neq j}}\sigma_{mix} - \left(\sqrt{1+2\sigma_{mix}\kappa}-1\right)\left(\frac{\partial\sigma_{mix}}{\partial\rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}}}{\sigma_{mix}{}^2} \tag{3.25}$$

Definindo $u_0 = 1 + 2\sigma_{mix}\kappa$

Então,

$$\frac{\partial}{\partial \rho_i}\left[\sqrt{1+2\sigma_{mix}\kappa}-1\right]\Bigg|_{T,\rho_{i\neq j}} = \frac{1}{2}u_0^{-1/2}.\left(\frac{\partial u_0}{\partial \rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}} \tag{3.26}$$

Onde:

$$\left(\frac{\partial u_0}{\partial \rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}} = 2.\left(\frac{\partial \sigma_{mix}}{\partial \rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}}\kappa + 2.\sigma_{mix}\left(\frac{\partial \kappa}{\partial \rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}} \tag{3.27}$$

E,

$$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial \rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}} = \frac{N_a e^2}{2B^{1/2}D\varepsilon_0 RT}\left(z_i^2 - \frac{\sum_k \rho_k z_k^2\left(\frac{\partial D}{\partial \rho_i}\right)_{T,\rho_{i\neq j}}}{D}\right)$$

Onde:

$$B = \frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 DVRT}\sum_{ions} n_i z_i^2. \tag{3.28}$$

Observa-se que nas contribuições de Born e de MSA há necessidade de se conhecer a constante dielétrica da solução de eletrólitos. Esta deve incluir o efeito das concentrações iônicas na constante dielétrica do solvente. O modelo empregado foi aquele desenvolvido por Pottel (FÜRST e RENON, 1993) e é escrito como:

$$D = 1 + \left(D_s - 1\right)\left[\frac{1-\xi_3''}{1+\left(\xi_3''/2\right)}\right]. \tag{3.29}$$

Onde:

$$\xi_3'' = \frac{N_a \pi}{6} \sum_i^{ions} \frac{n_i \left(\sigma_i\right)^3}{V}. \qquad (3.30)$$

A constante dielétrica D_s para o solvente puro pode ser obtida como (ZUO e FÜRST, 1997):

$$D_S = d_1 + \frac{d_2}{T} + d_3 T + d_4 T^2 + d_5 T^3. \qquad (3.31)$$

Os coeficientes d_1, d_2, d_3, d_4 e d_5 são dados na tabela abaixo:

Tabela 3.2: Constantes d_1, d_2, d_3, d_4 e d_5, relativas a Eq.(3.31), que descreve a dependência da constante dielétrica com a temperatura.

Solvente	d_1	d_2	d_3	d_4 X 10^{-2}	d_5 X 10^{-5}	Intervalo (K)
água	-19,2905	29814,5	-0,019678	0,013189	-0,03	288,15- 403,15
etanol	175,72	-3,0699	-0,35350	-0,20285	0,50644	288,15 - 328,15
1-propanol	173,19	-151,07	0,36873	-0,19387	0,49023	293,15 -328,15
2-propanol	178,22	31,152	-0,37237	-0,20296	0,50106	298,15 -328,15
acetonitrila	35,9	------	------	------	------	298,15

Em particular, para o metanol, tem-se:

$$\log_{10} Ds = 1,514 - 0,002264\left(T - 298,15\right). \qquad (3.32)$$

3.4- Propriedades de Soluções de Eletrólitos

As principais propriedades de soluções de eletrólitos utilizadas para a estimação de parâmetros são: coeficiente de atividade iônico médio, o coeficiente osmótico, a densidade da solução e a energia livre de solvatação. Aqui, será dada ênfase as duas primeiras propriedades, Sabe-se que um eletrólito forte eletricamente neutro $M_{\nu+}X_{\nu-}$, quando dissolvido em um solvente de alta constante dielétrica como, por exemplo, a água, produz $\nu+$ íons positivos de cargas $z+$ e $\nu-$ íons negativos de cargas $z-$ (PRAUSNITZ et al., 1999). A dissociação eletrolítica é representada como:

$$M_{\nu+}X_{\nu-} \rightleftarrows \nu_+ M^{z+} + \nu_- X^{z-} \tag{3.33}$$

Embora haja trabalhos recentes sobre medida de coeficientes iônicos individuais (RODIL *et al.*, 2009), ainda é preferível medir a atividade iônica média ($a_\pm$). Esta é definida como:

$$a_\pm^\nu = a_+^{\nu+} a_-^{\nu-}. \tag{3.34}$$

Onde: $\nu = \nu_+ + \nu_-$, e a_+ e a_- são as atividades do cátion e do ânion, respectivamente,

Os vários coeficientes de atividade são definidos pelas relações:

$$a_\pm = \gamma_\pm m_\pm \tag{3.35}$$

$$a_+ = \gamma_+ m_+ \tag{3.36}$$

$$a_- = \gamma_- m_- \tag{3.37}$$

Substituindo as Eqs.(3.36), e (3.37) na Eq.(3.34), chegam-se as seguintes relações:

$$\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-}. \tag{3.38}$$

$$m_\pm^\nu = m_+^{\nu+} m_-^{\nu-}. \tag{3.39}$$

Onde $m_+ = \nu_+ m$ e $m_- = \nu_- m$. Os coeficientes de atividade podem ser obtidos a partir do coeficiente de fugacidade, como mostram as relações a seguir (MYERS, 2005):

$$\gamma_i^{(x)}\left(T, P, \mathbf{n}\right) = \frac{\varphi_i\left(T, P, \mathbf{x}\right)}{\varphi_i\left(T, P, x_s \to 1\right)}. \tag{3.40}$$

$$\gamma_i^{(m)}\left(T,P,\mathbf{n}\right)=x_s\left[\frac{\varphi_i\left(T,P,\mathbf{x}\right)}{\varphi_i\left(T,P,x_s\to 1\right)}\right]. \tag{3.41}$$

Onde:

$$x_s=\left(\frac{1}{1+\nu m M_s}\right). \tag{3.42}$$

M_s , massa molar do solvente.

$\gamma_i^{(x)}\left(T,P,\mathbf{x}\right)$ - coeficiente de atividade do íon i em base molar.

$\gamma_i^{(m)}\left(T,P,\mathbf{x}\right)$ - coeficiente de atividade do íon i em base molal.

x_s - fração molar do solvente.

$\varphi_i\left(T,P,x_s\to 1\right)$ - o coeficiente de fugacidade a diluição infinita,

m - a molalidade do sal (mol / kg de solvente).

ν - o número total de cátions e ânions.

O coeficiente de atividade do solvente pode ser dado como:

$$\gamma^s\left(T,P,\mathbf{x}\right)=\frac{\varphi_s\left(T,P,\mathbf{x}\right)}{\varphi_s^{puro}\left(T,P\right)}. \tag{3.43}$$

Onde: $\varphi_s^{puro}\left(T,P\right)$ é coeficiente de fugacidade do solvente puro a T e P da mistura. Como se observou anteriormente, o coeficiente de fugacidade é uma propriedade primordial para cálculos de equilíbrio de fases. Normalmente, esta propriedade é expressa em função da temperatura e pressão e, aqui, é necessário expressá-la em função da temperatura e volume. O coeficiente de fugacidade em função da temperatura e pressão é escrito como:

$$\varphi_i\left(T,P,\mathbf{n}\right)=\exp\left[\frac{\mu_i\left(T,P,\mathbf{x}\right)-\mu_i^{MGI}\left(T,P,\mathbf{x}\right)}{RT}\right]. \tag{3.44}$$

Sabe-se que $\mu_i(T,V,\mathbf{x}) = \mu_i(T,P,\mathbf{x})$ é verdade para qualquer mistura, exceto para mistura de gases ideais, ou seja:

$$\mu_i^{MGI}(T,V,\mathbf{x}) \neq \mu_i^{MGI}(T,P,\mathbf{x}). \tag{3.45}$$

A diferença entre $\mu_i^{MGI}(T,V,\mathbf{x})$ e $\mu_i^{MGI}(T,P,\mathbf{x})$ pode ser calculada como:

$$\mu_i^{MGI}(T,P,\mathbf{x}) = \mu_i^{MGI}(T,V,\mathbf{x}) + RT\ln Z \tag{3.46}$$

Substituindo a Eq. (3.46) na Eq.(3.44), encontra-se o coeficiente de fugacidade da espécie i em função de temperatura e volume :

$$\varphi_i(T,P,\mathbf{n}) = \frac{1}{Z}\exp\left[\frac{\mu_i(T,V,\mathbf{x}) - \mu_i^{MGI}(T,V,\mathbf{x})}{RT}\right] \tag{3.47}$$

Onde, $\dfrac{\mu_i^R}{RT} = \dfrac{\mu_i(T,V,\mathbf{x}) - \mu_i^{MGI}(T,V,\mathbf{x})}{RT} = \dfrac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} + \dfrac{\mu_i^{Born}}{RT} + \dfrac{\mu_i^{MSA}}{RT}$ e $Z = \dfrac{PV}{nRT}$.

Então, o coeficiente de fugacidade pode ser escrito como um produto de várias contribuições, como descrito abaixo:

$$\varphi_i(T,P,\mathbf{x}) = \frac{1}{Z}\exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_i^{Born}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_i^{MSA}}{RT}\right]. \tag{3.48}$$

Substituindo a Eq.(3.48) na Eq.(3.41), chega-se em:

$$\gamma_i^{(m)} = \left[\left(\frac{1}{1+\nu m M_s}\right)\left(\frac{Z_\infty}{Z}\right)\right]\exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{MTC} - \Delta\mu_{i,\infty}^{MTC}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_i^{Born} - \mu_{i,\infty}^{Born}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_i^{MSA} - \mu_{i,\infty}^{MSA}}{RT}\right]. \tag{3.49}$$

Aqui, $\mu_{i,\infty}$ é o potencial químico do componente i em diluição infinita, Z_∞ é o fator de compressibilidade do solvente puro em diluição infinita. Para um simples sal dissolvido, como na Eq.(3.38), o coeficiente de atividade iônico médio, fica :

$$\gamma_{\pm}^{(m)}\left(T,P,\mathbf{x}\right)=\left(\frac{1}{1+\nu m M_s}\right)\times\left[\frac{\varphi_+\left(T,P,\mathbf{x}\right)}{\varphi_+\left(T,P,\mathbf{x}_{+,-}\to 0\right)}\right]^{\nu_+/\nu}\left[\frac{\varphi_-\left(T,P,\mathbf{x}\right)}{\varphi_-\left(T,P,\mathbf{x}_{+,-}\to 0\right)}\right]^{\nu_-/\nu} \quad (3.50)$$

Substituindo a Eq.(3.47) para cátions e anions, encontram-se as seguintes expressões:

$$\left[\frac{\varphi_+\left(T,V,\mathbf{x}\right)}{\varphi_+\left(T,V,\mathbf{x}_{+,-}\to 0\right)}\right]^{\nu_+/\nu}=\left\{\exp\left[\frac{\Delta\mu_+^{MTC}-\Delta\mu_{+,\infty}^{MTC}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_+^{Born}-\mu_{+,\infty}^{Born}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_+^{MSA}-\mu_{+,\infty}^{MSA}}{RT}\right]\right\}^{\nu_+/\nu} \quad (3.51)$$

$$\left[\frac{\varphi_-\left(T,V,\mathbf{x}\right)}{\overline{\varphi}_-\left(T,V,\mathbf{x}_{+,-}\to 0\right)}\right]^{\nu_-/\nu}=\left\{\exp\left[\frac{\Delta\mu_-^{MTC}-\Delta\mu_{-,\infty}^{MTC}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_-^{Born}-\mu_{-,\infty}^{Born}}{RT}\right]\exp\left[\frac{\mu_-^{MSA}-\mu_{-,\infty}^{MSA}}{RT}\right]\right\}^{\nu_-/\nu} \quad (3.52)$$

O coeficiente osmótico pode ser encontrado a partir da seguinte relação:

$$\phi=\frac{-x_s\ln\left(\gamma^s x_s\right)}{\sum_i^{ions} x_i}. \quad (3.53)$$

3.5- Comentários Finais

Este capítulo reportou a extensão da EdE MTC para contabilizar ligações de hidrogênio e soluções de eletrólitos. Listaram-se algumas vantagens em utilizar a EdE na representação de misturas cujos componentes são polares. Além disso, mostraram-se os termos extras adicionais para representar soluções iônicas e as propriedades empregadas para quantificar a não-idealidade dessas soluções.

CAPÍTULO 4

Estratégias para Estimação de Parâmetros

4.1-Introdução

Neste capítulo, reportam-se as estratégias empregadas para estimar os parâmetros da EdE MTC de compostos puros e de misturas, Além disso, descrevem-se, brevemente, os métodos de otimização empregados para obter tais parâmetros, com ênfase no método estocástico de enxame de partículas (PSO-*Particule Swarm Optimization*). Assim, este capítulo está organizado em quatro seções: a Seção 4.2 descreve a estratégia utilizada para estimar parâmetros da EdE MTC de compostos puros, bem como, a função objetivo e as propriedades empregadas para a redução de dados. A seção 4.3 aborda as estratégias empregadas para contabilizar parâmetros binários da EdE MTC de misturas binárias constituídas por ambos compostos polares, que possuem grupos doadores e receptores de elétrons; por um apolar e outro polar e, finalmente, por compostos apolares. A Seção 4.4 reporta a estratégia empregada para estimar parâmetros da EdE MTC estendida para misturas de eletrólitos. Finalmente, a Seção 4.5 descreve brevemente os métodos de otimização empregados para minimizar as funções objetivos, com ênfase no método estocástico PSO.

4.2-Estratégia para a Estimação de Parâmetros da EdE MTC para compostos puros

Admite-se que moléculas polares são divididas em três grupos: um grupo doador (α) e outro receptor de elétrons (β), e um grupo de dispersão (D) (EHLKER e PFENNIG, 2002), como mostra a Figura 5.1. Uma associação ou ligação de hidrogênio (α-β) se dar pelo contato entre uma região do tipo α e uma região do tipo β. Para reduzir o número de parâmetros, considera-se que todos os outros contatos são interações de dispersão (α-α, α-D, β-β, β-D e D-D). Além disso, admite-se que a energia da ligação de hidrogênio ($u_0^{\alpha\beta}/R$) é independente da temperatura. Assim, o parâmetro $B^{\alpha\beta}$ é igual a zero (Eq.(2.84)). De acordo com as considerações anteriores, os parâmetros de energia de interação de dispersão são:

$$u_0^{\alpha\alpha}/R = u_0^{\alpha D}/R = u_0^{\beta\beta}/R = u_0^{\beta D}/R = u_0^{DD}/R \text{ e } B^{\alpha\alpha} = B^{\alpha D} = B^{\beta\beta} = B^{\beta D} = B^{DD}.$$

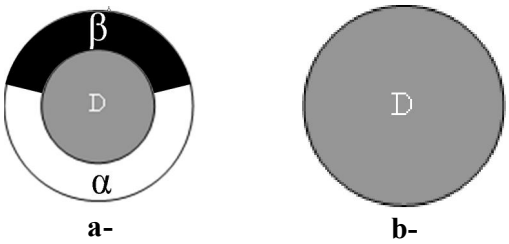


Figura 4.1: Ilustrações esquemáticas de duas moléculas, **a-** molécula polar (α- região doadora de elétrons, β- região receptora de elétrons e D-região de dispersão). **b-** molécula apolar (região de dispersão).

Por isso, a EdE MTC possui seis parâmetros para caracterizar um composto polar puro: Q^D, Q^α, Q^β, $u_0^{\alpha\beta}/R$, u_0^{DD}/R e B^{DD}. Contudo, para alguns compostos polares, assume-se que Q^α é igual a Q^β (alcanolaminas), reduzindo o número de parâmetros a serem estimados para cinco. Pode-se observar que, para moléculas apolares puras, há somente três parâmetros da EdE MTC a serem estimados tais como: Q^D, u_0^{DD}/R e B^{DD}. Para os casos cujas densidades de líquidos são levadas em consideração, o volume reduzido (v^*) é estimado ao invés de ser fixado ($5{,}0\ cm^3/mol$). Os parâmetros da EdE MTC para compostos puros foram estimados a partir de dados de pressão de vapor e/ou de densidade de líquido gerados a partir das correlações do banco de dados DIPPR. Os parâmetros são obtidos da minimização da seguinte função objetivo:

$$OF_1 = \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{P_j^{exp} - P_j^{cal}}{P_j^{exp}}\right)^2 + \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\rho_j^{exp} - \rho_j^{cal}}{W_\rho \rho_j^{exp}}\right)^2 \qquad (4.1)$$

Onde P e ρ são pressão e densidade na temperatura **j**, respectivamente; N é o número de pontos pseudo-experimentais. Os índices sobrescritos "exp" e "cal" significam experimentais (pseudo-experimentais) e calculados, respectivamente.

4.3-Estratégia para a Estimação de Parâmetros Binários da EdE MTC para Misturas

Nesta seção, reportam-se as estratégias para a estimação de parâmetros binários da EdE MTC para misturas. Aqui, descrevem-se misturas binárias constituídas por compostos polares, por um polar e outro apolar, e por compostos apolares. As estratégias desenvolvidas são escritas a seguir.

Para misturas constituídas por dois compostos polares, a ligação de hidrogênio (α-β) pode ocorrer entre moléculas da mesma espécie ou entre moléculas entre diferentes compostos, Para reduzir o número de parâmetros binários, empregam-se as seguintes simplificações:

$u_0^{\alpha_1\beta_2}/R = u_0^{\alpha_2\beta_1}/R = u_0^{assoc}/R$, $B^{\alpha_1\alpha_2} = B^{\alpha_1 D_2} = B^{D_1\alpha_2} = B^{\beta_1\beta_2} = B^{\beta_1 D_2} = B^{D_1\beta_2} = B^{D_1 D_2} = B^{dis}$ e $u_0^{\alpha_1\alpha_2}/R = u_0^{\alpha_1 D_2}/R = u_0^{D_1\alpha_2}/R = u_0^{\beta_1\beta_2}/R = u_0^{\beta_1 D_2}/R = u_0^{D_1\beta_2}/R = u_0^{D_1 D_2}/R = u_0^{dis}/R$.

Os índices 1 e 2 referem-se aos tipos de moléculas, Assim, têm-se, no máximo, três parâmetros de interação binária para serem estimados: u_0^{assoc}/R , B^{dis} e u_0^{dis}/R ; dois parâmetros binários (B^{dis} e u_0^{dis}/R) são devidos às interações de dispersão e um parâmetro binário (u_0^{assoc}/R) é devido à formação de ligação de hidrogênio, Para misturas binárias constituídas por um componente apolar e outro polar, os parâmetros a serem estimados são: $u_0^{D_1D_2}/R = u_0^{D_2\alpha_1}/R = u_0^{D_2\beta_1}/R = u_0^{dis}/R$ e B^{dis}. E, finalmente, para misturas cujos componentes são ambos apolares, tem-se os seguintes parâmetros binários: u_0^{dis}/R e B^{dis}.

Os parâmetros binários da EdE MTC para essas misturas binárias são obtidos através de dados de equilíbrio de fases líquido-vapor (ELV) isotérmicos ou isobáricos. Para os dados ELV isotérmicos, o parâmetro B^{dis} é admitido como zero nos diferentes sistemas binários. As diferentes funções objetivo, para dados ELV isotérmicos e isobáricos, estão reportadas, abaixo respectivamente:

$$OF_2 = \sum_{i=1}^{N} w_y \left(y_{1i}^{cal} - y_{1i}^{exp} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 \qquad (4.2)$$

$$OF_3 = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{T_i^{cal} - T_i^{exp}}{T_i^{exp}}\right)^2 + \sum_{i=1}^{N} w_y \left(y_{1i}^{cal} - y_{1i}^{exp}\right)^2 \tag{4.3}$$

Nas Eqs. (4.2) e (4.3), o valor de w_y é igual a um, para dados do tipo T-P-x-y e P-T-x-y, e igual a zero, para dados do tipo T-P-x e P-T-x. O desempenho da EdE MTC é contabilizado pelos desvios relativos e absoluto tais como:

$$\langle \Delta P/P \rangle = (1/N)\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{P_i^{exp}}\right| x100 \tag{4.4}$$

$$\langle \Delta T/T \rangle = (1/N)\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{T_i^{exp}}\right| x100 \tag{4.5}$$

$$\langle \Delta y \rangle = (1/N)\sum_{i=1}^{N}\left|y_{i1}^{exp} - y_{i1}^{cal}\right| \tag{4.6}$$

4.4-Estratégia para a Estimação de Parâmetros da EdE MTC Estendida para Soluções de Eletrólitos

Aqui, será apresentada a estratégia de estimação de parâmetros da MTC estendida para solução de eletrólitos, Os constituintes da solução são solvente (água, metanol, etanol e 2-propanol), cátion e anion. As moléculas de solvente são formadas por três regiões energeticamente distintas, uma região doadora de elétrons (α), uma região receptora de elétrons (β), e uma região de dispersão (D), que contabiliza as interações dispersivas. Os parâmetros que representam as interações entre os grupos constituintes do solvente e os íons presentes na solução são descritos através da seguinte estratégia:

$\text{Solvente}(\alpha, \beta \text{ e } D) - \text{Cation}(C)$ e $\text{Solvente}(\alpha, \beta \text{ e } D) - \text{Anion}(A)$

As energias de interação entre moléculas de solvente e íons são:

$$\frac{u_0^{\alpha-C}}{R} = \frac{u_0^{\beta-C}}{R} = \frac{u_0^{D-C}}{R} = \frac{u_0^{\alpha-A}}{R} = \frac{u_0^{\beta-A}}{R} = \frac{u_0^{D-A}}{R} = \frac{u_0^{solvente-sal}}{R} \tag{4.7}$$

$$B^{\alpha-C} = B^{\beta-C} = B^{D-C} = B^{\alpha-A} = B^{\beta-A} = B^{D-A} = B^{solvente-sal} = 0 \qquad (4.8)$$

Essas aproximações representam as interações entre as moléculas de solvente e os íons presentes em solução, em outras palavras, representam a energia de "solvatação" dos íons.

$$\frac{u_0^{C\text{-}A}}{R} = \frac{u_0^{Sal}}{R},\ B^{C\text{-}A} = B^{C\text{-}C} = B^{A\text{-}A} = 0 \qquad (4.9)$$

Aqui, admite-se que a energia de interação entre cátion e ânion é diferente de zero, mesmo porque a EdE MTC contabiliza apenas as interações físicas (forças de van der Waals e de repulsão), diferentemente de EdEs de modelo de gás reticulado que consideram erroneamente a energia de interação entre cátion e ânion igual a zero (KIM e LEE, 2009). Além disso, têm-se as seguintes considerações para os parâmetros de área e raios iônicos, respectivamente:

$$Q^C = Q^A = Q^{Sal} \qquad (4.10)$$

E,

$$\sigma^C = \sigma^A = \sigma^{Sal} \qquad (4.11)$$

Com isso, há quatro parâmetros a serem estimados para a EdE MTC estendida para eletrólitos:

$$Q^{Sal}, \frac{u_0^{solvente,Sal}}{R}, \frac{u_0^{Sal}}{R} \text{ e } \sigma^{Sal}.$$

Neste procedimento, estimam-se os parâmetros de sais ao invés dos parâmetros iônicos individuais. A grande vantagem de estimar parâmetros de sais está na redução do número de parâmetros. No entanto, estes são específicos para cada sal. Já os parâmetros iônicos individuais têm a vantagem de que são independentes do tipo de sal ou da misturas de sais envolvidas ou, em outras palavras, podem ser considerados parâmetros universais. Esses parâmetros de sais são estimados a partir de propriedades de soluções de eletrólitos como, por

exemplo, o coeficiente de atividade iônico médio em base molal ($\gamma_{\pm}^{(m)}$) usando a seguinte função objetivo:

$$OF_4 = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\gamma_{\pm\ i,cal}^{(m)} - \gamma_{\pm\ i,exp}^{(m)}}{\gamma_{\pm\ i,exp}^{(m)}} \right)^2 \tag{4.12}$$

4.5-Método de Otimização para Estimação de Parâmetros

Nesta seção, abordam-se os métodos de otimização empregados para minimizar as funções objetivo e, conseqüentemente, obter os parâmetros da EdE MTC de componentes puros e de misturas. Nesta tese, empregou-se um procedimento híbrido para estimar tais parâmetros. Inicialmente, usou-se o método estocástico de enxame de partículas para encontrar a região paramétrica mais provável de alcançar o mínimo da função objetivo. Em seguida, o conjunto paramétrico obtido a partir do enxame de partículas é empregado como chute inicial no método Simplex. Ambos os métodos de otimização não precisam do cômputo de derivadas, o que é uma grande vantagem para modelos com estrutura matematicamente complexa como a EdE MTC. Aqui, falar-se-á apenas do método de otimização de enxame de partículas, pois este é um método ainda pouco conhecido da comunidade científica. Os próximos parágrafos reportam as idéias centrais por do enxame de partículas.

Esta técnica de otimização, que é baseada em enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization*-PSO), foi desenvolvida por um psicólogo, Kennedy, e um engenheiro eletricista, Eberhart, em 1995 (EBERHART e KENNEDY, 1995). Esse novo método foi inspirado no comportamento social de grupos de pássaros, abelhas e de peixes. Esses grupos possuem indivíduos capazes de interagir entre si e com o meio ambiente, ou seja, além de cada um possuir uma inteligência individual, eles possuem uma inteligência coletiva. Um exemplo da inteligência coletiva é uma revoada de pássaros. Um bando de pássaros desce para descansar em uma árvore e/ou buscar alimentos e isso é feito através de uma dinâmica de grupo, ou seja, membros do bando tiram proveito do conhecimento de outros. Nessa dinâmica, um dos pássaros sobrevoa uma área de pouso, decide abandonar o bando e pousa. Então, os outros pássaros vizinhos são influenciados pelo seu movimento e também irão pousar. Esses que pousaram influenciam mais pássaros a pousar até que todo bando pousa também. Um vôo de um pássaro é análogo a achar uma solução num espaço de possíveis soluções. Essas observações inspiraram Kennedy e Eberhart a criar uma metodologia em que as partículas

podem sobrevoar um espaço de busca e pousar na melhor solução. As partículas encontram a melhor solução a partir da interação social. Cada indivíduo de uma população possui sua própria experiência, e é capaz de avaliá-la, além de possuir conhecimentos sobre a experiência (desempenho) dos demais indivíduos do grupo possui sua própria experiência, e é capaz de avaliá-la, além de possuir conhecimentos sobre a experiência (desempenho) dos demais indivíduos do grupo. No algoritmo PSO, existe uma população de indivíduos. Cada indivíduo é chamado de partícula e representa uma solução potencial do problema. Essas partículas trocam de posição ao longo do procedimento de resolução e sobrevoam um espaço de busca multidimensional. Durante o vôo, cada partícula ajusta sua posição de acordo com sua própria experiência e também com a experiência do grupo.

O algoritmo de otimização PSO emprega conceitos muito simples, que podem ser implementados em poucas linhas de código. A informação armazenada sobre cada partícula é composta por 3 vetores:

- $\mathbf{X_i}$ - posição atual da partícula no espaço de busca.
- $\mathbf{X_i}^{melhor}$ - posição da partícula que levou ao melhor desempenho até o momento.
- $\mathbf{V_i}$ - velocidade atual da partícula.

Nos vetores de posição, **X**, os elementos são as incógnitas do problema de otimização que se deseja resolver. No caso de um problema de estimação de parâmetros, esses elementos são os parâmetros a estimar. O movimento (vôo) de cada partícula do enxame, em cada iteração, corresponde à soma de três termos:

1. Termo relativo à inércia da partícula e que traduz o modo como a partícula vem se movendo;
2. Termo relativo à atração da partícula ao melhor ponto que ela já encontrou (termo individual);
3. Termo relativo à atração da partícula ao melhor ponto que todo grupo (ou parte do grupo) já encontrou (termo social);

A velocidade da partícula **i** em uma dada iteração **t** será dada por:

$$\mathbf{V_i}^{t+1} = \underbrace{\mathbf{V_i}^{t}}_{\text{inercia}} + \underbrace{c_1.\text{rnd}_1.\left(\mathbf{X}_i^{\text{melhor}} - \mathbf{X}_i^{t}\right)}_{\text{termo individual}} + \underbrace{c2.\text{rnd}_2.\left(\mathbf{X}_g - \mathbf{X}_i^{t}\right)}_{\text{termo social}}. \qquad (4.13)$$

na qual c_1 e c_2 são duas constantes, rnd_1 e rnd_2 são dois números aleatórios distribuídos uniformemente entre 0 e 1, $\mathbf{X}_i^{\text{melhor}}$ é a posição com menor valor da função objetivo que a

partícula i já encontrou e $\mathbf{X}_g$ é a posição com menor valor da função objetivo encontrado por um conjunto de partículas. A partícula irá se mover da seguinte forma:

$$\mathbf{X}_i^{t+1} = \mathbf{X}_i^t + \mathbf{V}_i^{t+1}. \tag{4.14}$$

Adicionalmente, impõem-se limites inferior e superior para a velocidade de cada partícula **j** do vetor de velocidade, ou seja, cada elemento deve pertencer ao intervalo $\left[-\mathbf{V}_{j,max}, \mathbf{V}_{j,max}\right]$. A escolha de valores apropriados para esses limites é importante para a localização de pontos de mínimo local. Para controlar a variação de velocidade, usa-se um fator de ponderação de inércia na Eq.(4.13):

$$\mathbf{V}_i^{t+1} = \omega.\mathbf{V}_i^t + c1.rdn_1.\left(\mathbf{X}_i^{melhor} - \mathbf{X}_i^t\right) + c2.rnd_2.\left(\mathbf{X}_g - \mathbf{X}_i^t\right) \tag{4.15}$$

Segundo a sugestão da literatura, o fator de ponderação é reduzido ao longo das iterações, iniciando-se com um valor alto, para aumentar o caráter exploratório da busca, e finalizando com um valor baixo, para aumentar o caráter local da busca e permitir o refinamento da solução encontrada (SCHWAAB, 2005; SCHWAAB *at al.*, 2008). A forma mais simples é reduzir linearmente de um valor inicial, ω_0, até um valor final, ω_f, de acordo com a seguinte equação:

$$\omega = \omega_0 + \left(\omega_f - \omega_0\right).\frac{\left(t-1\right)}{\left(N_{it}-1\right)}. \tag{4.16}$$

Na Eq.(4.16), **t** representa o número de iteração que está sendo executada e N_{it} é o número total de iterações.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5.1-Introdução

Neste capítulo, reportam-se os resultados obtidos com a EdE MTC estendida para contabilizar ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas para sistemas de eletrólitos. O presente capítulo está dividido nas seguintes seções: na Seção 5.2, apresenta-se uma discussão sobre os parâmetros da EdE MTC para compostos puros, sejam estes polares ou apolares. Na Seção 5.3, descrevem-se misturas binárias constituídas por compostos polares, ou seja, possuem regiões doadoras e receptoras de elétrons. Além disso, divide-se a Seção 5.3 em duas subseções, uma descreve misturas aquosas e não-aquosas de alcoóis e acetona, e a outra descreve misturas aquosas e não-aquosas de alcanolaminas e glicóis. Na Seção 5.4, emprega-se a EdE MTC para contabilizar misturas binárias constituídas por um composto polar e outro apolar. Na Seção 5.5, reportam-se misturas binárias cujos componentes são apolares. Na Seção 5.6 mostram-se os resultados obtidos com a EdE MTC para modelagem de soluções de eletrólitos fortes em meios aquoso e não-aquoso. Finalmente, a Seção 5.7 reportam os comentários finais.

5.2-Componentes Puros

A Tabela 5.1 mostra os parâmetros da EdE MTC para vários compostos polares e apolares e seus respectivos desvios relativos médios de pressão. De acordo com a Tabela 5.1, para compostos polares como acetona, metanol, etanol, água e glicóis (monoetileno glicol (MEG), dietileno glicol (DEG) e trietileno glicol (TEG)), as curvas de pressão de vapor são representadas por seis parâmetros ($Q^D, Q^\alpha, Q^\beta, B^{dis}$, u_0^{dis}/R e u_0^{assoc}/R), enquanto que a curva de pressão de vapor para as alcanolaminas (monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metil dietanolamina (MDEA) e 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP)) são representadas por apenas cinco parâmetros, devido à imposição de que Q^α é igual a Q^β, pois essa imposição forneceu um desvio de pressão menor que quando considera Q^α diferente de Q^β. Esse tipo de imposição não altera a qualidade do ajuste para os compostos citados.

Tabela 5.1: Parâmetros da EdE MTC,para componentes puros, estimados a partir de dados de pressão de vapor.

Compostos	Q^D	Q^α	Q^β	$B^{dis}(K)$	$u_0^{dis}/R(K)$	$u_0^{assoc}/R(K)$	$\langle \Delta P/P \rangle$
Acetona	3,6830	0,0014	1,2350	44,720	-573,880	-1255,45	1,87
Metanol	1,9591	0,4280	0,3750	459,620	-311,700	-2480,92	1,41
Etanol	2,8163	0,2324	0,3603	326,140	-415,410	-2344,10	0,39
MEG	4,9253	1,4126	0,0554	175,093	-570,810	-2135,66	2,42
DEG	3,0895	1,6635	0,8355	142,570	-570,733	-1994,20	8,70
TEG	1,9811	1,3042	1,1467	160,068	-599,335	-2296,77	12,97
MEA	2,8176	1,0384	1,0384	227,655	-428,709	-1819,86	4,22
MDEA	4,9247	1,3882	1,3882	166,778	-537,727	-1470,29	1,85
DEA	4,5294	1,4625	1,4625	367,765	228,077	-2280,77	10,70
Água	1,4427	0,4019	0,3200	502,640	-512,547	-2591,18	0,49
n-Propano	3,234	----	----	17,434	-560,761	----	2,81
isobutano	5,866	----	----	-7,835	-460,070	----	11,58
n-Pentano	3,894	----	----	18,635	-681,910	----	4,60
n-Hexano	3,119	----	----	35,700	-874,624	----	3,23
Acetona	5,464	----	----	36,806	-544,726	----	2,27
HFC-23	1,685	----	----	74,287	-620,925	----	1,04
HFC-32	3,933	----	----	70,267	-376,204	----	2,53
HFC-143a	5,214	----	----	24,099	-372,130	----	1,45
HFC-125	6,393	----	----	23,340	-323,869	----	1,36
HFC-152a	5,666	----	----	30,741	-386,119	----	0,85

Para os compostos apolares, apenas três parâmetros da EdE MTC (Q^D, u_0^{dis}/R e B^{dis}) são necessários para representar a curva de pressão de vapor. Aqui, a acetona foi considerada ora como um inerte (apolar), ora como um composto polar que possui uma região doadora e outra receptora de elétrons (FOLAS *et al*., 2006). Assim, podem formar ligações de hidrogênio. Observa–se que as correlações de pressão de vapor obtidas com a EdE MTC, para a água e o etanol, apresentam baixos desvios relativos médios em pressão em comparação com dados pseudo-experimentais reportados no banco de dados do DIPPR (*Design Institute for Physical Properties*) (2000). Já as correlações obtidas com a EdE MTC para TEG, DEA e isobutano apresentam maiores desvios relativos médios de pressão. Esses altos desvios são atribuídos as dificuldades encontradas em ajustar parâmetros na região de baixa temperatura. Embora os desvios para pressão de vapor obtidas com a EdE MTC para alguns compostos sejam elevadas, na região onde a descrição de misturas binárias são realizadas, a EdE MTC com parâmetros estimados a partir de dados de pressão de vapor fornece boas correlações, como podem ser vistas nas Figuras 5.1 a 5.5. Esse EdE também foi empregada para descrever as curvas de pressão de vapor de alguns fluidos refrigerantes tais como: trifluorometano (HFC-23), difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125 a) e 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143),

como pode ser observado na Figura 5.5. Nesta tese, implementou-se também a EdE CPA. Assim, a EdE MTC foi comparada com a EdE CPA para algumas misturas. Para esta, é necessário fornecer o tipo de associação entre os compostos que sofrem auto-associação e, também, os seus respectivos parâmetros. Vale ressaltar que esses parâmetros foram obtidos a partir da literatura (FOLAS *et al.*, 2006). A Tabela 5.2 fornece as informações necessárias da EdE CPA para compostos polares puros. Viu-se que a EdE CPA possui cinco parâmetros para caracterizar composto polar, três provenientes da EdE cúbica SRK (a_0, b e c_1) e dois parâmetros provenientes do termo de associação da EdE do tipo SAFT (β^{AB} e ε^{AB}). Além disso, a EdE Peng-Robinson-Stryjek-Vera com regra de mistura de Wong-Sandler (EdE PRSV-WS) (WONG e SANDLER, 1992) foi implementada para efeito de comparação com a EdE MTC. A Tabela 5.3 reporta os parâmetros de alguns compostos necessários para o emprego da EdE PRSV-WS.

Novos parâmetros da EdE MTC para água, metanol, etanol e 2-propanol foram estimados com a inclusão da densidade de líquido. Isto é necessário, pois em modelagem de soluções de eletrólitos, propriedades do solvente puro (densidade de líquido) devem ter boa acurácia, porque o estado de referência é o estado de líquido puro ou íons em estado de diluição infinita (HAGHTALAB e MAZLOUMI, 2009). Assim, a Tabela 5.4 reporta os parâmetros da EdE MTC, para a água, metanol, etanol e 2-propanol, estimados a partir de dados de pressão de vapor e de densidade de líquido. Como se visou acertar a densidade de líquido atribuindo certos valores ao desvio padrão (W_ρ) de cada componente. Esses valores são impostos para melhorar o ajuste da curva de densidade de líquido em relação à curva pseudo-experimental de densidade de líquido obtida a partir do DIPPR. Além dos seis parâmetros, considerou-se o volume reduzido (v^*) como um parâmetro a ser estimado.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram as curvas de densidade de líquidos e pressão de vapor correlacionadas pela a EdE MTC em comparação com os dados pseudo-experimentais do DIPPR. Observa-se que as correlações de densidade de líquido para os compostos polares estão em concordância com os dados pseudo-experimentais do DIPPR.. Na Figura 5.7, as correlações de pressão de vapor obtidas com a EdE MTC estão em concordância com os dados pseudo-experimentais para todos os compostos polares, exceto para o 2-propanol.

Tabela 5.2: Parâmetros da EdE CPA para componentes polares puros e os seus respectivos tipo de associação (FOLAS *et al*., 2006)

Compostos	Assoc,	$b(cm^3/mol)$	$a_0\left(bar.cm^6/mol^2\right)$	c_1	β^{AB}	$\varepsilon^{AB}(K)$
Água	4C	14,515	$1,2277x10^6$	0,6736	0,069	2003,24
Etanol	2B	49,11	$8,6716x10^6$	0,7369	0,008	2589,88
Metanol	2B	30,90	$4,0531x10^6$	0,4310	0,016	2589,84

Tabela 5.3: Propriedades críticas e parâmetros de Stryjek e Vera para compostos polares e apolares (STRYJEK e VERA, 1986).

Compostos	Tc(K)	Pc(MPa)	ω	κ_1
Água	647,13	22,055	0,34486	-0,06635
Etanol	514,00	6,137	0,64356	-0,03374
Metanol	512,50	8,084	0,56583	-0,16816
n-Propano	369,83	4,248	0,15229	0,03136
n-Pentano	469,7	3,370	0,25151	0,03946
n-Hexano	507,30	3,025	0,30126	0,05104

Tabela 5.4: Parâmetros da EdE MTC para compostos polares estimados a partir de dados de pressão de vapor e densidade de líquido.

Compostos	Q^D	Q^α	Q^β	$B^{dis}(K)$	$v^*\left(cm^3/mol\right)$	$u_0^{dis}/R(K)$	$u_0^{assoc}/R(K)$	W_ρ
Água	1,7279	0,22528	0,5395	320,634	4,0923	-606,451	-2464,09	0,22
Metanol	3,0441	0,18032	0,2760	301,017	6,5069	-394,708	-2363,88	1
Etanol	4,5190	0,27656	0,2774	261,794	6,2444	-337,248	-2278,20	0,22
2-Propanol	4,3923	0,42863	0,0590	309,455	8,9129	-335,108	-2354,92	0,22

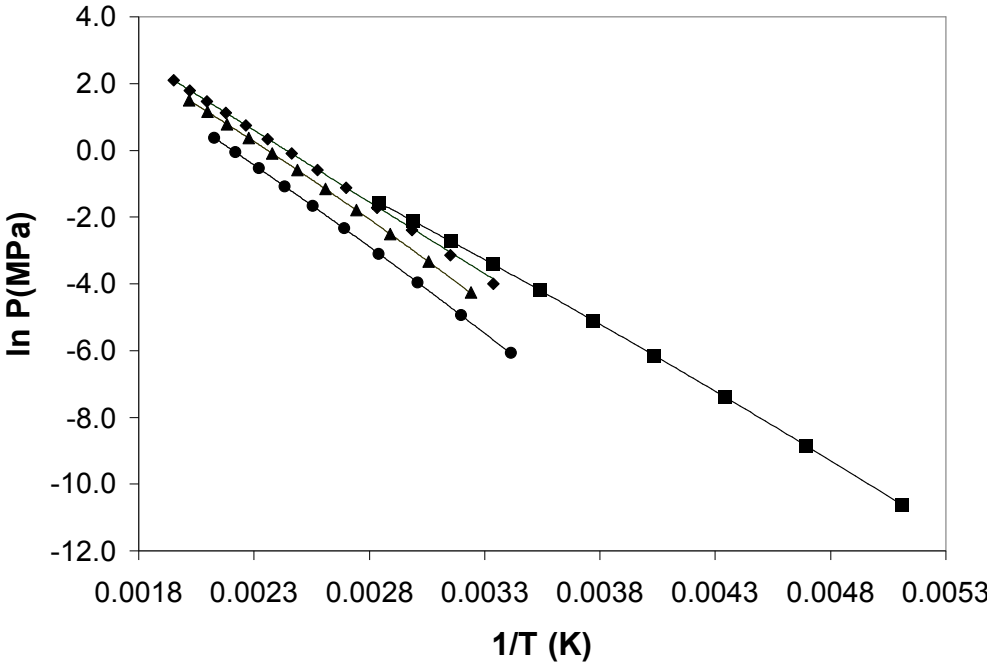


Figura 5.1: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos polares puros: Metanol (♦), Etanol (▲), Acetona (■), e Água (●), (—) EdE MTC.

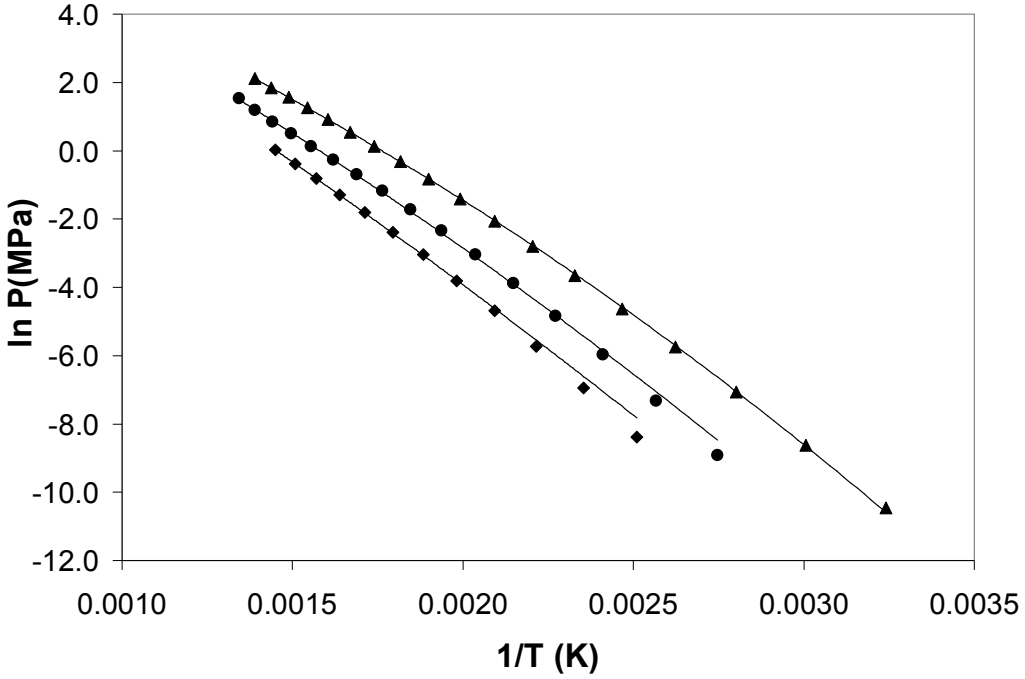


Figura 5.2: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos polares puros: MEG (♦), DEG (▲) e TEG (●). (—) EdE MTC.

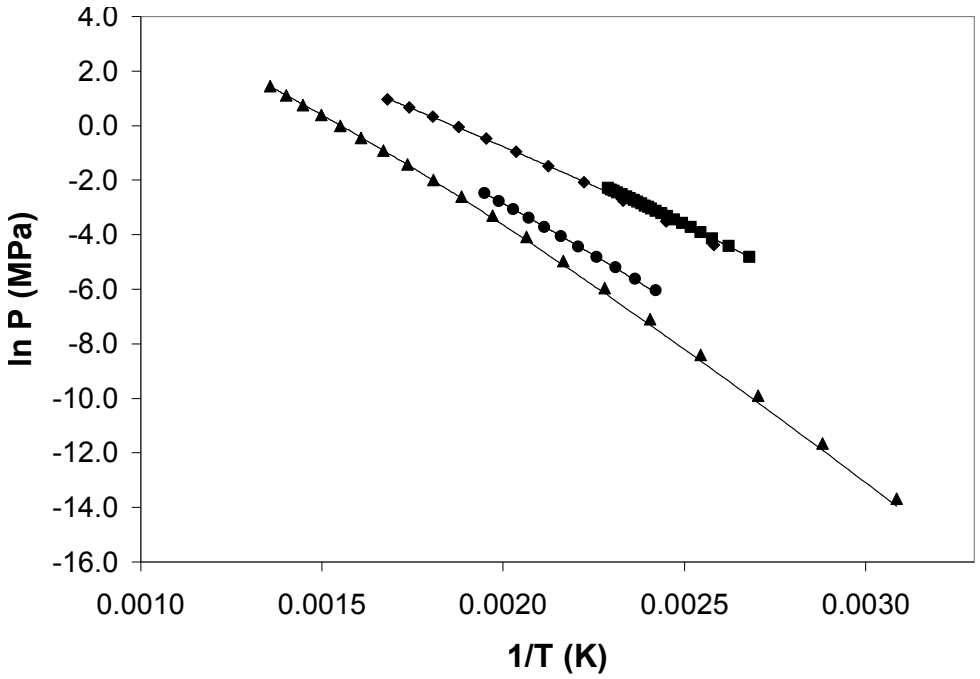


Figura 5.3: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos polares puros: MEA (♦), DEA (▲), MDEA (●) e AMP (■). (—) EdE MTC .

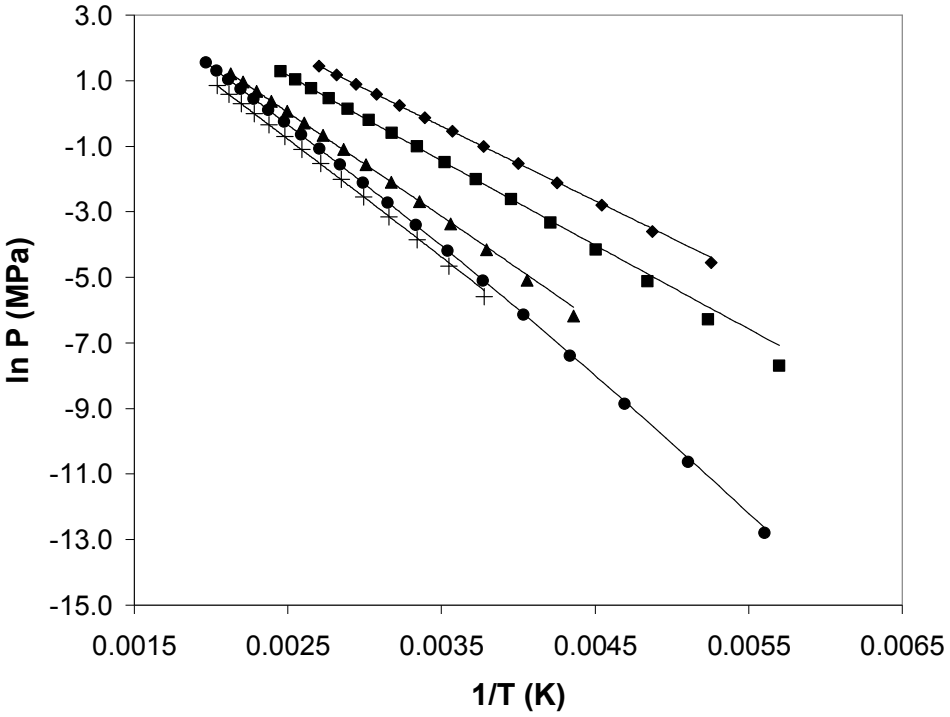


Figura 5.4: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para compostos apolares puros: Propano (♦), Isobutano (■), n-Pentano (▲), Acetona (●) e n-Hexano (+).(—) EdE MTC .

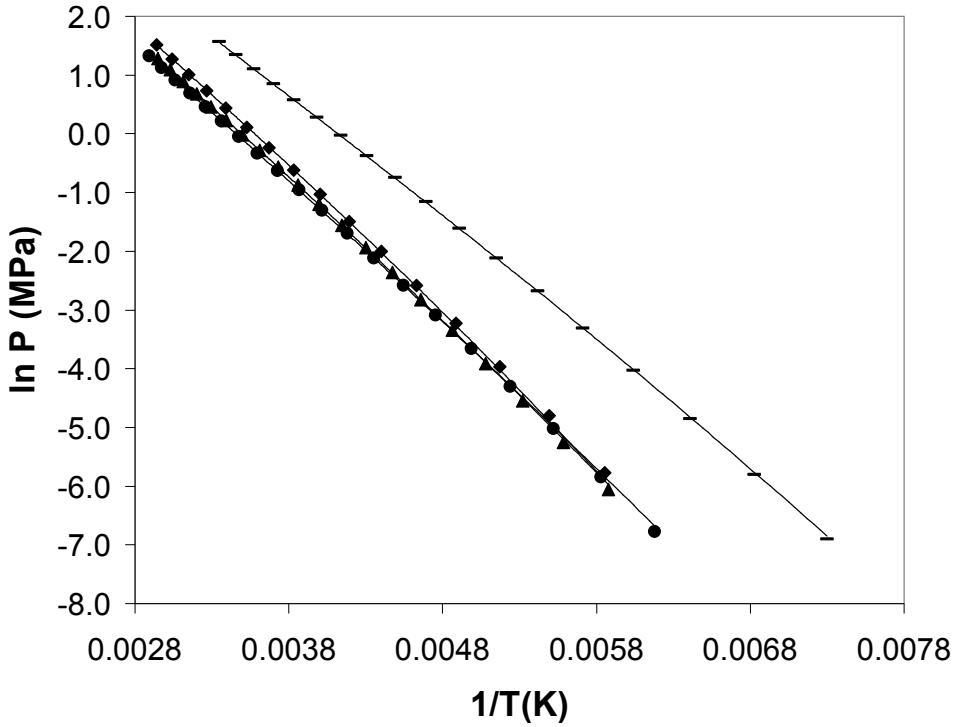


Figura 5.5: Curvas de pressão de vapor geradas a partir das correlações do DIPPR para fluidos refrigerantes apolares puros: HFC-23 (–), HFC-32 (♦), HFC-125 (▲) e HFC-143 a (●). (—) EdE MTC.

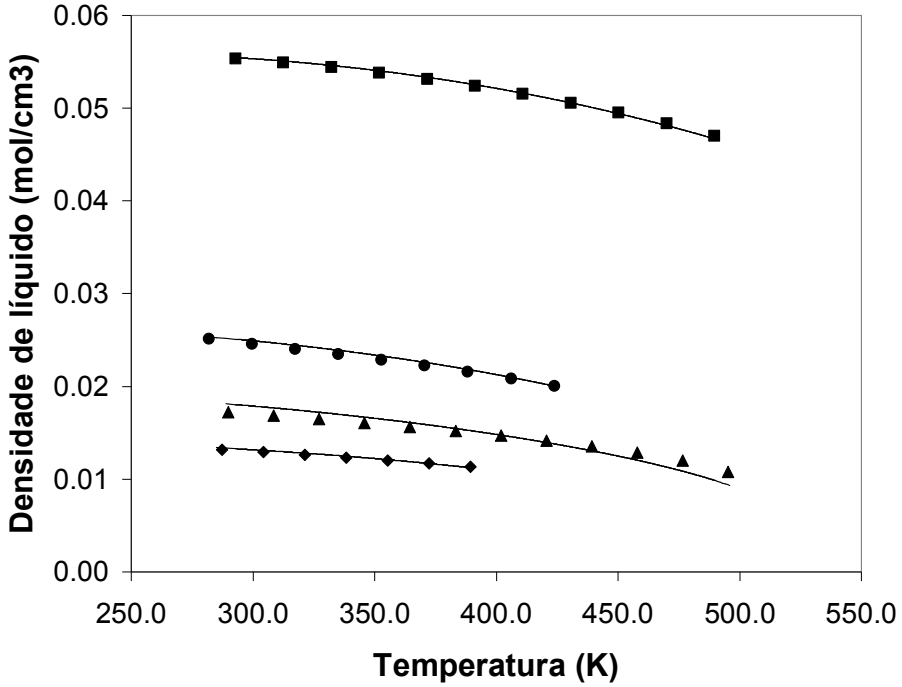


Figura 5.6: Correlações de densidade de líquidos de solventes polares obtidas com a EdE MTC, (■) Água, (●) Metanol, (▲) Etanol e (♦) 2-Propanol. EdE MTC (—).

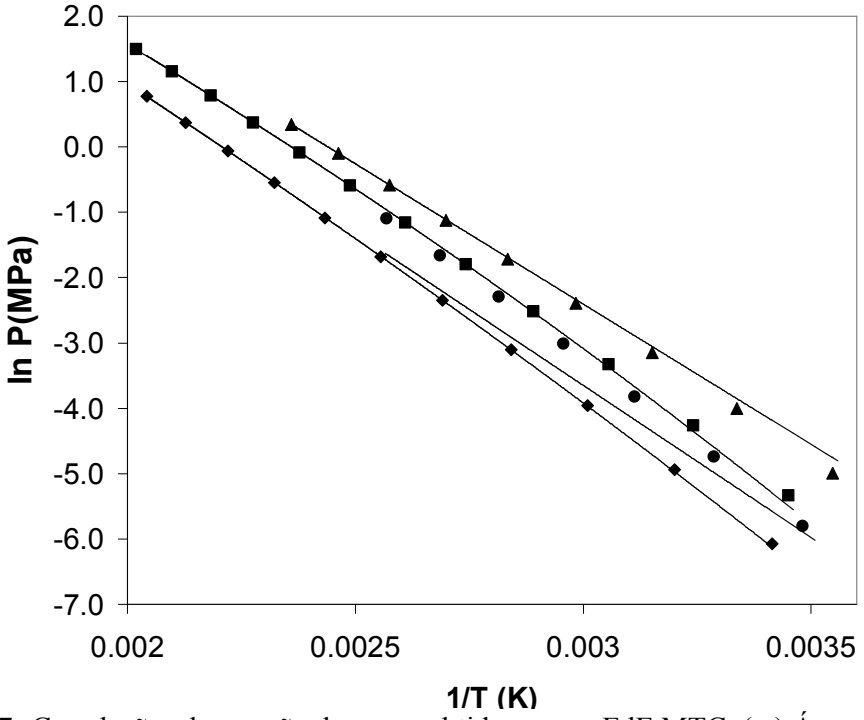


Figura 5.7: Correlações de pressão de vapor obtidas com a EdE MTC, (♦) Água, (▲) metanol, (■) etanol e (●) 2-propanol. EdE MTC (—).

5.3-Misturas Polar + Polar

Nesta seçãoserão reportadas misturas binárias polares, que têm grande importância tanto do ponto de vista acadêmico quanto do posto de vista industrial. Além disso, as correlações obtidas com a EdE MTC serão comparadas com aquelas obtidas com outras EdEs como, por exemplo, as EdEs CPA e PRSV-WS, para algumas misturas. As misturas binárias estudadas são: metanol + água, etanol + água, acetona + água e metanol + etanol. Além disso, misturas aquosas e não-aquosas de alcanolaminas e glicóis serão estudados. Essas misturas foram escolhidas, pois essas são empregadas na indústria de petróleo e gás natural para a remoção de impurezas como CO_2 e H_2S e, também, para prevenir a formação de hidratos e corrosão em dutos e equipamentos.

5.3.1- Soluções aquosas e não-aquosas de alcoóis e acetona

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros binários da EdE MTC para soluções aquosas de alcoóis e acetona e seus desvios relativos médios de pressão e desvios absolutos médio de composição da fase vapor.Os baixos desvios de pressão e de composição sugerem que a EdE MTC é capaz de descrever esses sistemas. Além disso, comparam-se as correlações obtidas

com a EdE MTC com aquelas obtidas com a EdE CPA e PRSV-WS. A EdE CPA precisa de apenas um parâmetro de interação binária ($k_{ij} = k_{ji}$) , enquanto que o número de parâmetros binários da EdE PRSV-WS depende do modelo de G^E acoplado com a EdE PR, Aqui, usa-se o modelo de van Laar, o qual possui dois parâmetros (A_{12} e A_{21}) além do parâmetro de interações binárias ($k_{ij} = k_{ji}$), totalizando três parâmetros na EdE PR-WS para cada mistura binária (ORBEY e SANDLER, 1995). Os valores em parênteses são os desvios obtidos com a EdE CPA e aqueles em negrito são os desvios obtidos com a EdE PRSV-WS em relação aos dados experimentais, A Figura 5.8 mostra os diagramas ELV para o sistema etanol (1) + água (2) a 323,15 K, 328,15 K e 333,15 K (KURIHARA *et al*., 1995), para quais a EdE MTC fornece pequenos desvios de pressão e de fração molar. A temperatura igual a 323,15 K, a EdE MTC apresenta desvios de pressão menores que os apresentados com a EdE PR-WS, no entanto, essa tendência se inverte a 328,18 , 333 e 343,15 K. Além disso, como se pode observar, a EdE MTC fornece desvios de pressão menores que a EdE CPA em todas as condições, exceto em 343,15 K. Quanto aos desvios de composição, a EdE MTC fornece esses desvios similares aos fornecidos pela EdE PR-WS. Para o sistema metanol (1) + água (2) (KURIHARA *et al*., 1995), a EdE MTC também fornece boas correlações em relação aos dados experimentais. A Tabela 5.5 mostra que os desvios em pressão e composição são bastante reduzidos a 323,15, 328,15 e 333,15 K. A Figura 5.9 mostra os correspondentes diagramas ELV. A EdE em estudo fornece desvios de pressão e de composição compatíveis com aqueles apresentados com a EdEs CPA e PRSV-WS. A Tabela 5.5 também reporta os parâmetros binários da EdE MTC para o sistema acetona (1) + água (2) (GMEHLING e ONKEN, 1977). A EdE MTC apresenta desvios com ordem de grandeza similares com aqueles reportados na literatura para esse sistema. A 298,15 K, 303,15 K, 318,15 K e 333,15 K, a EdE MTC descreve bem todo intervalo de composição, como mostra a Figura 5.10. Os parâmetros de interação binária da EdE CPA e da EdE PRSV-WS estão reportados nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente. A Tabela 5.8 reporta os parâmetros binários da EdE MTC e seus respectivos desvios de temperatura e de composição a 0,0133 MPa e 0,1013 MPa, para o sistema etanol (1) + água (2) (GMEHLING e ONKEN, 1977). Além disso, comparam-se os resultados obtidos a partir da EdE MTC com aqueles obtidos a partir da EdE CPA. Os valores em negrito representam aqueles valores gerados com a EdE CPA. Em todas as condições, a EdE MTC fornece melhores resultados que os apresentados pela EdE CPA. A Figura 5.11 mostra os diagramas ELV isobáricos.

Tabela 5.5: Parâmetros binários da EdE MTC e os desvios comparados com aqueles obtidos com as EdEs CPA e PRSV-WS.

Temperatura (K)	$u_0^{assoc}/R(K)$	$u_0^{dis}/R(K)$	$B^{dis}(K)$	$\langle \Delta P/P \rangle$	Δy
Metanol (1) + Água (2)					
323,15	2160,07	-514,265	312,925	0,47 (0,57) **1,28**	0,0037 (0,0148) **0,0049**
328,15				0.57 (0,54) **0,320**	0.0067 (0,0127) **0,0023**
333,15				0.43 (0,78) **0,25**	0.0047 (0,0077) **0,0016**
Etanol (1) + Água (2)					
323,15	-2764,45	-320,901	431,313	0,80 (1,45) **0,99**	0,0061 (0,0085) **0,0085**
328,15				0,72 (1,00) **0,44**	0,0110 (0,0130) **0,0052**
333,15				0,87 (1,25) **0,44**	0,0112 (0,0002) **0,0062**
343,15				1,65 (1,52) **0,73**	0,0108 (0,0092) **0,0077**
Acetona (1) + Água (2)					
298,15	-1857,01	-652,6120	-20,3675	4,27	0,0158
303,15				3,03	0,0173
318,15				1,50	0,0080
333,15				1,58	0,0085

Valores entre parênteses são obtidos a partir da EdE CPA e os valores em negrito são obtidos a partir da EdE PRSV-WS.

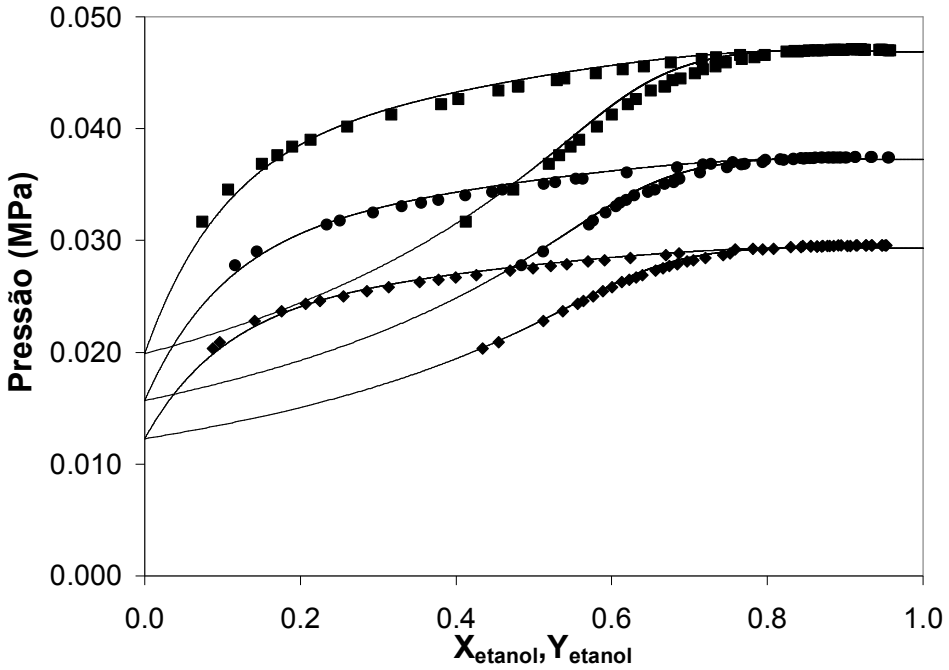


Figura 5.8: Sistema binário etanol (1) + água (2), Dados experimentais a diferentes temperaturas (KURIHARA *et al*., 1995): (♦) 323,15 K, (●) 328,15 K e (■) 333,15 K. (—) EdE MTC.

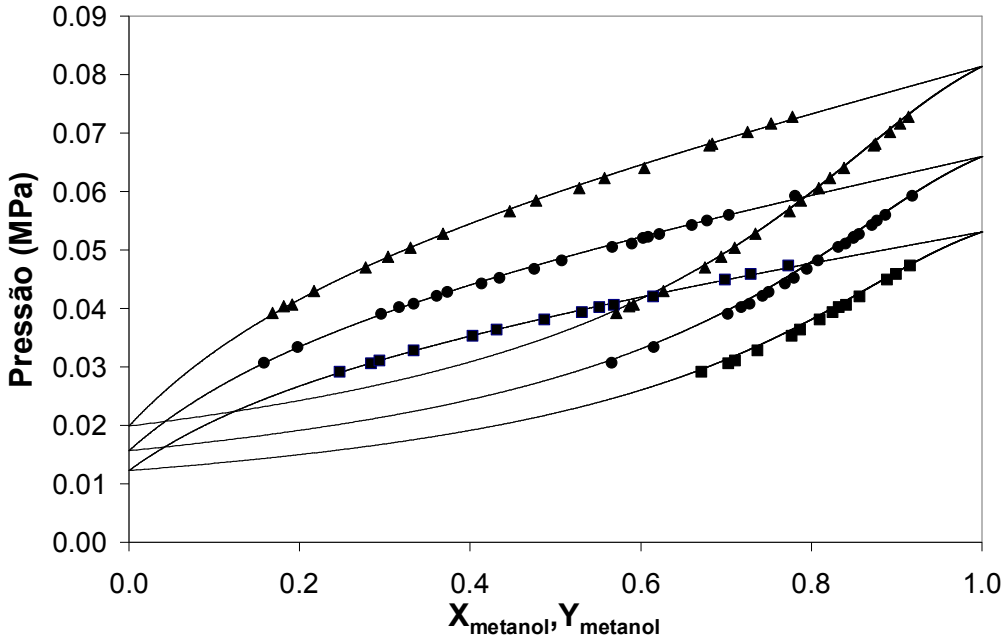


Figura 5.9: Sistema binário metanol (1) + água (2). Dados experimentais a diferentes temperaturas (KURIHARA *et al*., 1995): (■) 323,15 K, (●) 328,15 K e (▲) 333,15 K. (—) EdE MTC.

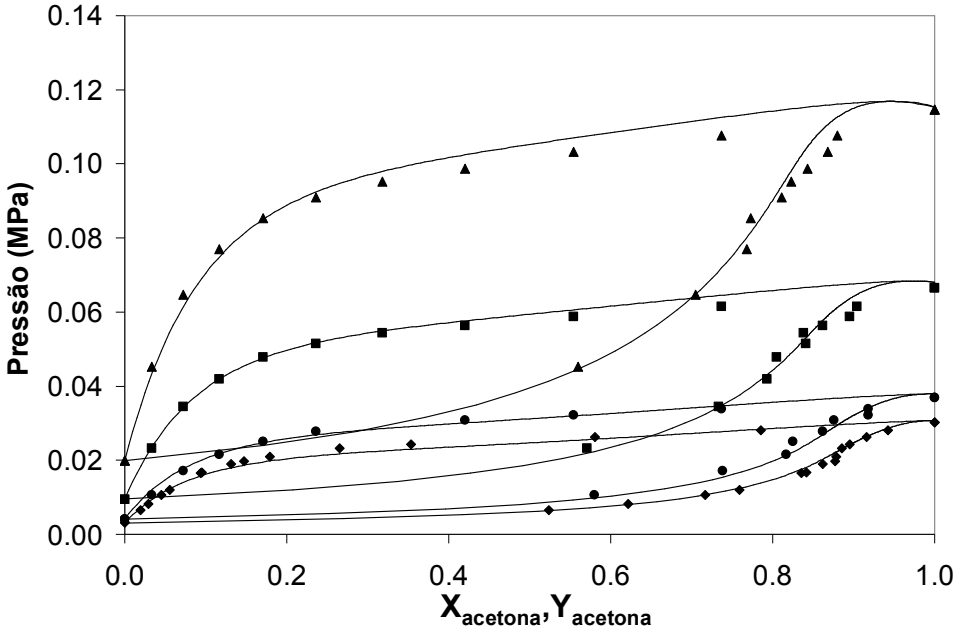


Figura 5.10: Sistema binário acetona (1) + água (2), Dados experimentais a diferentes temperaturas (GMEHLING e ONKEN, 1977): (♦) 298,15 K, (●) 303,15 K, (■) 315,15 K, (▲) 330,15 K. (—) MTC EOS.

A Tabela 5.9 reporta os parâmetros binários para o sistema metanol (1) + etanol (2). Os dados ELV isobáricos são do tipo T-x nas seguintes pressões: 0,04 MPa, 0,053 MPa, 0,067 MPa e 0,08 MPa (FUKANO *et al*, 2006). Os desvios relativos médios de temperatura são bastante reduzidos em todas as isobáricas, como mostra a Tabela 5.9. No entanto, maiores discrepâncias aparecem quando a composição da mistura tende a composição de metanol puro, como mostra a Figura 5.12. Na região rica em etanol, a EdE MTC fornece excelentes correlações, porque prediz, com ótima acurácia, a temperatura de ebulição de etanol puro nas quatro pressões.

Tabela 5.6: Parâmetros binários da EdE CPA para sistemas binários polares

Temperatura (K)	$k_{12} = k_{21}$
Metanol (1) + Água (2)	
323,15	-0,054
328,15	-0,018
333,15	-0,050
Etanol (1) + Água (2)	
323,15	-0,038
328,15	-0,053
333,15	-0,032
343,15	-0,037
Dados ELV Isobáricos Etanol (1) + Água (2)	
0,67	-0,055
1,33	-0,054
10,13	-0,041

Tabela 5.7: Parâmetros binários da EdE PRSV-WS para misturas que podem formar ligações de hidrogênio.

T (K)	$k_{12} = k_{21}$	A_{12}	A_{21}
Metanol (1) + Água (2)			
323,15	-0,620	2,6713	1,8687
328,15	-0,451	2,3415	1,5738
333,15	-0,451	2,3415	1,5738
Etanol (1) + Água (2)			
323,15	0,243	1,8520	0,9137
328,15	0,252	1,7342	0,9474
333,15	0,262	1,6276	0,9232
343,15	0,244	1,7966	0,9238

Tabela 5.8: Parâmetros binários da EdE MTC para o sistema etanol (1) + água (2) e os desvios comparados com aqueles obtidos com EdE CPA para dados ELV isobáricos

Pressão (MPa)	$u_0^{assoc}/R(K)$	$u_0^{dis}/R(K)$	$B^{dis}(K)$	$\langle \Delta T/T \rangle$	Δy
0,0133	-2764,45	-320,901	431,313	0,03	0,0113
				0.19	**0,0207**
0,1013				0,12	0,0146
				0,134	**0,01127**

Valores em negrito são aqueles obtidos a partir da EdE CPA.

Tabela 5.9: Parâmetros binários da EdE MTC para o sistema o eanol (1) + etanol (2).

Pressão (MPa)	$u_0^{assoc}/R(K)$	$u_0^{dis}/R(K)$	$B^{disp}(K)$	$\langle \Delta T/T \rangle$
0,040	-2473,l66	-418,182	272,07	0,08
0,053				0,08
0,067				0,05
0,080				0,06

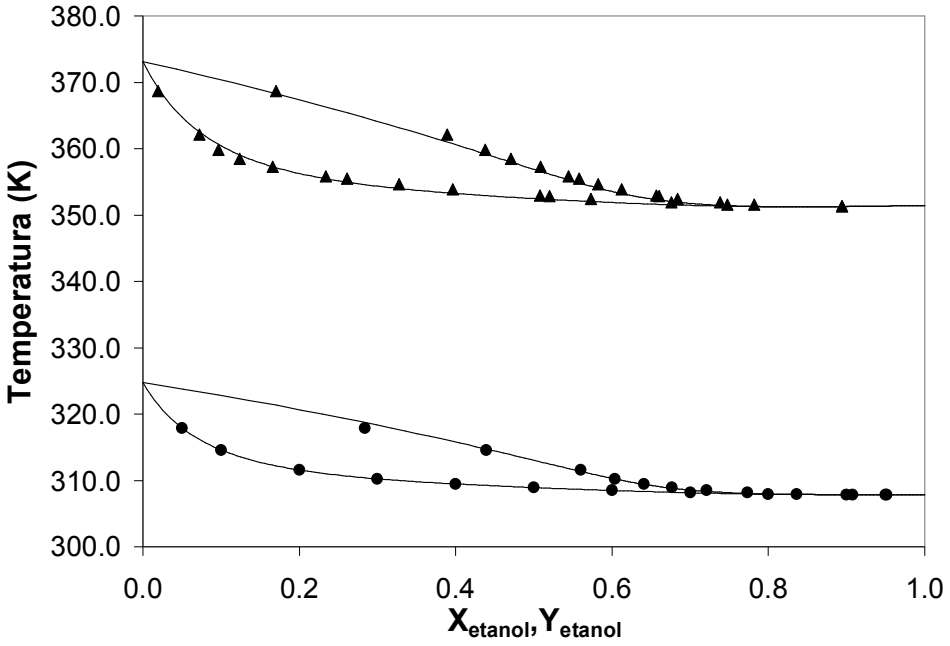


Figura 5.11: Sistema binário etanol (1) + água (2). Dados experimentais isobáricos a diferentes pressões (GMEHLING e ONKEN, 1977): (●) 0,0133 MPa e (▲) 0,1013 MPa. (—) EdE MTC.

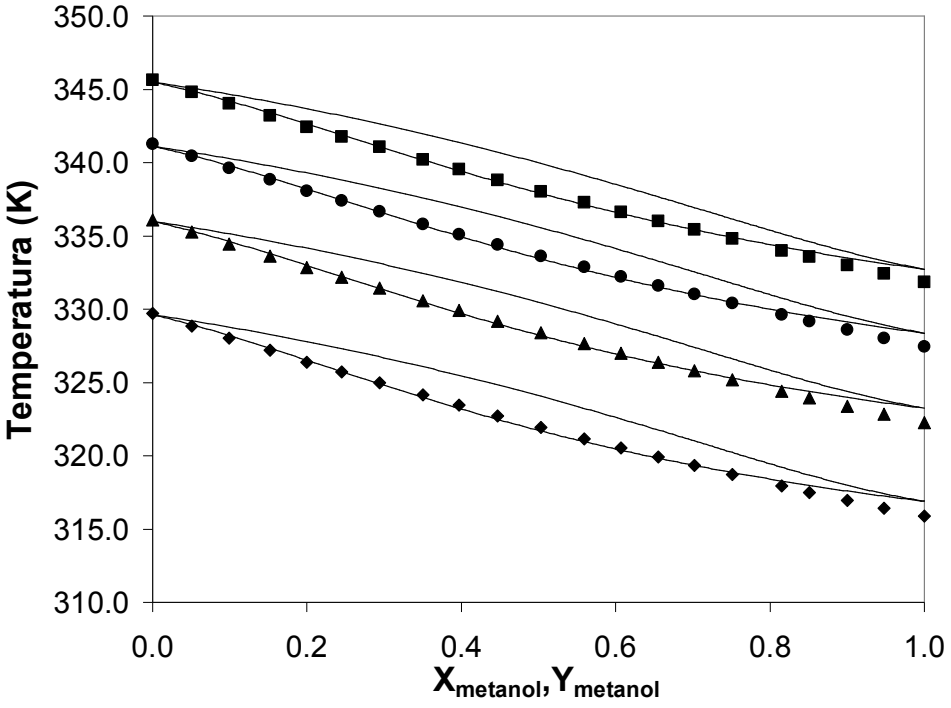


Figura 5.12: Sistema binário metanol (1) + etanol (2). Dados experimentais isobáricos a diferentes pressões (FUKANO *et al*., 2006): (♦) 0,040 MPa, (▲) 0,053 MPa, (●) 0,067 MPa e (■) 0,080 MPa. (—) EdE MTC.

5.3.2-Soluções aquosas e não-aquosas de alcanolaminas e glicóis

A Tabela 5.10 reporta os parâmetros binários da EdE MTC para soluções aquosas de alcanolaminas e glicóis. Para o sistema água+ MEG, há dados isotérmicos T-P-x e T-P-x-y a 338,25 K, 350,85 K e 363,15 K (NATH e BENDER, 1983). De acordo com a Tabela 5.11, o desvio relativo médio de pressão decresce com o aumento da temperatura. Além disso, os parâmetros binários para esse sistema foram estimados a partir de dados T-P-x a 338,25 K e 350,85 K. Enquanto que na temperatura de 363,15 K, o comportamento foi predito pela EdE MTC usando os parâmetros binários estimados nas temperaturas anteriores. A 338,25 K, embora o desvio relativo médio de pressão seja maior, a EdE MTC descreve muito bem o comportamento do sistema, como mostra a Figura 5.13. A 363,15 K, o desvio relativo médio de pressão e o desvio absoluto de composição são bastante reduzidos A Tabela 5.10 também fornece um conjunto de parâmetros binários da EdE MTC para o sistema água + MEA que descreve o comportamento de três isotérmicas. Os parâmetros binários foram estimados a partir de dados experimentais a 351,1 K e 364,85 K. A 363,15 K, o comportamento desse sistema foi obtido por uma interpolação. A EdE MTC descreve muito bem todo intervalo de composição para esse sistema em todas as condições estudadas. As correlações fornecidas pela EdE MTC apresentam desvios relativos médios de pressão similares a 351,15 K e 364,85 K. Em 363,15 K, têm-se informações experimentais da composição da fase vapor e desvio médio absoluto entre os valores calculados e experimentais é igual a 0,0232. A Figure 5.14 mostra que a EdE MTC fornece boas correlações comparadas com dados experimentais. Aqui, analisa-se o sistema etanol (1) + MEA (2) (NATH e BENDER, 1983; TOCHIGI *et al.*, 1999). A Tabela 5.10 mostra os parâmetros binários para esse sistema e os desvios relativos médios de pressão. A Figura 5.15 mostra que a EdE MTC fornece boas correlações comparadas com dados experimentais.

A Tabela 5.11 reporta os parâmetros binários da EdE MTC para dados ELV isobáricos do tipo T-x-y e T-x. A EdE MTC fornece desvios relativos médios de temperatura abaixo de 0,57% para todos os sistemas com alcanolaminas. A EdE MTC apresenta boas correlações para todos esses sistemas isobáricos, como mostram as Figuras 5.15 a 5.18. Para o sistema água + MEA, a EdE MTC prediz muito bem o comportamento ELV isobárico a 0,0667 MPa e 0,1013 MPa usando o conjunto de parâmetros binários reportados na Tabela 5.11.

Tabela 5.10: Parâmetros binários da EdE MTC para representar dados ELV isotérmicos

T(K)	$u_0^{assoc}/R\,(K)$	$u_0^{dis}/R\,(K)$	$B^{disp}\,(K)$	$\langle \Delta P/P \rangle$	Δy
		Água (1) + MEG (2)			
338,65				4,37	—
350,85	-2013,09	-404,815	472,509	2,68	—
363,15				0,57	0,0050
		Água (1) + MEA (2)			
351,15				3,50	—
363,15	-2302,65	-441,252	347,151	2,19	0,0232
364,85				3,53	—
		Etanol (1) + MEA (2)			
338,15				3.60	—
348,15	-2090.43	-427.554	267.932	2,50	—
358,15				2,68	—

A Figura 6.15 mostra os diagramas ELV isobáricos para o sistema água + MEA. A EdE MTC também representa muito bem o sistema MDEA + água. As correlações obtidas com essa EdE fornece pequenos desvios de temperatura (Tabela 12) . A Figura 5.16 apresenta as correlações obtidas a partir da EdE MTC comparadas com dados experimentais. Para o sistema água + DEA, a EdE MTC fornece boas correlações comparadas com dados experimentais, como pode ser visto na Figura 5.17. Além disso, essa EdE apresenat boas correlações para o sistema AMP + água a 0.0667 MPa, 0.0800 MPa e 0.1013 MPa (Figura 5.18).

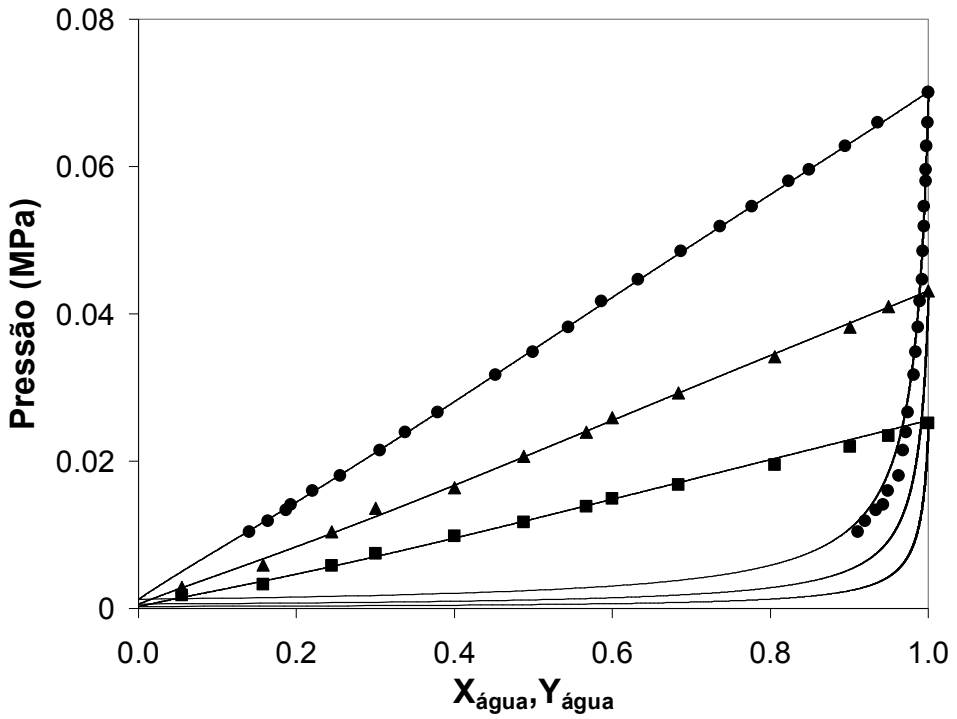


Figura 5.13: Sistema binário água (1) + MEG. Dados experimentais isotérmicos (NATH e BENDER, 1983): (■) 338,25 K; (▲) 350,85 K e (●) 363,15 K. (—) EdE MTC.

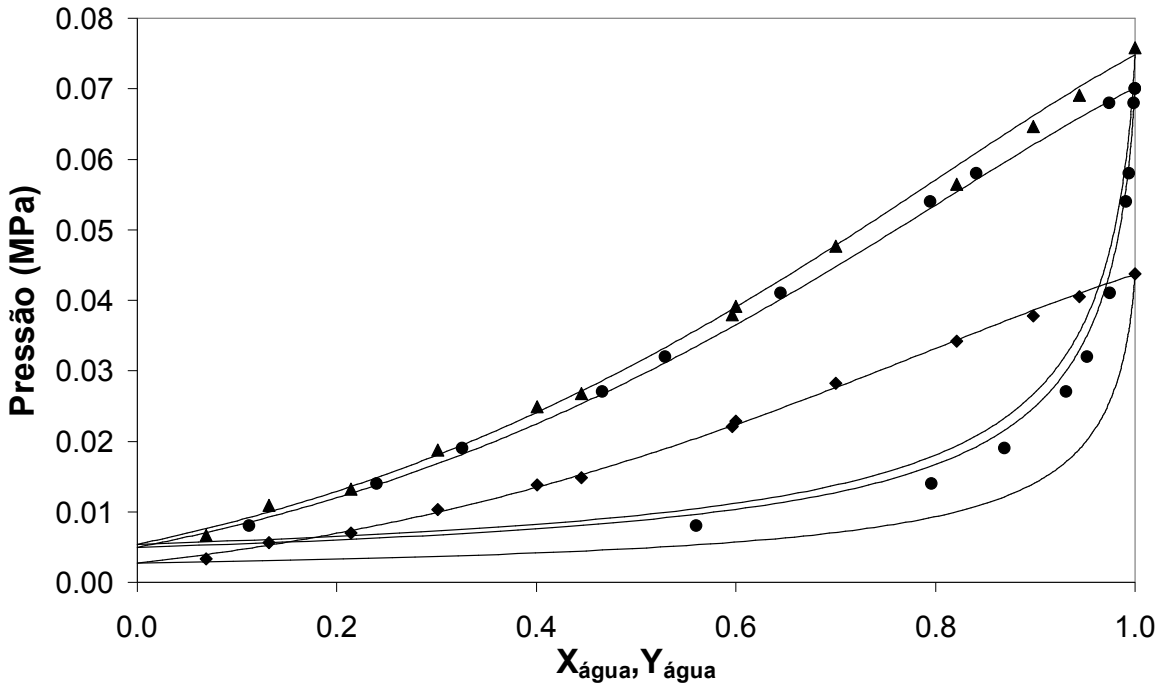


Figura 5.14: Sistema binário água (1) + MEA (2). Dados experimentais isotérmicos (NATH e BENDER, 1983; TOCHIGI *et al*., 1999): (♦) 351,15 K, (●) 363,15 K e (▲) 364,15 K. (—) EdE MTC.

Tabela 5.11: Parâmetros binários da EdE MTC para representar dados ELV isobáricos.

Pressão (MPa)	$u_0^{assoc}/R\,(K)$	$u_0^{dis}/R\,(K)$	$B^{disp}\,(K)$	$\langle \Delta T/T \rangle$	Δy
		Água (1) + MEA (2)			
0,0667	-2302,65	-404,815	472,509	0,34	0,0092
0,1013				0,57	0,0130
		MDEA (1) + Água (2)			
0,0400	-2052.00	-404.815	-7.215	0,20	—
0,0667				0,27	—
		Água (1) + DEA (2)			
0,00666	-2981,06	-2133,974	-353,554	0,14	0,0219
		AMP (1) + Água (2)			
0,0667				0,15	0,0081
0,0800	-2063,94	-543,671	134,981	0,10	0,0048
0,1013				0,18	0,0056

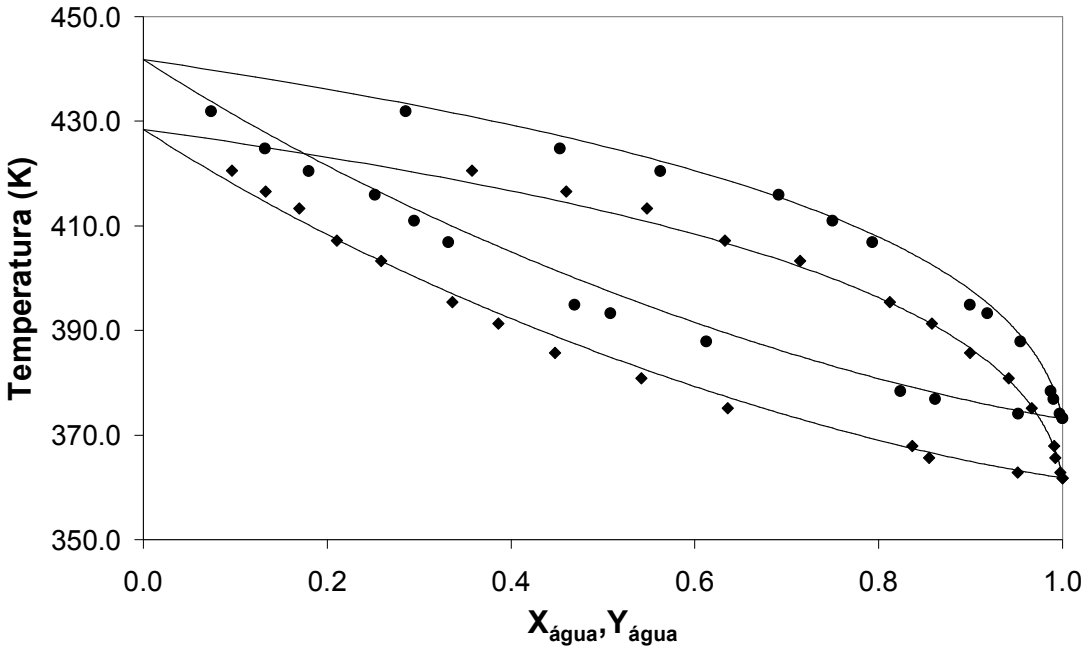


Figura 5.15: Sistema binário água (1) + MEA (2). Dados experimentais isobáricos a diferentes pressões (CAI *et al*., 1996): (♦) 0,0667 MPa e (●) 0,1013 MPa. (—) EdE MTC.

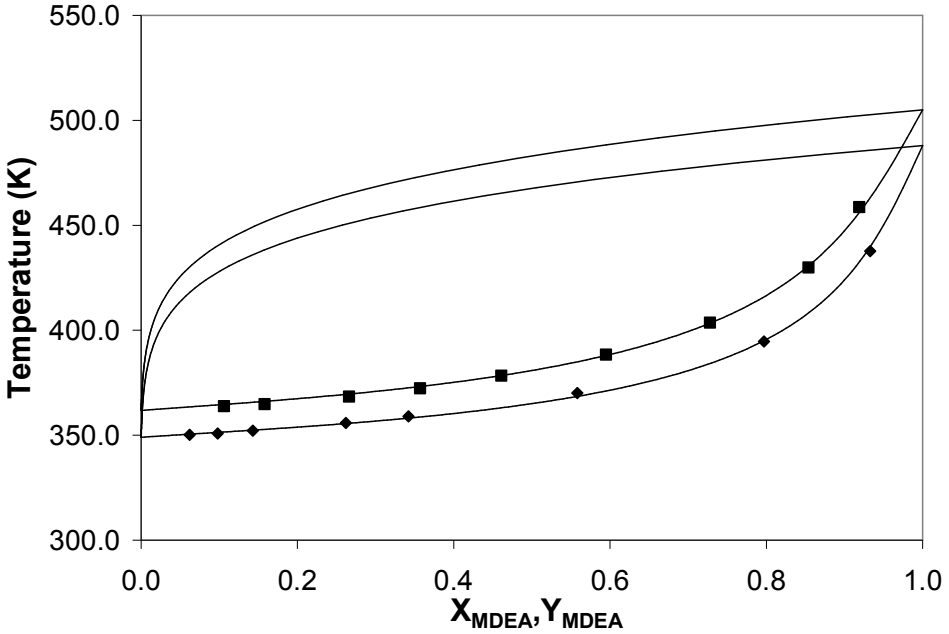


Figura 5.16: Sistema binário MDEA (1) + água (2). Dados ELV isobáricos a diferentes pressões (VOUTSAS *et al*., 2004): (♦) 0,0400 MPa e (■) 0,0667 MPa. (—) EdE MTC.

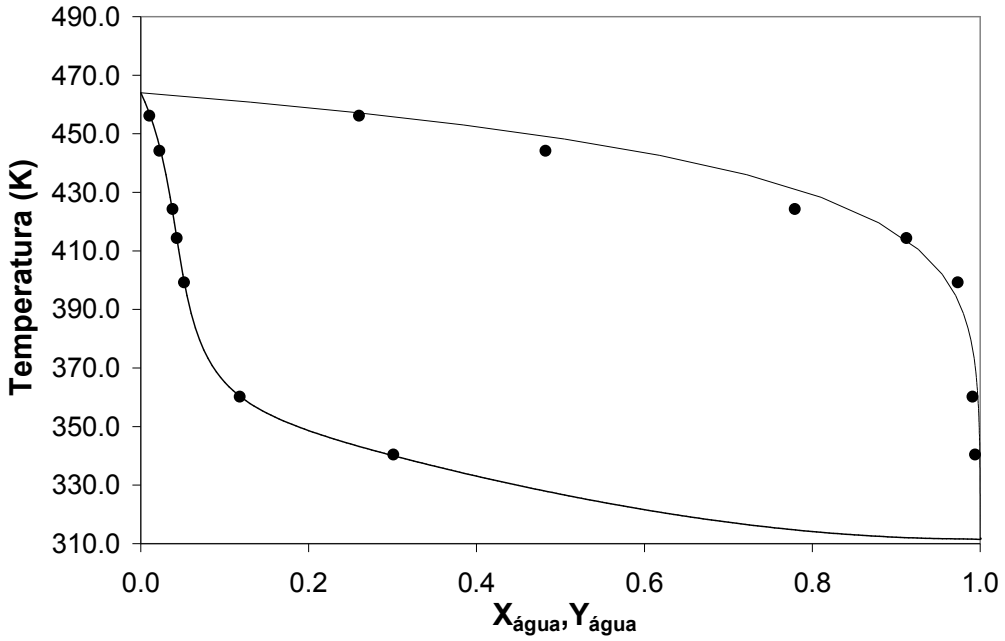


Figura 5.17: Sistema binário Água(1) + DEA (2). Dados ELV isobáricos (CAI *et al*., 1996): (●) 0,00666 MPa. (—) EdE MTC.

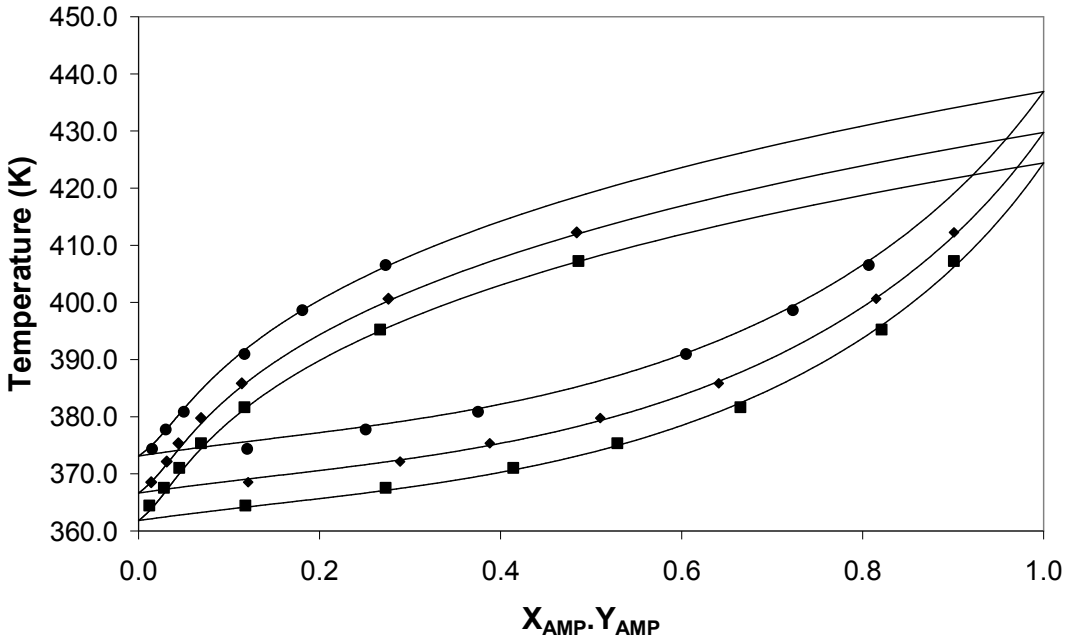


Figura 5.18: Sistema binário AMP (1) + (2) system. Dados ELV isobáricos (PAPPA *et al.*, 2006): (■) 0,0667 MPa, (♦) 0,08 MPa e (●) 0,1013 MPa. (—) EdE MTC.

5.4-Misturas Apolar + Polar

Nesta seção reportam-se os sistemas binários constituídas por um apolar e outro polar. A Tabela 5.12 apresenta os parâmetros binários da EdE MTC e os desvios relativos médios de pressão e absolutos médios de composição. Além disso, comparam-se esses com os desvios obtidos com a EdE PR-WS cujos valores estão entre parênteses, Observa-se que a EdE MTC descreve esses sistemas com apenas um parâmetro binário, enquanto que a EdE PR-WS possui três parâmetros para descrever as mesmas misturas. Aqui, o modelo de G^E acoplado à regra de mistura é o modelo UNIQUAC (ANDERSON e PRAUSNITZ, 1978), cujos parâmetros são τ_{12} e τ_{21}, e outro parâmetro é o parâmetro de interação binária ($k_{12} = k_{21}$). Os parâmetros binários da EdE PRSV-WS estão reportados na Tabela 5.13. A EdE MTC fornece correlações com ótima concordância com os dados experimentais a três diferentes temperaturas. Os desvios da EdE em estudo, em relação aos dados experimentais, são mais ou menos da mesma ordem de magnitude que aqueles fornecidos com a EdE PR-WS. A Figura 5.19 mostra os diagramas ELV isotérmicos para o sistema n-hexano-etanol (GÓRAL *et al.*, 2002). Observa-se também que a EdE MTC fornece boa correlação em concordância com os dados experimentais para três diferentes temperaturas. Para esse sistema, os parâmetros binários da EdE varia pouco com a temperatura. De qualquer forma, à medida

que aumenta a temperatura do sistema, diminui o valor do parâmetro binário em módulo. Para algumas condições, o desvio relativo médio de pressão é menor que o obtido com a EdE PR-WS como, por exemplo, a 350,10 e 375,10 K. A 325,1 K a EdE PR-WS apresenta desvio relativo médio de pressão ligeiramente menor. No entanto, a EdE MTC forneceu desvios absolutos de composição maiores que aqueles obtidos com a EdE PR-WS. A Figura 5.20 mostra os diagramas ELV isotérmicos para o sistema propano-etanol. A Tabela 5.12 também reporta a mistura binária n-Pentano (1) + Etanol (2) a 303,15 K (GÓRAL *et al.*, 2002).

Tabela 5.12: Parâmetros binários da EdE MTC para os sistemas apolar + polar

T(K)	$u_0^{dis}/R(K)$	$B^{disp}(K)$	$\langle \Delta P/P \rangle$	$\langle \Delta y \rangle$
n-Hexano (1) + Etanol (2)				
298,15	-846,217	0,0	1,53 (1,17)	0,0146 (0,0048)
313,15	-827,035	0,0	1,11 (0,86)	0,0092 (0,0085)
333,15	-802,882	0,0	2,02 (1,71)	0,0129 (0,0079)
n-Propano (1) + Etanol (2)				
325,15	-620,303	0,0	1,69 (1,10)	0,0032 (0,0288)
350,10	-613,642	0,0	0,62 (2,08)	0,0027 (0,034)
375,10	-609,124	0,0	0,90 (1,82)	0,0103 (0,0340)
n-Pentano (1) + Etanol(2)				
303,15	-714,206	0,0	3,03 (2,94)	0,0067 (0,028)
Isobutano (1) + Etanol (2)				
308,60	-562,270	0,0	3,44 (1,65)	0,0043 (0,0245)
318,40	-556,290	0,0	2,82 (1,33)	0,0081 (0,0314)
363,50	-542,364	0,0	1,29 (1,39)	0,0288 (0,0476)
n-pentano (1) + Acetona (2)				
372,7	-621,804	0,0	0,66 (0,207)	0,0134 (0,0068)
397,7	-622,200	0,0	0,39 (0,29)	0,0117 (0,0061)
422,6	-624,228	0,0	1,05 (0,55)	0,0125 (0,0148)

Valore em parênteses referem-se aos obtidos pela EdE PRSV-WS.

Tabela 5.13: Parâmetros binários da EdE PRSV-WS para os sistemas apolar-polar

T(K)	$k_{12} = k_{21}$	τ_{12}	τ_{21}
n-Hexano (1) + Etanol (2)			
298,15	-1,033	4,53964	4,56571
313,15	-0,902	4,27969	4,29645
333,15	-0,854	4,38109	4,37852
n-Propano (1) + Etanol (2)			
325,15	0,223	7,89277	3,65149
350,10	0,383	6,36534	1,73008
375,10	0,470	4,84700	0,71000
n-Pentano (1) + Etanol(2)			
303,15	-0,147	3,37156	2,54986
Isobutano (1) + Etanol (2)			
308,60	-0,513	7,605814	6,16738
318,40	0,275	4,26952	1,84256
363,50	0,285	2,23572	1,17336
n-pentano (1) + Acetona (2)			
372,7	-0,153	1,45960	1,40264
397,7	0,248	0,61630	0,48594
422,6	0,479	0,24992	-0,149541

Embora o desvio relativo médio de pressão obtido com a EdE MTC em relação aos dados experimentais seja reduzido e similar ao gerado com a EdE PRSV-WS, a EdE MTC fornece uma correlação com maiores desvios para a região rica em n-pentano, predizendo erroneamente a formação de um azeótropo, como mostra a Figura 5.21. Para o sistema isobutano (1) + etanol (2), os desvios relativos médios de pressão resultantes da EdE MTC são maiores que os obtidos com a EdE PR-WS, exceto em 363,50 K. No entanto, a EdE MTC fornece desvios absolutos de composição menores que aquela EdE. A temperaturas maiores, a EdE em estudo correlaciona pobremente os dados experimentais, conforme a Figura 5.22. De acordo com a Figura 5.23, a EdE fornece boas correlações para o sistema n-pentano (1) + acetona (2) (CAMPBELL *et al.*, 1986), porém essa EdE apresenta desvios, tanto de pressão quanto de composição, maiores que os obtidos com a EdE PR-WS. Porém, a diferença não é tão acentuada. A Figura 5.23 mostra os diagramas ELV para o sistema n-pentano-acetona. Além disso, tem-se ELV isobárico desse mesmo sistema (LO *et al.*, 1962) e os parâmetros da EdE MTC estão reportados na Tabela 5.14. A Figura 5.24 mostra o diagrama ELV isobárico para o sistema n-pentano-acetona.

Tabela 5.14: Parâmetros binários da EdE MTC para o sistema n-pentano (1) + acetona (2)

Pressão (MPa)	$u_0^{dis}/R\,(K)$	$B^{dis}\,(K)$	$\langle \Delta T/T \rangle$	Δy
0,10135	-373,383	218,479	0,04	0,0091

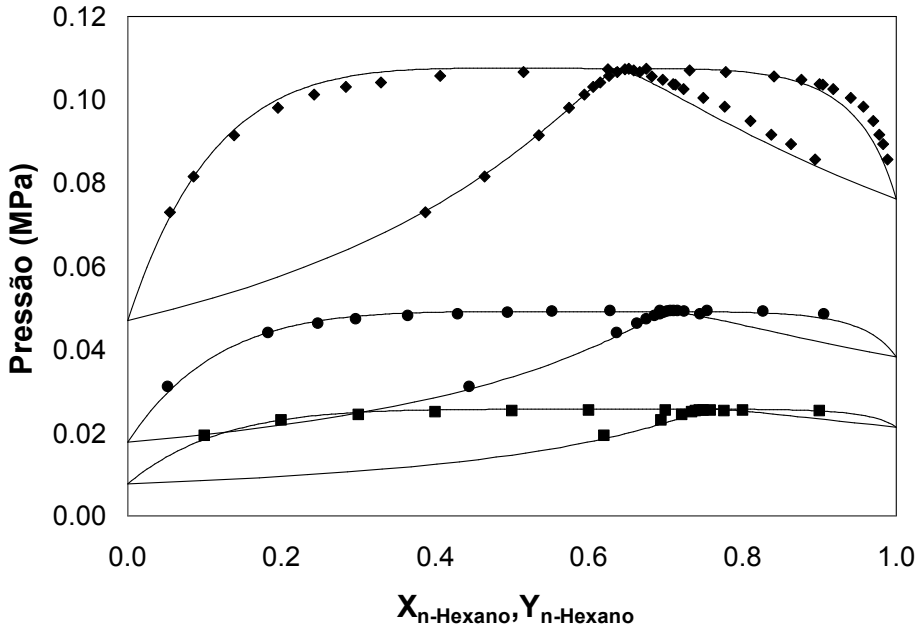


Figura 5.19: Sistemas binários n-hexano (1) + etanol (2). Dados experimentais isotérmicos a diferentes temperaturas (GÓRAL *et al.*, 2002): (■) 298,15 K, (●) 313,15 K e (♦) 333,15 K. (—) EdE MTC.

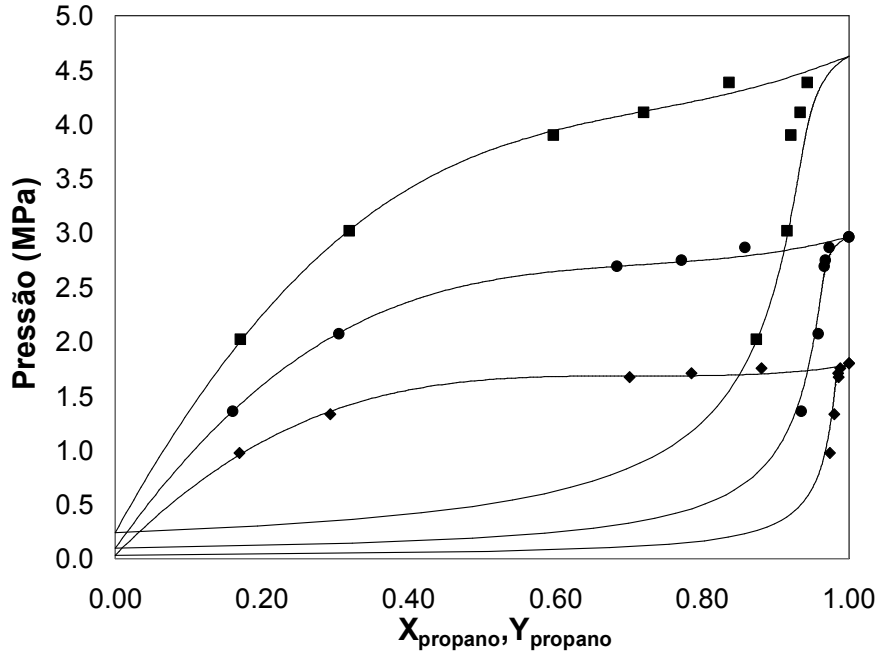


Figura 5.20: Sistema binário propano (1) + etanol. Dados experimentais isotérmicos a diferentes temperaturas (ZABALOY *et al.*, 1994): (♦) 322,15, (●) 350,10 K e (■) 375,10 K. (—) EdE MTC.

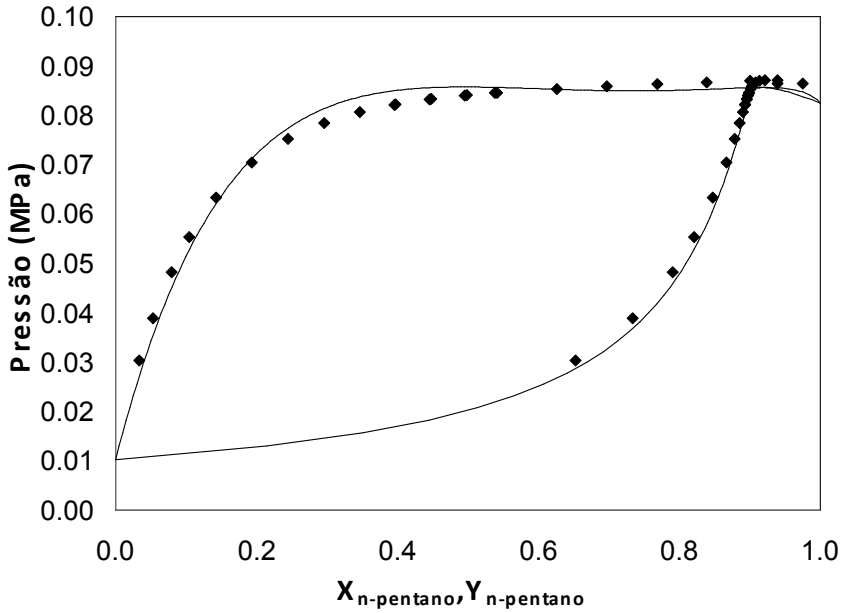


Figura 5.21: Sistema binário n-pentano (1) + etanol (2). Dados experimentais a 313,15 K (GÓRAL *et al.*, 2002). (—) EdE MTC.

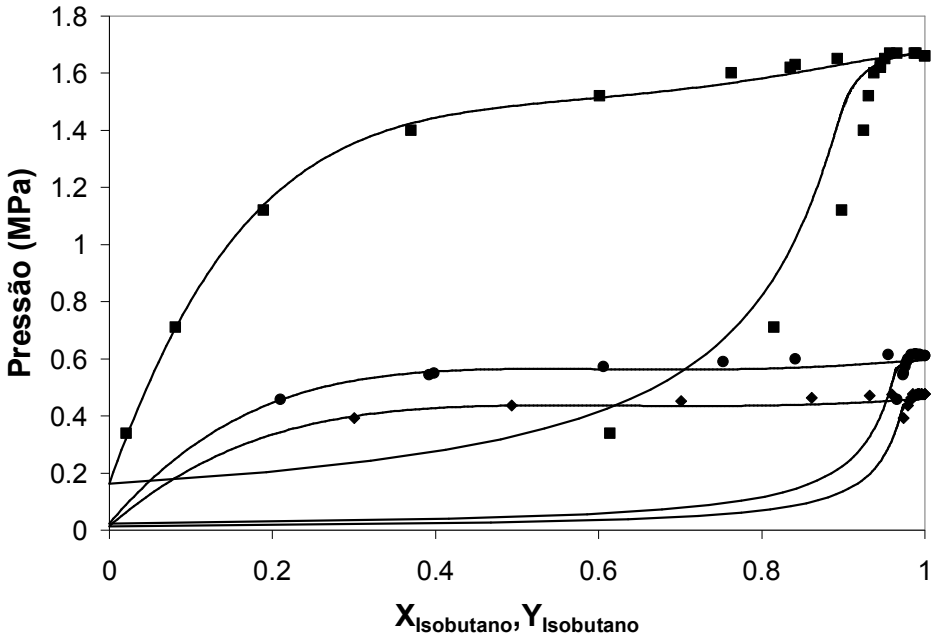


Figura 5.22: Sistema binário isobutano (1) + etanol (2). Dados experimentais ELV isotérmicos a diferentes temperaturas (ZABALOY *et al.*, 1994): (♦) 308,60, (●) 318,40 K e (■) 363,50 K. (—) EdE MTC.

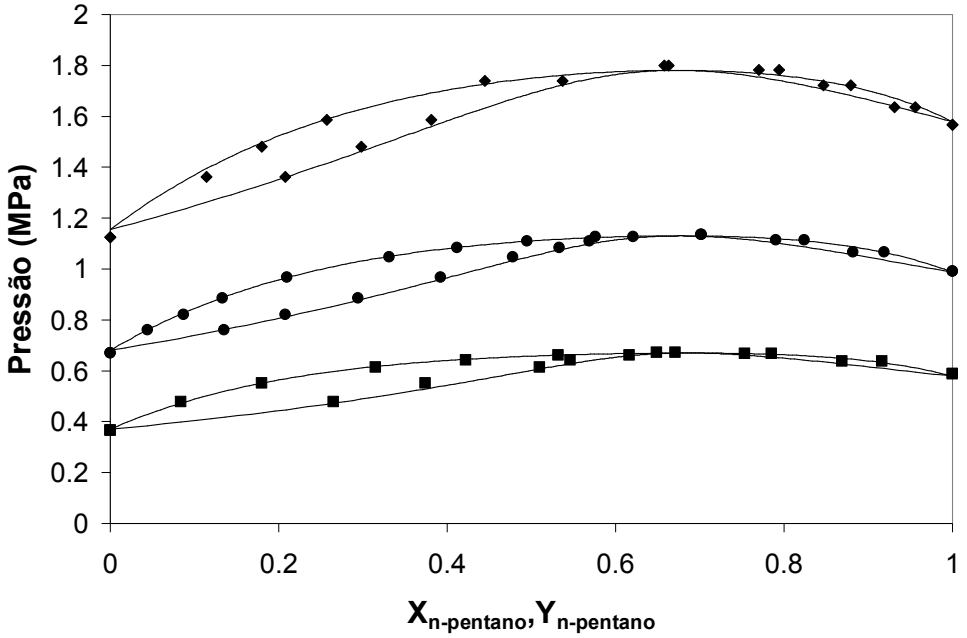


Figura 5.23: Sistema binário n-pentano (1) + acetona (2). Dados experimentais ELV isotérmicos (CAMPBELL *et al.*, 1986): (■) 372,7 K, (●) 397,7 K, e (♦) 422,6 K. (—) EdE MTC.

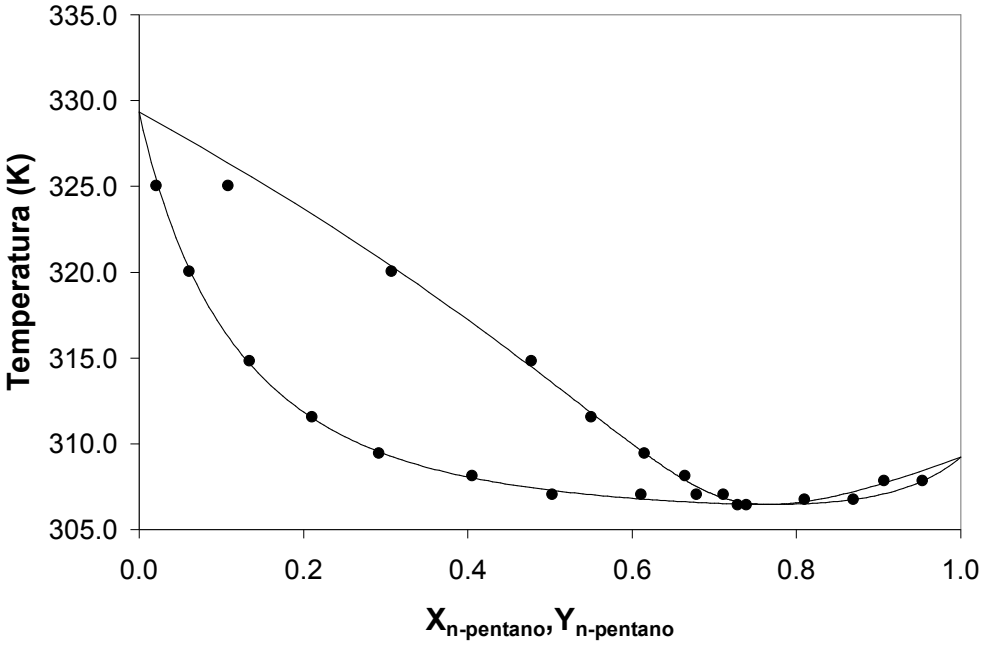


Figura 5.24: Sistema binário n-pentano (1) + acetona (2). Dados experimentais ELV isobárico (LO *et al.*, 1962): (●) 0,10135 MPa. (—) EdE MTC.

6.5-Misturas Apolar + Apolar

Esta subseção mostra as misturas binárias constituídas por dois compostos apolares, A Tabela 5.15 mostra misturas binárias entre HFCs (hidroclorofluorocarbonos). Estes compostos são fluidos refrigerantes que vem sendo empregados no lugar dos CFCs (Clorofluorocarbonos). O conhecimento de ELV de suas misturas é muito importante para se determinar a composição ótima de trabalho. Observa-se que os desvios relativos médios de pressão e de composição são relativamente baixos, As Figuras 5.25 a 5.27 mostram que a EdE MTC apresentou correlações em concordância com os dados experimentais para misturas de fluidos refrigerantes. A Tabela 5.16 apresenta os parâmetros da mistura binária entre n-pentano e acetona. Esta mistura apresenta um alto grau de não- idealidade devido à natureza química do componente acetona. Como já vimos, a acetona é um componente polar que é ora tratado como um composto que se associa, ora tratado como um composto inerte. Aqui, a acetona é tratada como um inerte. O sistema n-pentano + acetona forma azeótropo, como pode ser visto na Figura 5.28. A EdE MTC representa bem o comportamento desse sistema para todas as temperaturas reportadas tanto do ponto de vista quantitativo quanto qualitativo.

Tabela 5.15: Parâmetros binários da EdE MTC para misturas binárias de HFCs

T(K)	$u_0^{dis}/R\,(K)$	$B^{disp}\,(K)$	$\langle \Delta P/P \rangle$	$^2\langle \Delta y/y \rangle$
Sistema HFC-23 (1) + HFC-32 (2)				
283,15	-588,844	0,0	0,26	2,4720
293,15	-585,204	0,0	0,44	2,9236
Sistema HFC-23 (1)+ HFC-125 (2)				
283,15	-497,988	0,0	1,60	1,8883
293,15	-498,834	0,0	0,56	1,4797
Sistema HFC-125 (1) + HFC-152a (2)				
293,15	-390,433	0,0	0,76	2,2254

$^2\langle \Delta y/y \rangle = (1/Np)\sum_{i=1}^{Np}\left|\left(y_i^{exp} - y_i^{cal}\right)/y_i^{exp}\right| x100$, Np é o número de pontos experimentais.

Tabela 5.16: Parâmetros binários da EdE MTC para misturas binárias de n-pentano +acetona

T(K)	$u_0^{dis}/R\,(K)$	$B^{disp}\,(K)$	$\langle \Delta P/P \rangle$	$\langle \Delta y \rangle$
Sistema n-pentano (1) + acetone (2)				
372,7	-589,641	2,408	0,68	0,0176
397,7	-577,324	11,411	0,36	0,0152
422,6	-550,782	34,717	0,60	0,0162

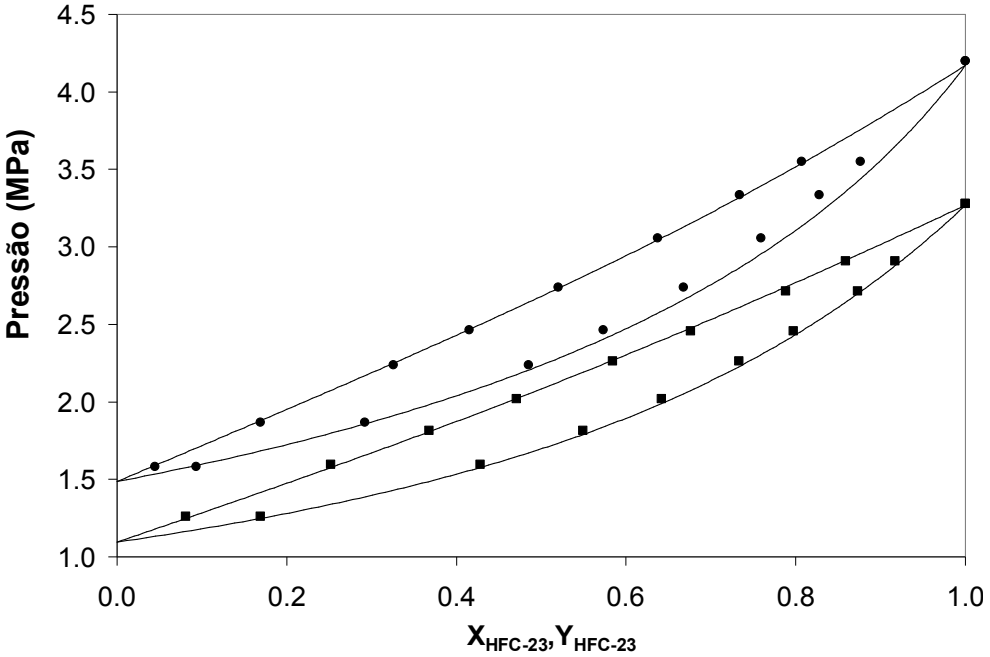


Figura 5.25: Mistura binária HFC-23 (1) + HFC -32 (2). Dados experimentais isotérmicos (LIM *et al.*, 2000): (■) 283,15 K e (●) 293,15 K. (—) EdE MTC.

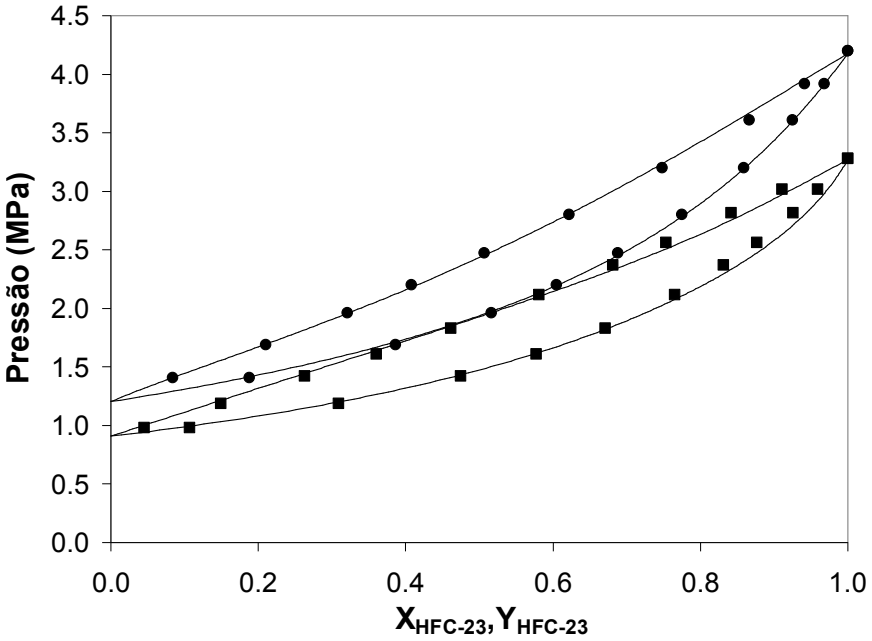


Figura 5.26: Mistura binária HFC-23 (1) + HFC-125 (2). Dados experimentais isotérmicos (LIM *et al.*, 2000): (■) 283,15 K e (●) 293,15 K.(—) EdE MTC.

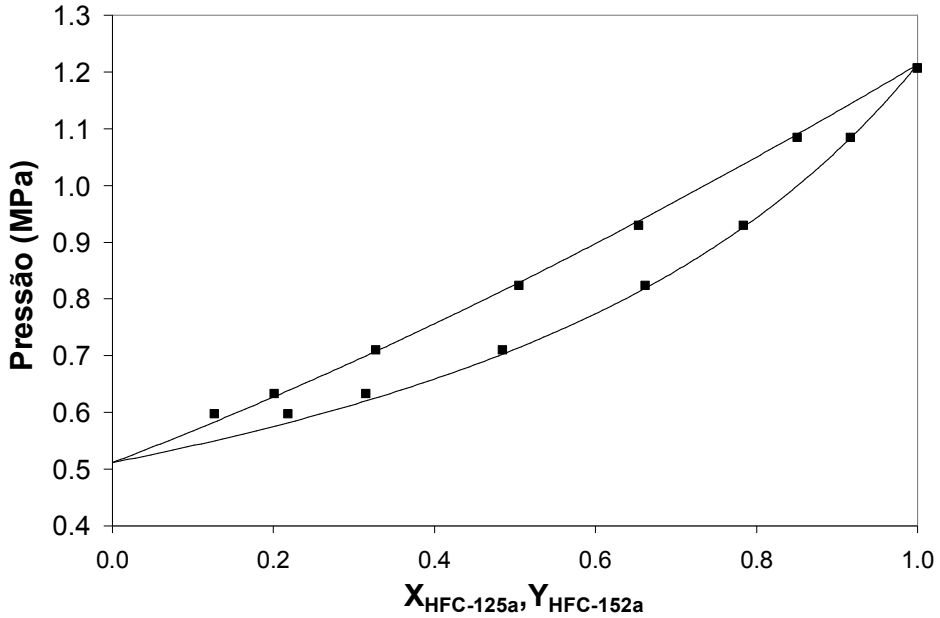


Figura 5.27: Mistura binária HFC-125 (1) + HFC-152a (2). Dados experimentais isotérmicos (LIM *et al*., 2000): (■) 293,15 K. (—) EdE MTC.

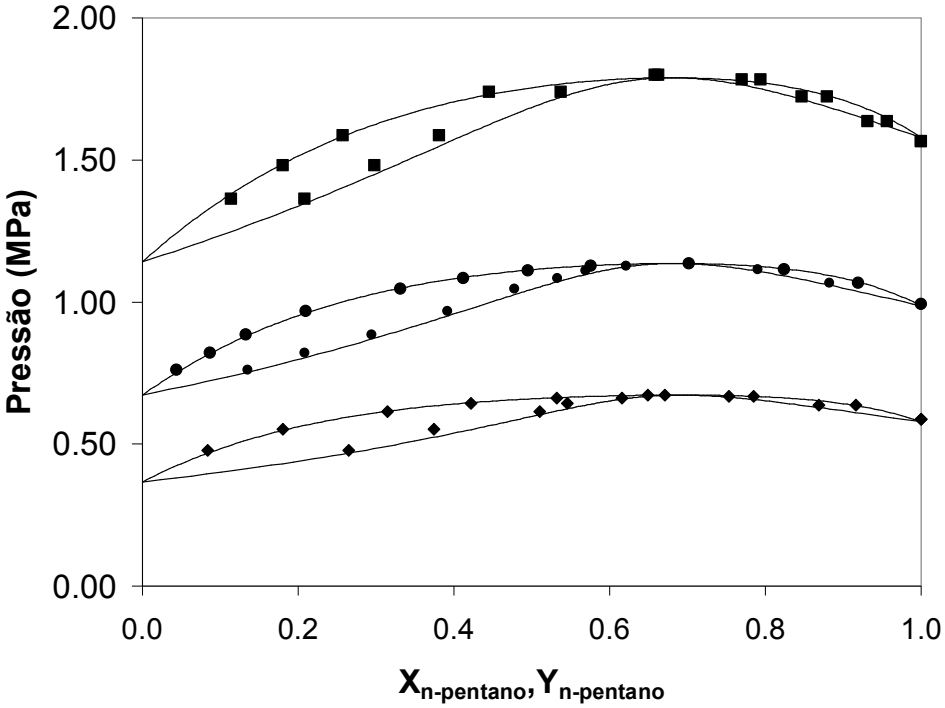


Figura 5.28: Dados Experimentais ELV isotérmicos (CAMPBELL *et al*., 2000): (♦) 372,7 K, (●) 397,7 K, e (■) 422,6 K. (—) EdE MTC.

5.6 - Soluções de Eletrólitos

Nesta seção, reportam-se os resultados obtidos com a EdE MTC para soluções de eletrólitos fortes em meio aquoso e não-aquosa. Neste trabalho, optou-se por usar a estratégia IV do Capítulo 5, ou seja, os parâmetros de sais foram estimados ao invés de parâmetros iônicos. A Tabela 5.17 apresenta os parâmetros de sais fortes completamente dissociados em meio aquoso a 298,15 K e 1 bar. Observa-se que os desvios relativos médios dos coeficientes de atividade dos sais são bastante reduzidos, Isto mostra que a EdE MTC foi capaz de descrever o comportamento dessas soluções iônicas. As Figuras 5.29 a 5.31 mostram excelentes correlações obtidas com a EdE MTC em comparação com os coeficientes de atividades de sais experimentais. Na Tabela 5.18, observa-se que, quanto maior a carga iônica dos íons que participam da formação de sais, maior será o parâmetro de área de sal (Q^{sal}). A Tabela 5.17 mostra que o diâmetro de sal (σ^{Sal}) é pouco sensível a natureza salina, Talvez esse comportamento seja um defeito da EdE MTC estendida para eletrólitos. Tabela 5.18 mostra os parâmetros de sais fortes completamente dissolvidos em solventes não-aquosos. A EdE MTC forneceu boas correlações de coeficientes de atividade de sal em comparação com dados experimentais. Melhores correlações foram obtidas para sais dissolvidos em metanol. Observa-se que, os desvios relativos aumentam com a diminuição da polaridade do solvente envolvido. Devido à escassez de dados experimentais para sais dissolvidos em 2-propanol, apenas tem-se um sal estudado, que é o NaI. Nota-se que a EdE MTC fornece um desvio relativo médio de coeficiente de atividade de sal bastante elevado em relação aos demais sistemas. As Figuras 5.32 a 5.33 mostram as correlações de coeficiente de atividade dos sais obtidas com a EdE MTC em metanol, enquanto que as Figuras 5.34 e 5.35 reportam as correlações de coeficiente de atividade dos sais obtidas a partir da EdE MTC em Etanol.

Tabela 5.17: Parâmetros da EdE MTC para eletrólitos dissolvidos em água a 298,15 K e 1 bar.

Sal	Q^{sal}	$u_0^{H_2O-Sal}/R\,(K)$	$\sigma^{Sal}\left(cm^3\right)x10^{-8}$	$u_0^{Sal}/R\,(K)$	$\langle\Delta\gamma_\pm/\gamma_\pm\rangle$
			Eletrólitos 1-1		
NaCl	10,3615	-277,068	2,5367	-468,877	0,7111
NaBr	8,1298	-34,368	2,4548	-330,241	0,4763
$NaNO_3$	10,063	-62,467	2,5954	-294,794	0,3177
KCl	8,1173	-54,580	2,2858	-313,101	0,1131
CsCl	7,3580	-25,623	2,1108	-312,341	0,1550
NaI	8,8655	-22,027	2,6885	-326,700	0,5897
KF	8,2106	-406,957	2,0623	-585,417	0,7009
			Eletrólitos 1-2		
Na_2SO_4	22,1300	-923,548	2,2448	-853,877	0,5258
K_2SO_4	16,2273	-627,499	2,2623	-677,962	0,3929
Li_2SO_4	18,8013	-838,393	2,3555	-844,740	0,2964
Cs_2SO_4	15,7435	-559,834	2,1463	-600,576	0,3185
			Eletrólitos 2-1		
$CaCl_2$	45,2207	-956,393	2,8656	-789,530	0,8086
			Eletrólitos 3-2		
$Al_2(SO4)_3$	67,466	-567,278	4,9240	-534,890	6,1983
$Cr_2(SO4)_3$	46,370	-631,086	3,2748	-618,784	0,5329

Tabela 5.18: Desvios relativos médios de correlação do coeficiente de atividade iônico médio e parâmetros da EdE MTC para eletrólitos dissolvidos em solventes não-aquosos a 298,15 K

Sal	Q^{sal}	$u_0^{solvente-Sal}/R\,(K)$	$\sigma^{Sal}\left(cm^3\right)x10^{-8}$	$u_0^{Sal}/R\,(K)$	$\langle\Delta\gamma_\pm/\gamma_\pm\rangle$
			Metanol		
NaI	11,594	-160,804	3,97814	-347,313	0,0492
NaBr	9,4085	-141,488	3,41368	-347,296	0,5838
NaCl	16,2138	-431,951	4,77400	-617,069	0,0574
KBr	28,2871	-628,430	3,69850	-551,380	0,1655
KI	32,9291	-995,187	4,67553	-937,953	0,3490
			Etanol		
NaI	16,8620	-93,432	5,80330	-296,686	1,2214
NaBr	48,0000	-468,186	1,97136	-128,801	0,3927
			2-propanol		
NaI	11,3637	-1107,970	1,89045	-591,281	7,8040

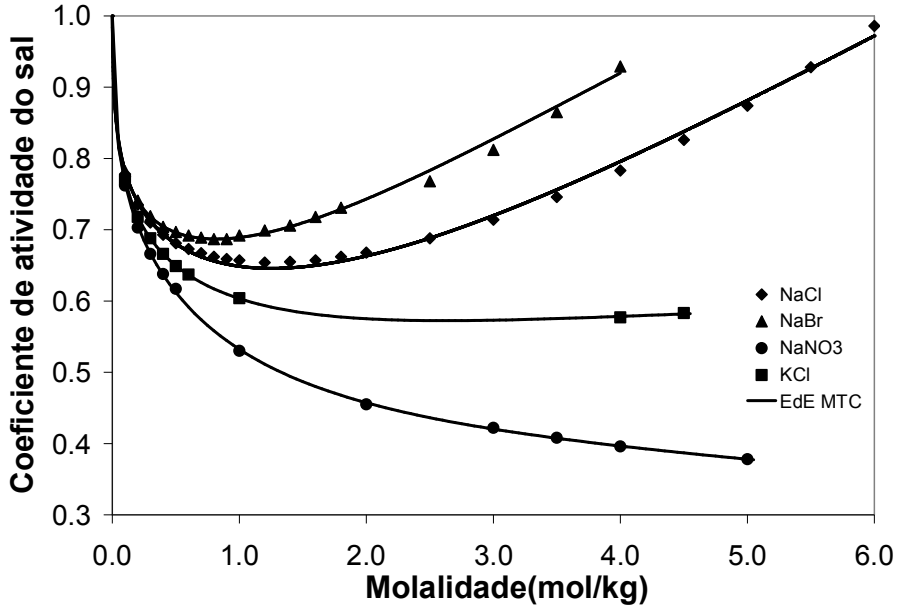


Figura 5.29: Coeficiente de atividade iônico de sais a 298,15 K e 1 bar em água. Dados experimentais (ROBINSON e STOKES, 1949): (♦) NaCl, (▲) NaBr, (●) $NaNO_3$, (■) KCl. (—) EdE MTC.

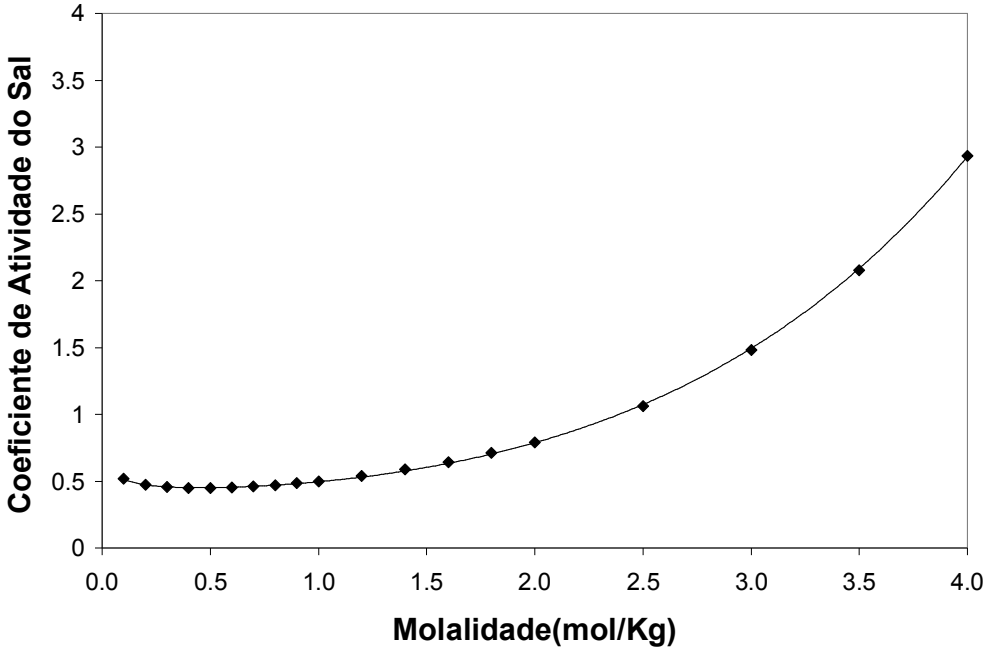


Figura 5.30: Coeficiente de atividade iônico médio do $CaCl_2$ a 298,15 K e 1 bar em água. (♦) dados experimentais (STOKES , 1948). (—) EdE MTC.

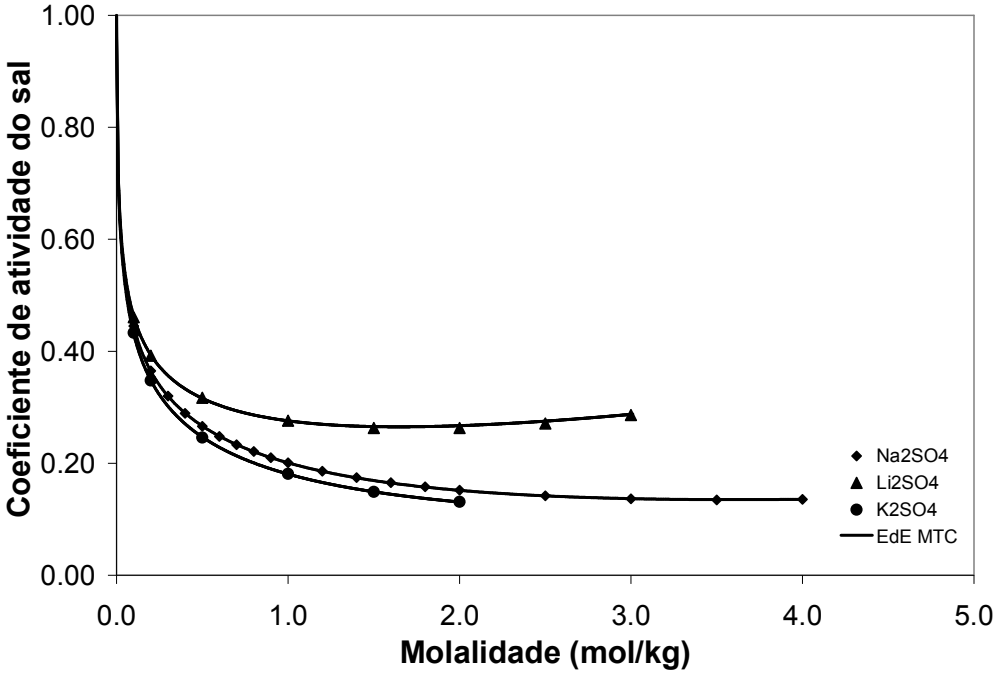


Figura 5.31: Coeficiente de atividade iônico médio de sais a 298,15 K e 1 bar em água. (♦) Dados experimentais (STOKES, 1948): Na_2SO_4, (▲) Li_2SO_4, (•) K_2SO_4. (—) EdE MTC.

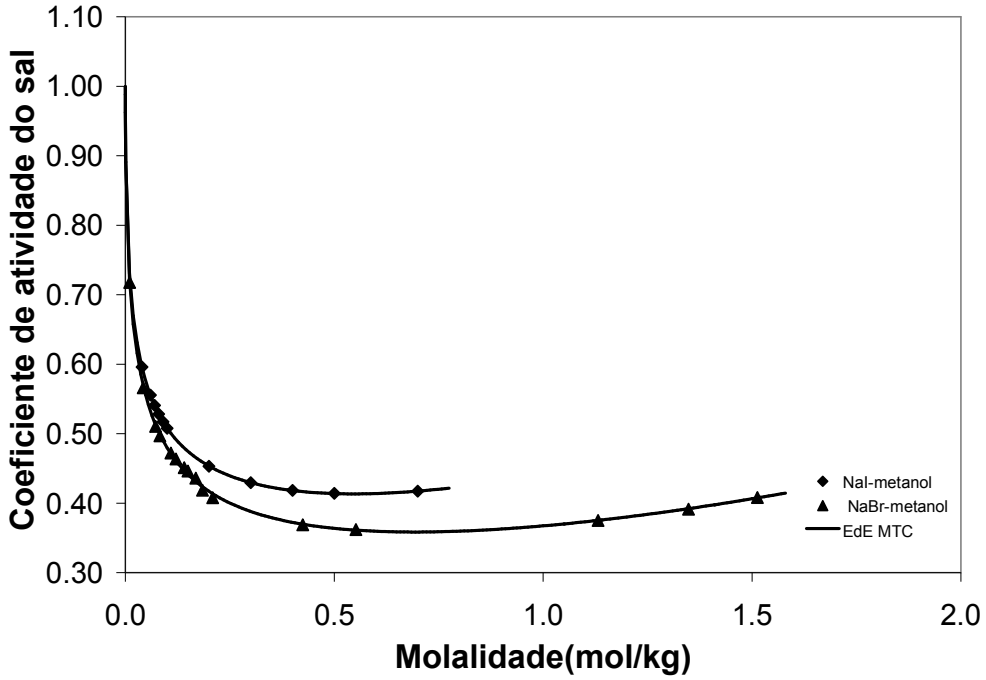


Figura 5.32: Coeficiente de atividade iônico médio de sais a 298,15 K e 1 bar em metanol. Dados experimentais: (♦) NaI (BARTHEL e LAUERMANN, 1986), (▲) NaBr (HAN e PAN, 1993). (—) EdE MTC.

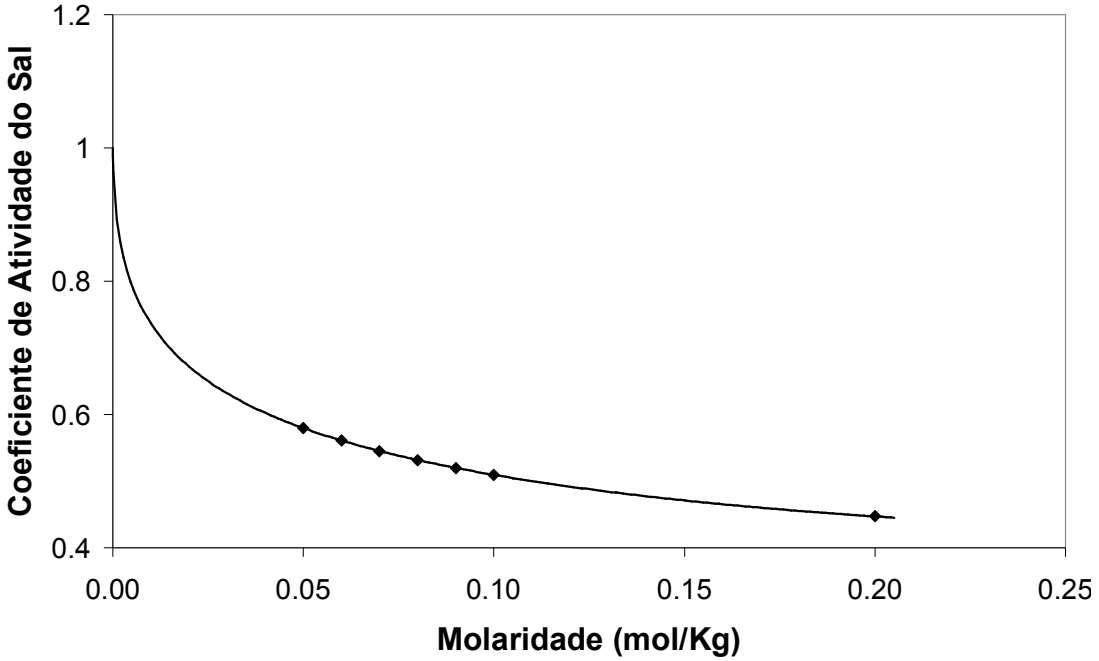


Figura 5.33: Coeficiente de atividade iônico médio do NaCl a 298,15 K e 1 bar em metanol. (♦) dados experimentais (BARTHEL *et al*., 1986). (—) EdE MTC.

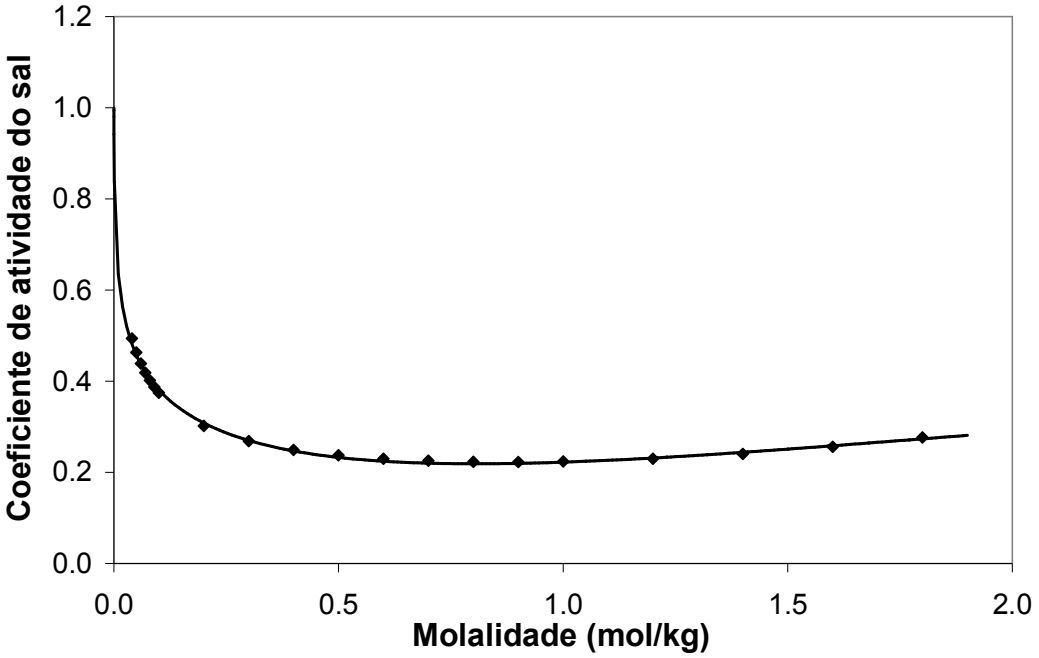


Figura 5.34: Coeficiente de atividade iônico médio do NaI a 298,15 K e 1 bar em etanol. (♦) dados experimentai (BARTHEL e LAUERMANN, 1986). (—) EdE MTC.

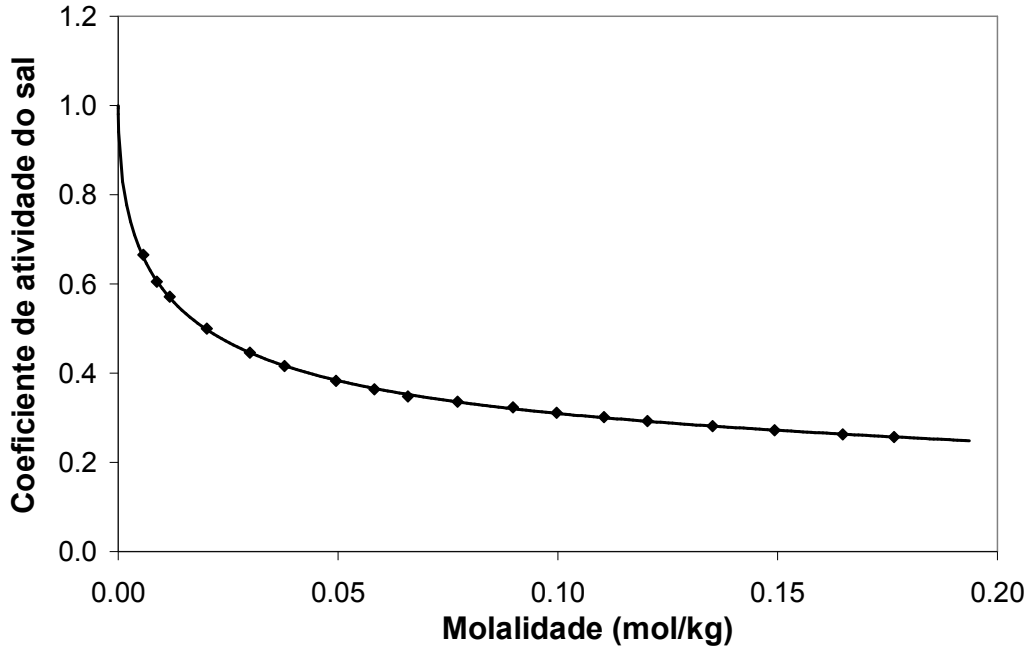


Figura 5.35: Coeficiente de atividade iônico médio do NaBr a 298,15 K e 1 bar em etanol. (♦) dados experimentais (HAN e PAN, 1993). (—) EdE MTC.

5.7- Comentários Finais

Este capítulo mostrou que a EdE MTC foi capaz de representar o comportamento de sistemas binários constituídos por compostos que podem formar ligações de hidrogênio. Além disso, mostrou boa performance em relação a EdEs que normalmente são empregadas para descrever sistemas complexos, tais como EdE CPA e EdE PR-SW, E, também, a EdE MTC foi facilmente estendida para contabilizar interações eletrostáticas em soluções de eletrólitos fortes em meio aquoso e em solventes não-aquosos (metanol, etano e 2-propanol). A EdE MTC contabiliza as interações atrativas e repulsivas, o modelo de Born descreve o efeito de solvatação e o Modelo MSA representa as interações entre íons carregados na solução. Portanto, a EdE MTC tanto pode ser empregada para descrever sistemas simples quanto para sistemas complexos.

CAPÍTULO 6

Conclusões Finais e Sugestões

6.1-Conclusões Finais

Neste trabalho, foi proposto a extensão da EdE MTC para misturas cujos componentes podem formar ligações de hidrogênio e, também para sistemas de eletrólitos fortes. A EdE MTC foi aplicada para misturas binárias constituídas por ambos compostos polares; um polar e apolar e por ambos apolares. A EdE MTC forneceu correlações em concordância com os dados experimentais e com aquelas obtidas com EdEs bastante conhecidas na literatura como, por exemplo, a EdEs CPA e PR-WS. Para a grande maioria dos casos, a EdE MTC forneceu resultados semelhantes com aquelas EdEs clássicas. Nesta tese, buscou-se analisar sistemas que foram descritos pela EdE CPA (MICHELSEN, 2004, 2006), ou seja, sistemas de interesse para a indústrias petrolíferas e de gás natural como, por exemplo, sistemas contendo glicóis e alcanolaminas aquosos e os resultados apresentados foram excelente. Esses resultados reforçam a veracidade da hipótese de divisão das moléculas em regiões empregada para descrever as moléculas polares e apolares sem a necessidade de adicionar um termo extra proveniente de outras teorias para contabilizar a formação de ligações de hidrogênio. Além disso, os termos que contabilizam ligações de hidrogênio são, na sua maioria, os responsáveis pelo dispêndio computacional nas EdEs seja na teoria quase-química, seja na estatística de *Veytsman* e seja na termo de associação proveniente da EdE do tipo SAFT. E também, a redução computacional é um fator muito importante para a descrição de soluções de eletrólitos cujos solventes são polares.

Além disso, a EdE MTC foi estendida para descrever soluções de eletrólitos usando uma abordagem usualmente empregada na literatura, que é a adição de termos para contabilizar interações entre íons e solvente (Teoria de Born) e a interação entre íons pela teoria MSA (*Mean Spherical Approximation*). A EdE estendida para eletrólitos apresenta excelentes correlações para o coeficiente de atividade de sais ($\gamma_{\pm}^{m}$) em relação aos dados experimentais. A EdE descreveu o comportamento dos sais dissolvidos em água, metanol, etanol e 2-propanol. A EdE não foi tão exitosa para descrever o comportamento de sais em 2-propanol. No geral, as correlações para soluções de eletrólitos foram excelentes e compatíveis com as encontradas na literatura,

6.2-Sugestões para trabalhos futuros

Apesar dos bons resultados obtidos com a EdE MTC, esta ainda não foi aplicada em cálculos de solubilidade, em líquidos polares, de gases ionizáveis como são os casos dos gases, HCl, CO_2 e H_2S em água. Alguns sistemas de interesse para a indústria de petróleo e gás natural poderão ser estudados futuramente, tais como:

- Mistura constituída por CO_2 + água em baixas e elevadas pressões.
- Misturas constituídas por hidrocarbonetos + água salgada, Especificamente, os hidrocarbonetos metano, etano, propano e butano em baixas pressões.

Além disso, o modelo pode ser aplicado para contabilizar as solubilidades do CO_2 e H_2S em soluções aquosas de alcanolaminas tais como:

- Misturas contendo CO_2 ou H_2S em AMP + água;
- Misturas contendo CO_2 ou H_2S em MDEA + água;

Um grande teste para qualquer EdE seria a modelagem de fases em altas pressões de misturas contendo íons, água e hidrocarbonetos, Então, futuramente, esta deverá ser um teste chave para a consolidação da EdE MTC como uma EdE exitosa e de utilidade prática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, M., FINN, E.J., 1999, *Física: um curso universitário v. 2*. 1 ed. São Paulo, Edgard Blücher.

American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIADEM, 2000.

ANDERKO, A., 1990, "Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria", *Fluid Phase Equilibria*, v. 61, n. (Dec), pp. 145-225.

ANDERSON, T. F., PRAUSNITZ, J. M., 1978, "Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 17, n. 4 (Oct), pp. 552-560

ANDERSON, T.F, PRAUSNITZ, J.M, 1980a, "Computational Methods for High-Pressure Phase-Equilibria and Other Fluid-Phase Properties Using a Partition-Function.1. Pure Fluids", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 19, n. 1 (Jan), pp. 1-8.

ANDERSON, T.F, PRAUSNITZ, J.M, 1980b, "Computational Methods for High-Pressure Phase-Equilibria and Other Fluid-Phase Properties Using a Partition-Function .2. Mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 19, n. 1 (Jan), pp. 9-14.

ARCE, P.F., MATTEDI, S., AZNAR, M., 2006, "Vapor-liquid equilibrium of copolymer plus solvent mixtures: Thermodynamic modeling by two theoretical equations of state", *Fluid Phase Equilibria*, v. 246, n. 1-2 (Aug), pp. 52-63.

ARCE, P.F., AZNAR, M., MATTEDI, S., 2008, "Fluid phase behavior modeling of CO2 plus molten polymer systems using cubic and theoretically based equations of state", *Polymer Engineering and Science*, v. 48, n. 6 (Jun), pp. 1157-1167.

ARLT, W., SPUHL, O., KLAMT, A., 2004, “Challenges in thermodynamics”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, n.4 (Apr), pp. 221-238.

ATKINS, P., PAULA, J., 2008, *Físico Química v. 2*, 8 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científico.

American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIADEM, 2007.

BALL, F.X, PLANCHE, H., FÜRST, W. *et al*., 1985, “Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous-Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular-Model”, *AIChE Journal*, v. 31,n. 8.(Aug), pp. 1233-1240.

BARTHEL, J., LAUERMANN, G., 1986, “Vapor Pressure Measurements on Non-Aqueous Electrolyte Solutions. Part 3: Solutions of Sodium Iodide in Ethanol, 2-Propanol, and Acetonitrile”, *Journal of Solution Chemistry*, v. 15, n.10 (Oct), pp. 869-877.

BARTHEL, J., LAUERMANN, G., NEUEDER, R., 1986,“ Vapor Pressure Measurements on Non-Aqueous Electrolyte Solutions. Part 2. Tetraalkylammonium Salts in Methanol. Activity Coefficients of Various 1-1 Electrolytes at High Concentrations”, *Journal of Solution Chemistry*, v. 15, n.10 (Oct), pp. 851-867.

BIERLEIN, J.A., KAY, W.B., 1953, “Phase-equilibrium properties of system carbon dioxide-hydrogen sulfide.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n.3 (Mar), pp. 618-624.

BISHNOI, P. R., CLARKE, M. A., 2004, “Development of a new equation of state for mixed salt and mixed solvent systems, and application to vapour-liquid and solid (hydrate)-vapour-liquid equilibrium calculations ”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 220, n.1 (Jun), pp. 21-35.

BLUM, L., 1975, “Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes .1. Method of Solution”, *Molecular Physics*, v. 30, n. 5 (Nov), pp. 1529-1535.

BLUM, L., 1988, “Simple Method for the Computation of Thermodynamic Properties of Electrolytes in the Mean Spherical Approximation”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 10 (May), pp. 2968-2970.

BLUM, L., HØYE, J.S., 1977, “Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes .2. Thermodynamic Properties and Pair Correlation-Function”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 81, n. 13 (Jun), pp. 1311-1317.

BRADLEY, D.J., PITZER, K.S., 1979, “Thermodynamics of Electrolytes.12. Dielectric Properties of Water and Debye-Huckel Parameters to 350 ºC and 1 Kbar”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 83, n. 12 (Jun), pp. 1599-1603.

BRAMS, D.S., PRAUSNITZ, J.M., 1975, “Statistical Thermodynamics of Liquid-Mixtures - New Expression for Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems ”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 1 (Jan), pp. 116-128.

CAI, Z.; XIE, R.; WU, Z., 1996, “Binary Isobaric Vapor−Liquid Equilibria of Ethanolamines + Water”, *Journal of Chemical Engineering Data*, v.41, n.5 (Sept), pp.1101-1103.

CALVAR, N., GONZÁLEZ, B., GÓMEZ, E. *et al.*, 2007, “Study of the behavior of the azeotropic mixture ethanol-water with imidazolium-based ionic liquids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 259, n.1 (Oct), pp. 51-56.

CAMPBELL, S. W.; WLLSAK, R. A.; THODOS, G., 1986, “Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for the n-Pentane-Acetone System at 372.7, 397.7, and 422.6 K”, *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 31, n. 4 (Oct), pp. 424-430.

CAMPBELL, S.W., WILSAK, R.A., THODOS, G., 1986, “Isothermal Vapor-Liquid-Equilibrium Measurements for the Normal-Pentane Acetone System at 372.7-K, 397.7-K, and 422.6-K”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 31, n. 4 (Oct), pp. 424-430.

CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E., 1972, “Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids”, *AIChE Journal*, v. 18, n. 6 (Jul), pp.1184 – 1189.

CARNAHAN, N.F, STARLING, K.E, 1969, “Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres”, *Journal of Chemical Physics*, v. 51, n.2 (Jul), pp. 635-&.

CASTELLAN, G.W., 1981, *Físico Química*, 1 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científico.

CASTIER, M., 1999, “Automatic Implementation of Thermodynamic model using Computer Algebra”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, n. 9 (Nov), pp. 1229-1245.

CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JACKSON, G. *et al.*, 1989, “SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, n.1 (Dec), pp. 31-38.

CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., JACKSON, G. *et al.*, 1990, “New Reference Equation of State for Associating Liquids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 8 (Aug), pp. 1709-1721.

CHEN, C.C., BRITT, H.I., BOSTON, J.F. *et al.*, 1982, “Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems .1. Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems”, *AIChE Journal*, v. 28, n. 4 (Jul), pp. 588-596.

CHEN, C.C.; EVANS, L.B., 1986, “A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous-Electrolyte Systems”, *AIChE JOURNAL*, v. 32, n. 3 (Mar), pp. 444-454.

CHIAVONE-FILHO, O., PROUST, P., RASMUSSEN, P., 1993, “Vapor-Liquid-Equilibria for Glycol Ether + Water-Systems”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 38, n. 1 (Jan), pp. 128-131.

CLARKE, M. A., BISHNOI, P.R., 2004, “Development of a new equation of state for mixed salt and mixed solvent systems, and application to vapour-liquid and solid(hydrate)-vapour-liquid equilibrium calculations”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 220, n.1 (Jun), pp. 21-35.

DEBYE, V.P., HÜCKEL, E.,1923, “Zur Theorie der Elektrolyte” **,** *Physikalische Zeitschrift* , v. 24, n. 9 (May), pp. 185-206.

DERAWI, S.O, KONTOGEORGIS, G.M., MICHELSEN, M.L. *et al*., 2003, "Extension of the Cubic-Plus-Associating Equation of State to Glycol-Water Cross-Associating Systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n.7 (Apr), pp. 1470-1477.

DERAWI, S.O., ZEUTHEN, J., MICHELSEN, M.L. *et al*., 2004, "Application of the CPA equation of state to organic acids", *Fluid Phase Equilibria*, v. 225, n. 1-2 (Nov), pp. 107-113.

EBENHART, R., KENNEDY, J., 1995. Particle swam optimization. In: International Conference on Neural Networds. Peth, Australia.

ELLIOTT JR.., 1996, "Efficient Implementation of Wertheim's Theory for Multicomponent Mixtures of Polysegmented Species", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 5 (May), pp. 1624-1629.

ELLIOTT, J.R., SURESH, S. J., DONOHUE, M.D., 1990, "A Simple Equation of State for Nonspherical and Associating Molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 7 (Jul), pp. 1476 – 1485.

FOLAS, G.K., GABRIELSEN, J., MICHELSEN, M.L., STENDY, E.H. *et al*., 2005, "Application of the Cubic-Association (CPA) Equation of State to Cross-Associating Systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 10 (May), pp. 3823-3833.

FOLAS, G.K., KONTOGEORGIS, G.M., MICHELSEN, M.L. *et al.*, 2006, "Application of the cubic-plus-association equation of state to mixtures with polar chemicals and high pressures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 4 (Feb), pp. 1516-1526.

FOLAS, G.K., KONTOGEORGIS, G.M., MICHELSEN, M.L. *et al.*, 2006, "Application of the cubic-plus-association equation of state to mixtures with polar chemicals and high pressures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 4 (Feb), pp. 1516-1526.

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J, MICHELSEN, M.L *et al*., 1977,"Computerized Design of Multicomponent Distillation-Columns using Unifac Group Contribution Method

for Calculation of Activity-Coefficients", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 16, n. 4 (Oct), pp. 450-462.

FUKANO, M.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; OCHI, K. 2006, "Ebulliometric Determination of Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Dimethyl Carbonate" *Journal of Chemical Engineering Data*, v.51, n., pp. 1458-1463.

FURST, W., RENON, H, 1993, "Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions Using a New Equation of State", *AIChE Journal*, v. 39, n. 2 (Feb), pp. 335-343.

FURST, W., RENON, H., 1993, "Representation of Excess Properties of Electrolyte-Solutions Using a New Equation of State", *AIChE Journal*, v. 39, n. 2 (Feb), pp. 335-343.

GEORGIOS, M. K., VOUTSAS, E. C., YAKOUMIS, I. V. *et al.*, 1996, "An Equation of State for Associating Fluids", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 11 (Nov), pp. 4310-4318.

GMEHLING, J., ONKEN, U., 1977, "Vapor-liquid equilibrium data compilation" DECHEMA Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt.

GÓMEZ, E., GONZÁLEZ, B., DOMÍNGUEZ, A. *et al.*, 2006, "Dynamic Viscosities of a Series of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids and Their Binary Mixtures with Water at Several Temperatures", *Journal of Chemical and Engineering* Data, v. 51, n. 2 (Feb), pp. 696-701.

GÓRAL, M.; ORACZ, P.; SKRZECZ, A. *et al.*, 2002, "Recommended Vapor–Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary n-Alkanol–n-Alkane Systems", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.31, p.701-748. 2002.

GUGGENHEIM, E. A., 1948, "Statistical Thermodynamics of Co-Operative Systems (A Generalization of the Quasi-Chemical Method", *Transactions of the Faraday Society*, v. 44, n. (12), pp. 1007-1012.

GUGGENHEIM, E.A., TURGEON, J.C., 1955, "Specific Interaction of Ions", *Transactions of the Faraday Society*, v. 51, n. 6 , pp. 747-761.

HAGHTALAB, A., MAZLOUMI, S.H., 2009, "A square-well equation of state for aqueous strong electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria*, v. 285, n. 1-2 (Nov), pp. 96-104.

HAN, S., PAN, H., 1993, "Thermodynamics of the sodium bromide-methanol-water and sodium bromide-ethanol-water two ternary systems by the measurements of electromotive force at 298. 15K", *Fluid Phase Equilibria*, v. 83, n.1 (Feb) *pp. 261-270*

HARVEY, A.H., COPEMAN, T.W., PRAUSNITZ, J.M., 1988, "Explicit Approximations to the Mean Spherical Approximation for Electrolyte Systems with Unequal Ion Sizes", *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 22 (Nov), pp. 6432-6436.

HEMPTINE, J.C., MOUGIN, P., BARREAU, A. *et al.*, 2006, "Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics- Based Equations of Sate", *Oil & Gas Science and Technology-Revue. IFP*, v. 61, n. 3 (May-Jun), pp. 363-386.

HENDERSON, D., SMITH, W.R., 1978, "Exact Analytical Formulas for Distribution Functions of Charged Hard Spheres in Mean Spherical Approximation", *Journal of Statistical Physics*, v. 19, n. 2. (Aug), pp. 191-200.

HENDRIKS, E.M; WALSH, J., VANBERGEN, A.R.D, 1997, "A general approach to association using cluster partition functions", *Journal of Statistical Physics*, v. 87, n.5-6 (Jun), pp. 1287-1306.

HILL, T.L., 1959, "Theory of Solutions .2. Osmotic Pressure Virial Expansion and Light Scattering in 2 Component Solutions", *Journal of Chemical Physics*, v. 30, n. 1 (Jan), pp. 93-97.

HILL, T., 1962, *An Introduction To Statistical Thermodynamics*. 1. ed. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company.

HUANG, S.H., RADOSZ, M., 1990, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 11 (Nov), pp. 2284-2294.

JACKSON, G., CHAPMAN, W.G., GUBBINS, K.E., 1988, "Phase-Equilibria of Associating Fluids - Spherical Molecules with Multiple Bonding Sites", *Molecular Physics*, v. 65, n. 1 (Sep), pp. 1-31.

KAKALIS, M.P.N., KAKHU, I.A., PANTELIDES, C., 2006, "Efficient Solution of the Association Term Equations in the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 17 (Jul), pp. 6056-6062.

KAMIDE, K., 1990, *Thermodynamics of Polymer Solutions: Phase Equilibria and Critical Phenomena*, 1 ed. Amsterdam, Elsevier.

KATAYANAGI, H., NISHIKAWA, K., SHIMOZAKI, H. *et al.*, 2004, "Mixing Schemes in Ionic Liquid-H_2O Systems: A Thermodynamic Study", *Journal Physics Chemistry B*, v. 108, n. 50 (Nov), pp. 19451-19457.

KONTOGEORGIS, G.M., MICHELSEN, M.L., FOLAS, G.K. *et a*l., 2006 a, "Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure and Compounds and Self-Associating systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 14, pp. 4855-4868.

KONTOGEORGIS, G.M., MICHELSEN, M.L., FOLAS, G.K. *et al.*, 2006 b, "Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 14, pp. 4869-4878.

KONTOGEORGIS, G.M., VOUTSAS, E.C., YAKOUMIS, I.V. *et al.*, 1996, "An equation of state for associating fluids", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 11 (Nov), pp. 4310-4318.

KONTOGEORGIS, G.M.,YAKOUMIS, I.V.,MEIJER, H. *et al.*, 1999, "Multicomponent phase equilibrium calculations for water-metanol-alkane mixtures". *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, n.1 (Jun), pp. 151-163.

KURIHARA, K., MINOURA, T., TAKEDA, K., KOJIMA, K., 1995, "Isothermal Vapor-Liquid-Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water", *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, n. 3 (MAY-JUN), pp. 679-684.

KURIHARA, K.; MINOURA, T.; TAKEDA, K.; KOJIMA, K., 1995, "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water", *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 40, n.3 (May), pp. 679-684.

LIM J. S., PARK, J.-Y., LEE, B.-G., 2000,"Vapor_Liquid Equilibria of CFC Alternative Refrigerant Mixtures: Trifluoromethane (HFC-23)+ Difluoromethane (HFC-32), Trifluoromethane (HFC23)+Pentafluoroethane (HFC-125), and Pentafluoroethane (HFC-125)+1,1-Difluoroethane (HFC-152a)", *International Journal of Thermophysics*, v. 21, n. 6 (Nov), pp. 1339-1349.

LIN, Y., THOMSEN, K., HEMPTINE, J. C., 2007, "Multicomponent Equation of Sate for Electrolytes", *AIChE Journal*, v. 53, n. 4 (Apr), pp. 989-1005.

LIU, Z., WANG, W., LI, Y., 2005, "An equation of state for electrolyte solutions by a combination of low-density expansion of non-primitive mean spherical approximation and statistical associating fluid theory", *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, n. 2 (May), pp. 147-156.

LO, T. C.; BIEBE, H. R., KAR, E. R., 1962, "Vapor-Liquid Equilibrium of n-Pentane-Acetone", *Journal of Chemical Engineering Data*, V.7, n.3 (Jul), pp. 327-331.

LOEHE, J.R., DONOHUE, M.D., 1997, "Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolyte systems", *AIChE Journal*, v. 43, n. 1 (Jan), pp. 180-195.

MACEDO, H. 1981, *Físico Química I*, 1 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois.

MACZYNSK, A., SKRZECZ, A., TRC data bases for chemistry and engineering, in: Floppy Book on Vapor–Liquid Equilibrium Data – Binary Systems, Version 1998-1, Warszawa, Texas.

MATTEDI, S., TAVARES, F.W., CASTIER, M., 1998, "Group contribution equation of state based on the lattice fluid theory: Alkane-alkanol systems", *Fluid Phase Equilibria*, v. 142, n. 1-2 (Jan), pp. 33-54.

MATTEDI, S., TAVARES, F.W., CASTIER, M., 2000, "Calculation of mixture critical diagrams using an equation of state based on the lattice fluid theory", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 4-7. (Dec), pp. 771-783.

MATTEDI, S., TAVARES, F.W., CASTIER, M., 2002, "High pressure phase equilibrium calculations for hydrocarbon systems using an equation of state based on the lattice fluid theory", *Fluid Phase Equilibria*, v. 194, n. sp. (Mar), pp. 599-607.

MAURER, G., PRAUSNITZ, J. M., 1978, "Derivation and Extension of Uniquac Equation", *Fluid Phase Equilibria*, v. 2, n. 2, pp. 91-99.

MCMILLAN, W.G., MAYER, J.E., 1945, "The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems", *Journal of Chemical Physics*, v. 13, n. 7 (Jul), pp. 276-305.

MCQUARRIE, D. A., 1976, *Statistical Mechanics*. 2. ed. New York, Harper & Row.

MICHELSEN, M. L., 2006, "Robust and Efficient Solution Procedures for Association Models", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 25 (Dec), pp. 8449-8453.

MICHELSEN, M.L., 2004, "Comments on "Generalized Procedure for Estimating the Fractions of Nonbonded Associating Molecules and Their Derivatives in Thermodynamic Pertubation Theory", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 19 (Aug), pp. 6262-6262.

MICHELSEN, M.L., HENDRIKS, E.M., 2001, "Physical properties from association models", *Fluid Phase Equilibria*, v. 180, n.1-2 (Apr), pp. 165-174.

MRAW, S. C., HWANG, S-C., KOBAYASHI, R., 1978, "Vapor-liquid equilibrium of the CH4-CO2 system at low temperatures." *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 23, n.2 (Apr), p. 135-139.

MÜLLER, E. A., GUBBINS, K. E., 2001, "Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 10 (Apr), pp. 2193-2211.

MYERS, J. A., *Termodynamics of Electrolyte Solutions with a Helmholtz Energy Equation of State*. Ph.D. dissertation, University of Delaware, Delaware, USA, 2005.

MYERS, J. A., *Termodynamics of Electrolyte Solutions with a Helmholtz Energy Equation of State*. Ph.D. dissertation, University of Delaware, Delaware, USA, 2005.

MYERS, J.A., SANDLER, S.I., WOOD, R.H., 2002, "As Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Composition", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 13 (May), pp. 3282-3297.

NATH, A.; BENDER, E., 1983, "Isothermal vapor-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing alcohol, alkanolamine, and water with a new static device" *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 28, n.4 (Oct), 370-375.

NELDER, JA; MEAD, R, 1965, "A Simplex-Method for Function Minimization", *Computer Journal*, v. 7, n. 7 (Jan), pp. 308-313.

NOGUEIRA, B.M., ALFRADIQUE, M.F., CASTIER, M., 2005, "Modeling and Simulation of Supercritical Extraction Columns using Computer Algebra", *Journal of Supercritical Fluids*, v. 34, n. 2 (Jun), pp. 203-208.

ORBEY, H., SANDLER, S. I., 1995, "On the combination of equation of state and excess free energy models", *Fluid Phase Equilibria*, v. 111, n. 1 (Oct), pp. 53-70.

PAPPA, G. D.; ANASTASI, C.; VOUTSAS, E. C.,2006, “Measurement and thermodynamic modeling of the phase equilibrium of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions”, *Fluid Phase Equilibria*, , v.243, n. 1-2 (May), pp. 193-197.

PENG, D.Y., ROBINSON, D. B., 1976, “A New Two-Constant Equation of State”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 14, n. 1 (Feb), pp. 59-64.

PERAKIS, C., VOUTSAS, E., MAGOULAS, K. *et al.*, 2006, “Thermodynamic modeling of the vapor-liquid equilibrium of the water/ethanol/CO_2 system”, *Fluid Phase Equilibri*a, v. 243, n. 10 (May), pp. 142-150.

PERAKIS, C.A, VOUTSAS, E.C., MAGOULAS, K.G. *et al.*, 2007, “Thermodynamic modeling of the water plus acetic acid + CO2 system: The importance of the number of association sites of water and of the nonassociation contribution for the CPA and SAFT-type models”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 3 (Jan), pp. 932-938.

PITZER, K.S, KIM, J.J., 1974, “Thermodynamics of Electrolytes .4. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 96, n. 18 (Sep), pp. 5701-5707.

PITZER, K.S., 1973, “Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and general Equations”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, n. 2 (Jan), pp. 268-277.

PITZER, K.S., 1980, “Electrolytes - From Dilute-Solutions to Fused-Salts”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 9 (Apr), pp. 2902-2906

PITZER, K.S., 1995, *Thermodynamics*, 3 ed. California, McGraw-Hill.

PITZER, K.S., MAYORGA, G., 1973, “Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 77, n. 19(Sep), pp. 2300-2308.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G., 1999, Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria, 3. ed, New Jersey, Prentice Hall PTR.

PRAUSNITZ, J.M.; TAVARES, F.W., 2004, "Thermodynamics of fluid-phase equilibria for standard chemical engineering operations", *AIChE Journal*, v. 50, n. 4 (Apr), pp. 739-761.

RASAIAH, J.C., FRIEDMAN, H.L., 1968, "Integral Equation Methods in Computation of Equilibrium Properties of Ionic Solutions", *Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 6 (Mar), pp. 2742- 2752.

REAMER, H.H., SAGE, B. H., LACEY, W. N., 1951, "Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the methane-hydrogen sulfide system", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n.4 (Apr), p. 976-981.

RENON, H., PRAUSNITZ, J. M., 1968, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures", *AIChE Journal*, v. 14, n.1 (Jan), pp. 135-144.

ROBINSON, R. A., STOKES, R. H., 1949, "Tables of Osmotic and Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Solution At 25 ºC", *Transactions of the Faraday Society*, v. 45, n. , pp. 616-624.

RODIL, E., ARCE, A., VERA, G. W., VERA, J. H., 2009, "Measurement of Ion Activity Coefficients in Aqueous Solutions of Mixed Electrolyte with a Common Ion: NaNO3 + KNO_3, NaCl + KCl, and NaBr +NaCl", *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 54, n. 2 (Feb), pp. 345–350.

RUFFINE, L, MOUGIN, P., BARREAU, A., 2006, "How to represent hydrogen sulfide within the CPA equation of state", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 22(Oct), pp. 7688-7699.

SANDLER, S.I., 1985, "The Generalized van der Waals Partition-Function .1. Basic Theory", *Fluid Phase Equilibria*, V. 19, N. 3(Dec), pp. 233-257.

SCATCHARD, G., 1936, “Concentrated Solutions of Strong Electrolytes”, *Chemical Reviews*, v. 19, n. 3 (Dec), pp. 309-327.

SCHWAAB, M., 2005. *Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros*. Dissertação de M.Sc.,COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHWAAB, M., BISCAIA E.C., MONTEIRO, J.L., PINTO, J.C., 2008, “ Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6 (Mar), pp. 1542-1552.

SHENG, W., KALOGERAKIS, N, BISHNOI, P.R., 1993,“Explicit Approximations of the Mean Spherical Approximation Model for Electrolyte-Solutions”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 20 (May), pp. 5403-5409.

SILVA, S. M., 1993, *Equacões de Estado para Fluidos Polares Polissegmentados :Um Estudo Comparativo Entre Termos Repulsivos*. Dissertação M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

SILVA, S.M.,1997, *Equação de Estado por Contribuição de Grupos baseada no Modelo de Gás Reticulado*. Tese D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

SOAVE, G., 1972, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science* , v. 27, n. 6 (Jun), pp. 1197-1203.

SOLMS, N. V., MICHELSEN, M. L., PASSOS, C.P. et al., 2006, “Investigating Models for Associating Fluids Using Spectroscopy”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n.15 (Jul), pp. 5368-5374.

SONI, M., RAMJUGERNATH, D., RAAL, J.D., 2006, “Vapor-liquid equilibrium for binary systems of diacetyl with methanol and acetone”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 51, n. 6 (Nov), pp. 2083-2087.

STOKES, R. H., 1948, “A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. part XVII-revision of data for all 2 : 1 and 1 :2 electrolytes At 25 ºC, and discussion of results.”, *Transactions of the Faraday Society*, v. 44, n. , pp. 295-307.

STRYJEK, R., VERA, J. H., 1986, “PRSV: An improved Peng - Robinson equation of state for pure compounds and mixtures”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.64, n. 2 (April), pp. 323-333.

TAN, S. P., ADIDHARMA, H., RADOSZ, M., 2004, “Generalized Procedure for Estimating the Fractions of Nonbonded Associating Molecules and Derivatives in Thermodynamic Perturbation Theory”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 1(Nov), pp. 203-208.

TAN, S. P., ADIDHARMA, H., RADOSZ, M., 2004, “Reply to Comments on Generalized Procedure for Estimating the Fractions of Nonbonded Associating Molecules and Derivatives in Thermodynamic Perturbation Theory”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 19 (Aug), pp. 6263-6264.

TAVARES, F. W., 1992, *Modelo Termodinâmico Semi-Empírico Aplicado a equilíbrio Líquido-Vapor e Adsorção de Misturas Gasosas*. Tese D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

TESTER, W. J., MODELL, .M. 1997, *Thermodynamics and Its Applications*. 3. ed. Massachusetts, Prentice Hall PTR.

TOCHIGI, K.; AKIMOT, K.; OCHI, K.; LIU, F.; KAWASE, Y., 1999, “Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Water + 2-Aminoethanol +Dimethyl Sulfoxide and Its Constituent Three Binary Systems” *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 44, pp. 588.

TOCHIGI, K; HIRAGA, M; KOJIMA, K, 1980, “Prediction of Liquid-Liquid Equilibria for Ternary-Systems by the ASOG Method”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 13, n. 2 (Apr), pp. 159-162.

TOPLISS, R. J., DIMITRELIS, D., PRAUSNITZ, J.M., 1988, "Computational aspects of a non-Cubic equation of state for phase-equilibrium calculations. Effect of density-dependent Mixing Rules", *Computers & Chemical Engineering*, V. 12, n. 5 (May), pp. 483-489.

VASILTSOVA, T.V., VEREVKIN, S.P., BICH, E. *et al*., 2005, "Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic liquids. Activity Coefficients of Ethers and Alcohols in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis (Trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using the Transpiration Method", *Journal of Chemical and Engineering,* v. 50, n.1 (Dec), pp. 142-148.

VEYTSMAN, B. A, 1990, "Are Lattice Models Valid for Fluids with Hydrogen Bonds?", *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94,n.23(Nov),pp. 8499-8500.

VOUTSAS, E., PERAKIS, C., PAPPA, G. *et al*., 2007, "An evaluation of the performance of the Cubic-Plus-Association equation of state in mixtures of non-polar, polar and associating compounds: Towards a single model for non-polymeric systems", *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, n. 1-2 (Dec), pp. 343-350.

VOUTSAS, E.; VRACHNOS, A.; VRACHNOS, K., 2004, "Measurement and thermodynamic modeling of the phase equilibrium of aqueous N-methyldiethanolamine solutions", *Fluid Phase Equilibria,*v. 224, n.2 (Oct),pp.193-197.

WAISMAN, E., LEBOWITZ, J.L., 1972 a, "Mean Spherical Model Integral-Equation for Charged Hard Spheres .1. Method of Solution", *Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 6(Mar), pp. 3086-3093.

WAISMAN, E., LEBOWITZ, J.L., 1972 b, "Mean Spherical Model Integral-Equation for Charged Hard Spheres .2. Results", *Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 6 (Mar), pp. 3093-3099.

WEI, D.Q.; BLUM, L, 1988, "Nonprimitive Model of Electrolytes - Analytical Solution of the Mean Spherical Approximation for an Arbitrary Mixture of Sticky Ions and Dipoles", *Journal of Chemical Physics*, v. 89, n. 2 (Jul), pp. 1091-1100.

WEI, Y. S., SADUS, R. J., 2000, "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria", *AIChE Journal*, v. 46, n. 1 (Jan), pp. 169-196.

WERTHEIM, M. S., 1984a, "Fluids with Highly Directional Attractive Forces .1. Statistical Thermodynamics", *Journal of Statistical Physics*, v. 34, n. 1-2 (Apr), pp. 19-34.

WERTHEIM, M. S., 1984b, "Fluids with Highly Directional Attractive Forces .2. Thermodynamic Perturbation-Theory and Integral-Equations", *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1-2 (Apr), pp. 35-47.

WILSON, G.M., 1964, "Vapor-Liquid Equilibrium. New Expression For Excess Free Energy Of Mixing", *Journal of The American Chemical Society*, v. 86, n. 2 (Jan), pp. 127-&.

WOLBACH, J. P., SANDLER, S. I., 1998, "Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Cross-associating Mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 8 (Aug), pp. 2917-2928.

WONG, D. S. H., SANDLER, S.I., 1992, "A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State", *AIChE Journal*, v. 38, n.5 (May), pp. 671-680.

WONG, J., J.M., PRAUSNITZ, 1985, "Comments Concerning a Simple Equation of State of the van der Waals Form", *Chemical Engineering Communications*, v. 37, n. 1-6 (Aug), pp. 41-53.

WU, J., PRAUSNITZ, J.M., 1998, "Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water, and Salt: Na Extended Peng-Robinson Equation of Sate", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 5 (Mar), pp. 1634-1643.

YAKOUMIS, I.V., KONTOGEORGIS, G.M., VOUTSAS, E.C. *et al.*, 1997, "Vapor-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA Equation of State", *Fluid Phase Equilibria*, v. 130, n. 1-2 (Apr), pp. 31-47.

ZABALOY, M. S.; GROS, H.P.; BOTTINI, S.B *et al*., 1994, "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binaries Isobutane-Ethanol, Isobutane-1-Propanol, and Propane-Ethanol", *Journal of Chemical and Engineering Data,* v.39, n. 2 (Apr), p.214-218.

ZUO, Y-X., FÜRST, W., 1997, "Prediction of vapor pressure for nonaqueous electrolyte solutions using an electrolyte equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, v. 138, n. 1-2 (Nov), pp. 87-104.

ANEXO A

Este anexo apresenta a primeira e segunda derivadas da pressão da EdE MTC em relação ao volume e, também, as derivadas do termo de associação da EdE CPA em relação ao volume. Essas derivadas analíticas são importantes para o cálculo das raízes da fase líquida e da fase vapor usando o método de Topliss (TOPLISS *et al.*, 1988). Os próximos parágrafos mostram passo a passo o cômputo da primeira e da segunda derivadas da pressão em relação ao volume. Alguns *softwares* como, por exemplo, *Mathematica* e *Maple* poderiam ser usados para calcular tais derivadas, no entanto, as derivadas obtidas por tais softwares são complexas e de difícil entendimento de programação. Aqui, as derivadas foram obtidas manualmente e comparadas com as obtidas numericamente para verificar a sua veracidade.

A.1- DERIVADAS DA EdE MTC EM RELAÇÃO AO VOLUME

Sabe-se que a EdE MTC é escrita como:

$$Z = \frac{Prv^{*}\tilde{v}}{RT} = \tilde{v}.r\ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1}\right] + \frac{z}{2}.\tilde{v}.r\ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}}\right] + 1 - \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+(q/r)}\sum_{i}\sum_{a} x_i v_i^a Q^a\left(\Gamma^a - 1\right)\Psi(q/r).\frac{1}{\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma^a} \tag{A.1}$$

A partir desta equação, identificam-se os seguintes termos:

$$F = \sum_{i}\sum_{a} x_i v_i^a Q^a\left(\Gamma^a - 1\right)\Psi(q/r) \tag{A.2}$$

$$B = \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+(q/r)} \tag{A.3}$$

Assim, pode-se escrever a Eq. (A.1)da seguinte forma:

$$Z = \frac{Prv^{*}\tilde{v}}{RT} = \tilde{v}.r\ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1}\right] + \frac{z}{2}.\tilde{v}.r\ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}}\right] + \ell - F.B. \tag{A.4}$$

A Eq. (A.4) pode ser dividida nas seguintes partes:

$$Z = Z^{atr} + Z^{rep}. \tag{A.5}$$

Onde:

$$Z^{atr} = -F.B. \tag{A.6}$$

Sabe-se que,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right)_{T,\mathbf{x}} = -rv^{*}\tilde{v}^{2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,\mathbf{x}} \tag{A.7}$$

e

$$\left(\frac{\partial^{2} Z}{\partial \rho^{2}}\right)_{T,\mathbf{x}} = -rv^{*}\tilde{v}^{2}\frac{\partial}{\partial \tilde{v}}\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right)_{T,\mathbf{x}} \tag{A.8}$$

a- Parte Repulsiva,

Então, para a parte repulsiva, tem-se:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial Z^{rep}}{\partial \rho}\right)_{T,\mathbf{x}} &= -r^{2}v^{*}\tilde{v}^{2}\left\{\ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1}\right] + \frac{z}{2}\tilde{v}r\ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}}\right]\right\} \\ &\quad - r^{2}v^{*}\tilde{v}^{2}\left\{-\frac{1}{\tilde{v}-1} + \frac{z}{2}\frac{1-(q/r)}{\left(\tilde{v}-1+(q/r)\right)}\right\}\end{aligned} \tag{A.9}$$

b- Parte Atrativa,

$$\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_{T,\mathbf{x}} = -rv^{*}\tilde{v}^{2}\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \tilde{v}}\right) \tag{A.10}$$

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2}\right)_{T,x} = 2r\left(rv^*\right)^2 \tilde{v}^3 \left\{\ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1}\right] + \frac{z}{2}\ln\left[\frac{\tilde{v}-1+(q/r)}{\tilde{v}}\right]\right\}$$
$$+3r\left(rv^*\right)^2 \tilde{v}^3 \left\{-\frac{1}{\tilde{v}-1} + \left(\frac{z}{2}\right)\frac{1-(q/r)}{\left(\tilde{v}-1+(q/r)\right)}\right\} \tag{A.11}$$
$$+r\left(rv^*\right)^2 \tilde{v}^4 \left\{\frac{1}{(\tilde{v}-1)^2} + \frac{z}{2}\frac{1-(q/r)}{\left(\tilde{v}-1+(q/r)\right)^2}\right\}.$$

Substituindo a Eq.(A.6) na Eq.(A.7), tem-se:

$$\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_{T,\mathbf{x}} = -v^* r\left[\tilde{v}^3 \Psi \sum_i \sum_a \frac{x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)(q/r)\left(2(\tilde{v}-1)\right)}{A^2}\right]$$
$$-v^* r\left[\tilde{v}^3 \Psi \sum_i \sum_a \frac{x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)(q/r)^2 \left(\Gamma^a + 1\right)}{A^2}\right] \tag{A.12}$$
$$+v^* r\left[\tilde{v}^2 \Psi \sum_i \sum_a \frac{x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)(q/r)}{A}\right]$$

Pode-se, então, identificar a partir da Eq. (A.12) os seguintes termos:

$$\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right) = \left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_1 + \left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_2 + \left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_3 \tag{A.13}$$

Onde:

$$\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_1 = -v^* r\left[\tilde{v}^3 \Psi . F . B\right] \tag{A.14}$$

$$\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_2 = -rv^*\left[\tilde{v}^3 \Psi . F_1 . B_1\right] \tag{A.15}$$

$$\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_3 = rv^*\left[\tilde{v}^2 . F_2 . B_2\right] \tag{A.16}$$

Onde:

$$F = \sum_i \sum_a x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)\left(q/r\right).$$

$$F_1 = \sum_i \sum_a x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)\left(q/r\right)^2 \left(\Gamma^a + 1\right).$$

$$F_2 = \sum_i \sum_a x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)\Psi\left(q/r\right).$$

$$B = \frac{2\left(\tilde{v}\text{-}1\right)}{A^2},\ B_1 = \frac{1}{A^2}\ \text{e}\ B_2 = \frac{1}{A}$$

Derivando a Eq. (A.14) em relação a $\tilde{v}$, obtêm-se:

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{v}}\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_1 = -v^* r\left[3\tilde{v}^2 \Psi F B + \tilde{v}^3 \Psi F \frac{\partial B}{\partial \tilde{v}}\right] \tag{A.17}$$

Chegam-se em:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \tilde{v}}\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial \rho}\right)_1 = &-v^* r\left[3\tilde{v}^2 \Psi \sum_i \sum_a \frac{x_i \nu_i^a \left(\Gamma^a - 1\right)\left(q/r\right)\left(2\left(\tilde{v} - 1\right)\right)}{A^2}\right] \\ &- v^* r\left[2\tilde{v}^3 \Psi \sum_i \sum_a \frac{x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)\left(q/r\right)}{A^2}\right] \\ &+ v^* r\left[2\tilde{v}^3 \Psi \sum_i \sum_a \frac{x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)\left(q/r\right)\left(2\left(\tilde{v} - 1\right)\right)^2}{A^3}\right]. \\ &+ v^* r\left[4\tilde{v}^3 \Psi \sum_i \sum_a \frac{x_i \nu_i^a Q^a \left(\Gamma^a - 1\right)\left(q/r\right)^2 \left(\Gamma^a + 1\right)\left(\tilde{v} - 1\right)}{A^3}\right]\end{aligned} \tag{A.18}$$

Realizando o mesmo procedimento, encontram-se:

$$\frac{\partial}{\partial\tilde{v}}\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial\rho}\right)_2 = -rv^*\left[3\tilde{v}^2\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^aQ^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)^2\left(\Gamma^a+1\right)}{A^2}\right]$$
$$+rv^*\left[4\tilde{v}^3\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^aQ^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)^2\left(\Gamma^a+1\right)\left(\tilde{v}-2\right)}{A^3}\right] \quad (A.19)$$
$$+rv^*\left[2\tilde{v}^3\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^aQ^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)^3\left(\Gamma^a+1\right)^2}{A^3}\right]$$

$$\frac{\partial}{\partial\tilde{v}}\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial\rho}\right)_3 = rv^*\left[2\tilde{v}\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^aQ^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)}{A}\right]$$
$$-rv^*\left[\tilde{v}^2\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^aQ^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)\left(2\left(\tilde{v}-1\right)\right)}{A^2}\right] \quad (A.20)$$
$$-rv^*\left[\tilde{v}^2\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^aQ^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)^2\left(\Gamma^a+1\right)}{A^2}\right].$$

Substituindo as Eqs (A.18) a (A.20) na Eq.(A.8), obtém-se:

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 Z^{atr}}{\partial \rho^2}\right)_{T,\mathbf{X}} &= \left(rv^*\right)^2\left[3\tilde{v}^4\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)^2\left(\Gamma^a+1\right)}{A^2}\right] \\
&-\left(rv^*\right)^2\left[8\tilde{v}^5\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^a Q^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)^2\left(\Gamma^a+1\right)\left(\tilde{v}-1\right)}{A^3}\right] \\
&-\left(rv^*\right)^2\left[2\tilde{v}^5\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^a Q^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)^3\left(\Gamma^a+1\right)^2}{A^3}\right] \\
&+\left(rv^*\right)^2\left[3\tilde{v}^4\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^a Q^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)\left(2\left(\tilde{v}-1\right)\right)}{A^2}\right] \\
&+\left(rv^*\right)^2\left[2\tilde{v}^5\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^a Q^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)}{A^2}\right] \\
&-\left(rv^*\right)^2\left[2\tilde{v}^5\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^a Q^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)\left(2\left(\tilde{v}-1\right)\right)^2}{A^3}\right] \\
&-\left(rv^*\right)^2\left[\tilde{v}^3\Psi\sum_i\sum_a\frac{x_i\nu_i^a Q^a\left(\Gamma^a-1\right)\left(q/r\right)}{A}\right]-\tilde{v}v^*r\left(\frac{\partial Z^{atr}}{\partial\rho}\right)
\end{aligned}
\tag{A.21}
$$

A.2- DERIVADAS IMPORTANTES para a EdE CPA

A avaliação das derivadas segundas da energia de Helmholtz de associação da EdE CPA em relação a temperatura, volume e composição envolvem a primeira derivada da fração de sítios não ligados ($\mathbf{X}$) em relação a tais variáveis. Usando a função Q desenvolvida por Michelsen (Capítulo 2), pode-se escrever:

$$
\left(\frac{A^{assoc}}{RT}\right)_{\alpha\alpha} = Q_{\alpha\alpha} - Q_{\alpha\mathbf{X}}Q_{\mathbf{XX}}^{-1}Q_{\mathbf{X}\alpha}. \tag{A.22}
$$

Onde α pode ser a temperatura, volume ou composição, Para α igual ao volume, tem-se:

$$
\left(\frac{A^{assoc}}{RT}\right)_{VV} = Q_{VV} - Q_{V\mathbf{X}}Q_{\mathbf{XX}}^{-1}Q_{\mathbf{X}V}.
$$

Onde:

$$Q_{VV} = -\frac{1}{2V} C_1 \left[\left(1 - V \frac{\partial \ln g}{\partial V} \right) - \left(\frac{\partial \ln g}{\partial V} + V \frac{\partial^2 \ln g}{\partial V^2} \right) \right] \tag{A.23}$$

Onde:

$$C_1 = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left(1 - X^{A_i} \right)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j}. \tag{A.24}$$

Mas sabemos que:

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta}. \tag{A.25}$$

Onde, $\eta = b\rho/4$,

$$\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial V} = \Delta^{A_i B_j} \frac{\partial \ln g(\rho)}{\partial V}. \tag{A.26}$$

Substituindo a Eq.(A.25) em $\ln g(\rho)$, temos:

$$\ln g(\rho) = \ln 1 - \ln(1 - 1.9\eta). \tag{A.27}$$

Derivando esta equação em relação a V, obtém:

$$\frac{\partial \ln g(\rho)}{\partial V} = \frac{1.9\eta}{1 - 1.9\eta} \frac{\partial \eta}{\partial V}. \tag{A.28}$$

Mas sabe-se que,

$$\frac{\partial \eta}{\partial V} = -\frac{1}{4}\frac{b}{V^2}$$

Portanto, ficamos:

$$\frac{\partial \ln g(\rho)}{\partial V} = -\frac{1.9\eta}{1-1.9\eta}\frac{1}{V}. \tag{A.29}$$

Agora, temos que determinar, $\partial^2 \ln g(\rho)/\partial V^2$, a partir da Eq.(A.29), identificam-se nessa equação, os seguintes termos:

$$a_1 = \frac{1}{V}. \tag{A.30}$$

$$a_2 = -\frac{1.9\eta}{1-1.9\eta}. \tag{A.31}$$

A derivada de a_1 e a_2 são, respectivamente:

$$\frac{\partial a_1}{\partial V} = -\frac{1}{V^2}. \tag{A.32}$$

$$\frac{\partial a_2}{\partial V} = \frac{-1.9\frac{\partial \eta}{\partial V}}{(1-1.9\eta)^2}. \tag{A.33}$$

A derivada de $a_2(V)$ em relação a V é dada por:

$$\frac{\partial a_2}{\partial V} = \frac{-1.9\frac{\partial \eta}{\partial V}}{(1-1.9\eta)^2} \tag{A.34}$$

Substituindo a derivada de η em relação a V nesta equação, obtém:

$$\frac{\partial a_2}{\partial V} = \frac{1.9\eta}{V\left(1-1.9\eta\right)^2}. \tag{A.35}$$

Então, chega-se:

$$\frac{\partial^2 \ln g}{\partial V^2} = \frac{1.9\eta}{V^2\left(1-1.9\eta\right)^2}\left(2-1.9\eta\right). \tag{A.36}$$

Sabe-se que, no ponto estacionário, $\partial Q / \partial X^{A_i} = 0$, então:

$$\left(\frac{A^{assoc}}{RT}\right)_V = Q_V$$

$$Q_{VX} = \frac{1}{2V}\left(1 - V\frac{\partial \ln g}{\partial V}\right)n_i. \tag{A.37}$$

Além disso, pode-se identificar que,

$$\frac{\partial X}{\partial V} = -Q_{XX}^{-1}Q_{XV}. \tag{A.38}$$

Os elementos matriz de segunda derivada de **Q** (Q_{XX}) é:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial X^{A_i}\partial X^{B_j}} = -n_i\frac{1}{\left(X^{A_i}\right)^2}\frac{\partial X^{A_i}}{\partial X^{B_j}} - \frac{1}{V}n_i n_j \Delta^{A_iB_j}. \tag{A.39}$$

Com,

$$\frac{\partial X^{A_i}}{\partial X^{B_j}} = \delta_{AB}\delta_{ij}. \tag{A.40}$$

Os elementos de Q_{xV} são calculados por:

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial Q}{\partial X^{A_i}}\right) = \frac{n_i \sum_j n_j X^{Bj} \Delta^{A_i B_j}}{V^2} - \frac{1}{V} n_i \sum_j n_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}. \qquad (A.41)$$

ANEXO B

Aqui, aborda-se a extensão da EdE MTC para volumes de células variáveis , ou seja, aborda o coeficiente de fugacidade da espécie α quando há necessidade de variar o volume de célula, Isto será importante principalmente quando a densidade da fase líquida é levada em consideração durante a estimação de parâmetros. O potencial químico de uma espécie α é calculado como:

$$\mu_\alpha = \left(\frac{\partial A}{\partial N_\alpha}\right)_{T,V,N_{\beta\neq\alpha}} = -kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_\alpha}\right)_{T,V,N_{\beta\neq\alpha}} \tag{B.1}$$

Em termos de número de moles,

$$\frac{\mu_\alpha}{RT} = \left(\frac{\partial n\left(a/RT\right)}{\partial n_\alpha}\right)_{T,V,n_{\beta\neq\alpha}} \tag{B.2}$$

A EdE MTC é constituída por uma parte atérmica e outra residual, A parte atérmica e a residual são deduzidas separadamente. Essas deduções são mostradas a seguir. Sabe-se que a energia de Helmholtz é dada por:

$$\begin{aligned}\frac{a}{RT} = &-\sum_{i=1}^{nc}\frac{N_i}{N}\ln\left(f_i\left(T\right)\right)+\sum_{i=1}^{nc}\frac{\ln N_i!}{N}+\frac{\ln\left(M-rN\right)!}{N}+\left(\frac{Z_C}{2}-1\right)\frac{\ln M!}{N}\\ &-\sum_{i=1}^{nc}\frac{\ell_i N_i \ln M}{N}-\frac{Z_C}{2}\left[\frac{\ln\left(M-rN+qN\right)!}{N}\right]\\ &+\Psi\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng}X_i v_i^a Q^a \ln\left(\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+\left(q/r\right)\Gamma^a}\right).\end{aligned} \tag{B.3}$$

A partir desta equação pode-se identificar a contribuição térmica e residual,

$$\begin{aligned}\frac{a^{at}}{RT} = &-\sum_{i=1}^{nc}\frac{N_i}{N}\ln\left(f_i\left(T\right)\right)+\sum_{i=1}^{nc}\frac{\ln N_i!}{N}+\frac{\ln\left(M-rN\right)!}{N}+\left(\frac{Z_C}{2}-1\right)\frac{\ln M!}{N}\\ &-\sum_{i=1}^{nc}\frac{\ell_i N_i \ln M}{N}-\frac{Z_C}{2}\left[\frac{\ln\left(M-rN+qN\right)!}{N}\right].\end{aligned} \tag{B.4}$$

$$\frac{a^{res}}{RT} = \Psi \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_i \nu_i^a Q^a \ln\left(\frac{\tilde{v} - 1 + q/r}{\tilde{v} - 1 + (q/r)\Gamma^a} \right). \tag{B.5}$$

1-Parte Atérmica

$$\mu_\alpha^{at} = \left(\frac{\partial A^{at}}{\partial N_\alpha} \right)_{T,V,N_\beta} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q^{at}}{\partial N_\alpha} \right)_{T,V,N}. \tag{B.6}$$

Com isso, a contribuição da parte atérmica para potencial química do componente α é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_\alpha^{at}}{RT} = & -\ln f_\alpha(T) + \ln\left[\frac{x_\alpha / r}{\tilde{v} - 1 + q/r} \right] - r_\alpha \ln\left[\frac{\tilde{v} - 1}{\tilde{v} - 1 + q/r} \right] - \ell_\alpha \ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v} - 1 + q/r} \right] \\ & - \left(\frac{\partial M}{\partial N_\alpha} \right)_{T,V,N_{\alpha \neq \beta}} \left\{ \ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v} - 1} \right] + \frac{Z}{2} \ln\left[\frac{\tilde{v} - 1 + q/r}{\tilde{v}} \right] + \frac{\ell}{\tilde{v} r} \right\}. \end{aligned} \tag{B.7}$$

2-Parte Residual

A contribuição da parte residual para o potencial químico do componente α é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{res}}{RT} = & \Psi \sum_{a=1}^{ng} \nu_\alpha^a Q^a \ln\left[\frac{\tilde{v} - 1 + q/r}{\tilde{v} - 1 + (q/r)\Gamma^a} \right] + \frac{\Psi (q/r)(q_\alpha - r_\alpha)}{(\tilde{v} - 1 + (q/r))} \\ & \left(\frac{\partial M}{\partial n_\alpha} \right)_{T,V,n_{\alpha \neq \beta}} \Psi (q/r)^2 \left[\frac{(\Gamma^a - 1)}{(\tilde{v} - 1 + (q/r))(\tilde{v} - 1 + (q/r)\Gamma^a)} \right] \\ & - \frac{\Psi}{r} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} \frac{x_i \nu_i^a Q^a \left[\sum_{m=1}^{ng} \nu_\alpha^m \gamma^{ma} Q^a - r_\alpha \right]}{(\tilde{v} - 1 + (q/r)\Gamma^a)}. \end{aligned} \tag{B.8}$$

O potencial químico total da espécie α é dado por:

$$\frac{\mu_\alpha}{RT} = \frac{\mu_\alpha^{at}}{RT} + \frac{\mu_\alpha^{res}}{RT}. \tag{B.9}$$

Assim, substituindo a Eqs.(B.7) e (B.8) na Eq.(B.9), chega-se em:

$$\begin{aligned}\frac{\mu_\alpha}{RT} = & -r_\alpha \ln\left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+q/r}\right] - \ln f_\alpha(T) + \ln\left[\frac{x_\alpha/r}{\tilde{v}-1+q/r}\right] - \ell_\alpha \ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+q/r}\right] \\ & - \frac{P\tilde{v}v^*\delta_\alpha}{RT} + \frac{\Psi(q/r)(q_\alpha - r_\alpha)}{(\tilde{v}-1+q/r)} + \Psi\sum_{a=1}^{ng} \nu_\alpha^a Q^a \ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma^a}\right] \\ & - \left(\frac{\Psi}{r}\right)\frac{\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} x_i \nu_i^a Q^a \left[\sum_{m=1}^{ng} \nu_\alpha^m \gamma^{ma} Q^a - r_\alpha\right]}{\left(\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma^a\right)}.\end{aligned} \tag{B.10}$$

Onde:

$$\tilde{v} = \frac{V}{rv^*}.$$

No limite de gás ideal, tem-se:

$P \to 0$, $\tilde{v} \to \infty$, Então, os termos da Eq.(B.10) ficam:

$$\lim_{\tilde{v}\to\infty} \ln\left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+(q/r)}\right] \to 0.0$$

$$\lim_{\tilde{v}\to\infty} \ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+(q/r)\Gamma^a}\right] \to 0.0$$

$$\lim_{\tilde{v}\to\infty} \frac{\Psi(q/r)(q_\alpha - r_\alpha)}{\left(\tilde{v}-1+(q/r)\right)} \to 0.0$$

Além disso, sabe-se que o potencial químico do componente i na mistura de gás ideal é definido como:

$$\mu_\alpha = \lambda_\alpha(T) + RT \ln \hat{f}_\alpha \tag{B.11}$$

Onde:

$\lambda_\alpha(T) = \mu_\alpha^{ig}(T, puro)$ a P = 1 bar ou 1 atm,

Na aproximação de gás ideal ($P \to P^* \approx 0$), tem-se:

$$\lim_{P \to P^*} \frac{\hat{f}_\alpha}{y_\alpha P} = 1. \tag{B.12}$$

Assim, o cálculo do potencial químico de referência pode ser obtido da seguinte forma:

$$\frac{\mu_\alpha^{gi}}{RT} = \lim_{P \to 0} \left[\frac{\mu_\alpha}{RT} - \ln\left(X_\alpha P\right) \right]. \tag{B.13}$$

Substituindo a Eq.(B.10) na Eq.(B.13), têm-se:

$$\frac{\mu_\alpha^{gi}}{RT} = -\ln f_\alpha(T) + \ln\left[\frac{x_\alpha / r}{\tilde{v} - 1 + q/r} \right] - \ln P - \frac{P\tilde{v}v^*\delta_\alpha}{RT}. \tag{B.14}$$

Usando a relação de gás ideal

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{RT}{\tilde{v}rv^*}$$

Assim, a Eq.(B.14) fica:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_\alpha^{gi}}{RT} &= -\ln f_\alpha(T) + \ln\left[\frac{\tilde{v}}{\frac{RT}{v^*}\left(\tilde{v} - 1 + q/r\right)} \right] - \frac{\tilde{v}v^*\delta_\alpha}{\tilde{v}v^* r} \\ &= -\ln f_\alpha(T) - \ln\frac{RT}{v^*} - \frac{\delta_\alpha}{r}. \end{aligned} \tag{B.15}$$

O coeficiente de fugacidade da espécie fica:

$$\ln \phi_\alpha = \frac{\mu_\alpha}{RT} - \left\{ \frac{\mu_\alpha^{gi}}{RT} + \ln\left(x_\alpha P\right) \right\}. \tag{B.16}$$

Substituindo a Eqs.(B.10) e (B.15) na Eq.(B.16), obtém-se:

$$\begin{aligned}
\ln \phi_\alpha = & -r_\alpha \ln\left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+q/r}\right] - \ln f_\alpha\left(T\right) + \ln\left[\frac{x_\alpha/r}{\tilde{v}-1+q/r}\right] - \ell_\alpha \ln\left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+q/r}\right] \\
& - \frac{P\tilde{v}v^*\delta_\alpha}{RT} + \frac{\Psi\left(q/r\right)\left(q_\alpha - r_\alpha\right)}{\left(\tilde{v}-1+q/r\right)} + \Psi\sum_{a=1}^{ng} \nu_\alpha^a Q^a \ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+\left(q/r\right)\Gamma^a}\right] \\
& - \left(\frac{\Psi}{r}\right)\frac{\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} x_i \nu_i^a Q^a \left[\sum_{m=1}^{ng} \nu_\alpha^m \gamma^{ma} Q^a - r_\alpha\right]}{\left(\tilde{v}-1+\left(q/r\right)\Gamma^a\right)} + \ln f_\alpha\left(T\right) + \ln\left(\frac{RT}{v^*}\right) \\
& + \frac{\delta_\alpha}{r} - \ln\left(x_\alpha P\right).
\end{aligned} \tag{B.17}$$

Fazendo algumas manipulações, define-se o fator de compressibilidade como:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{P\tilde{v}rv^*}{RT}$$

Rearranjando a expressão acima,

$$P = \frac{ZRT}{\tilde{v}rv^*}$$

Na Eq.(B.17), identifica-se o seguinte termo:

$$\ln\frac{RT}{v^*} - \ln\left(\frac{ZRT}{\tilde{v}rv^*}\right) - \ln x_\alpha = \ln\left(\frac{\tilde{v}r}{X_\alpha}\right) - \ln Z.$$

E usando,

$$\frac{P\tilde{v}v^*}{RT} = \frac{Z}{r}.$$

Chega-se facilmente ao coeficiente de fugacidade da espécie α com volumes de células variáveis:

$$\begin{aligned}\ln\hat{\phi}_\alpha = &-r_\alpha \ln\left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+q/r}\right] + \left(1-\ell_\alpha\right)\ln\left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+q/r}\right] - \delta_\alpha\left(\frac{Z}{r}-\frac{1}{r}\right) \\ &+ \frac{\Psi\left(q/r\right)\left(q_\alpha - r_\alpha\right)}{\left(\tilde{v}-1+q/r\right)} + \Psi\sum_{a=1}^{ng}\nu_\alpha^a Q^a \ln\left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+\left(q/r\right)\Gamma^a}\right] \\ &- \left(\frac{\Psi}{r}\right)\frac{\sum_{i=1}^{nc}\sum_{a=1}^{ng} x_i \nu_i^a Q^a\left[\sum_{m=1}^{ng}\nu_\alpha^m \gamma^{ma} Q^a - r_\alpha\right]}{\left(\tilde{v}-1+\left(q/r\right)\Gamma^a\right)} - \ln Z.\end{aligned} \tag{B.18}$$

ANEXO C

Aqui, mostram-se a primeira e segunda derivadas da contribuição de Born e da contribuição MSA em relação ao volume. Esses termos fazem parte da EdE MTC estendida para soluções de eletrólitos. Mas não limitada a essa EdE, podendo ser incorporada em qualquer EdE. Sabe-se que essa EdE é escrita como:

$$\frac{P}{RT} = \frac{P^{MTC}}{RT} + \frac{P^{Born}}{RT} + \frac{P^{MSA}}{RT}. \tag{C.1}$$

A primeira e a segunda derivadas em relação ao volume do primeiro termo do lado direito estão reportadas no Anexo A. Assim, será necessário apenas tratar dos termos P^{Born}/RT e P^{MSA}/RT,

Sabe-se que a pressão devido ao termo de Born é:

$$\frac{P^{Born}}{RT} = \frac{\alpha^2}{4\pi D}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} \sum_{i=ions} \frac{n_i z_i^2}{\sigma_i}. \tag{C.2}$$

Onde: $\alpha^2 = \dfrac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 DRT}$ e a pressão devido ao termo MSA é:

$$\frac{P^{MSA}}{RT} = \frac{2RT}{3\pi N_a}\left[3\Gamma^2 V\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} \left\{2\Gamma\sigma_{mix} + 1\right\} + \Gamma^3\left\{1 + \frac{3}{2}\sigma_{mix}\Gamma\right\}\right]. \tag{C.3}$$

A primeira derivada de $\dfrac{P^{Born}}{RT}$ em relação ao volume é dado por:

$$\left(\frac{\partial P^{Born}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} = C_1 . \frac{\alpha^2}{D^2}\left[-2\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)^2_{T,\mathbf{n}} + D\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)_{T,\mathbf{n}}\right]. \tag{C.4}$$

Onde $C_1 = \dfrac{RT}{4\pi}\sum_{ions}\dfrac{n_i z_i^2}{\sigma_i}$,

Já a segunda derivada é dada pela seguinte expressão:

$$\left(\frac{\partial^2 P^{Born}}{\partial V^2}\right)_{T,\mathbf{n}} = C_1\left[\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{\alpha^2}{D^2}\right].\tilde{A} + \frac{\alpha^2}{D^2}\frac{\partial \tilde{A}}{\partial V}\right]. \tag{C.5}$$

Onde:

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{\alpha^2}{D^2}\right] = \frac{-3\alpha^2}{D^3}\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)$$

$$\tilde{A} = \left[-2\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)^2 + D\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)\right]. \tag{C.6}$$

A derivada da Eq. (C.6) em relação ao volume é:

$$\left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial V}\right) = -3\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right) + D\left(\frac{\partial^3 D}{\partial V^3}\right). \tag{C.7}$$

A derivada primeira em relação ao volume do termo $\frac{P^{MSA}}{RT}$ é:

$$\left(\frac{\partial P^{MSA}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} = \frac{2RT}{3\pi Na}\left\{3\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right) + \left(\frac{\partial w}{\partial V}\right)\right\}. \tag{C.8}$$

Onde:

$$u = \Gamma^2 V\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\left(2\Gamma\sigma_{mix} + 1\right). \tag{C.9}$$

$$w = \Gamma^3\left(1 + \frac{3}{2}\sigma_{mix}\Gamma\right). \tag{C.10}$$

As expressões $\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)$ e $\left(\frac{\partial w}{\partial V}\right)$ tem as seguintes formas:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right) = 2\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)^2 V\Gamma\left(3\sigma_{mix}\Gamma + 1\right) + \left(2\Gamma\sigma + 1\right)\Gamma^2\left[V\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2}\right) + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\right]. \quad \text{(C.11)}$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial V}\right) = 3\Gamma^2\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\left\{1 + 2\sigma_{mix}\Gamma\right\}. \quad \text{(C.12)}$$

A derivada segunda do termo MSA em relação ao volume

$$\left(\frac{\partial^2 P^{MSA}}{\partial V^2}\right)_{T,\mathbf{n}} = \frac{2RT}{3\pi Na}\left\{3\left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 w}{\partial V^2}\right)\right\}. \quad \text{(C.13)}$$

Podemos definir:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right) = \left(\frac{\partial u_1}{\partial V}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial V}\right). \quad \text{(C.14)}$$

Com,

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial V}\right) = 2\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\left(3\sigma_{mix}\Gamma + 1\right)\Gamma\left\{2V\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2}\right) + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\right\} + 2V\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)^3\left\{6\sigma_{mix}\Gamma + 1\right\}. \text{(C.15)}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial u_2}{\partial V}\right) = {} & 2\sigma_{mix}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\Gamma^2\left\{V\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2}\right) + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\right\} + \left(2\Gamma\sigma_{mix} + 1\right)2\Gamma\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\left\{V\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2}\right) + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)\right\} \\ & + \left(2\Gamma\sigma_{mix} + 1\right)\Gamma^2\left\{2\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2}\right) + V\left(\frac{\partial^3 \Gamma}{\partial V^3}\right) + \right\}.\end{aligned} \quad \text{(C.16)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 w}{\partial V^2}\right) = 6\Gamma\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)^2\left\{3\sigma_{mix}\Gamma + 1\right\} + 3\Gamma^2\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2}\right)\left\{2\sigma_{mix}\Gamma + 1\right\}. \quad \text{(C.17)}$$

As derivadas do parâmetro, Γ, em relação ao volume são mostradas abaixo:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} = \frac{1}{4\sigma_{mix}} u_0^{-1/2} . \frac{\partial u_0}{\partial V}. \tag{C.18}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial V^2}\right)_{T,\mathbf{n}} = -\frac{1}{8\sigma_{mix}} u_0^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{\partial u_0}{\partial V}\right)^2 + \frac{1}{4\sigma_{mix}} u_0^{-1/2} \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial V^2}\right). \tag{C.19}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^3 \Gamma}{\partial V^3}\right)_{T,\mathbf{n}} &= \frac{3}{16\sigma_{mix}} u_0^{-5/2} \left(\frac{\partial u_0}{\partial V}\right)^3 - \frac{3}{8\sigma_{mix}} u_0^{-3/2} \left(\frac{\partial u_0}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial V^2}\right) \\ &+ \frac{1}{4\sigma_{mix}} u_0^{-1/2} \left(\frac{\partial^3 u_0}{\partial V^3}\right).\end{aligned} \tag{C.20}$$

Onde: $u_0 = 1 + 2\sigma_{mix}\kappa$.

$$\left(\frac{\partial u_0}{\partial V}\right) = 2\sigma_{mix} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial V}\right). \tag{C.21}$$

$$\left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial V^2}\right) = 2\sigma_{mix} \left(\frac{\partial^2 \kappa}{\partial V^2}\right). \tag{C.22}$$

$$\left(\frac{\partial^3 u_0}{\partial V^3}\right) = 2\sigma_{mix} \left(\frac{\partial^3 \kappa}{\partial V^3}\right). \tag{C.23}$$

Mas sabe-se que:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 DRT} \sum_{ions} n_i z_i^2\right)^{1/2}. \tag{C.24}$$

Pode-se definir, $B = \frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 DVRT} \sum_{ions} n_i z_i^2$ e $\kappa = (B)^{1/2}$, pode-se encontrar:

$$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial V}\right) = \frac{1}{2} B^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial B}{\partial V}. \tag{C.25}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \kappa}{\partial V^2}\right) = -\frac{1}{4} B^{-3/2} \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)^2 + \frac{1}{2} B^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial V^2}\right). \tag{C.26}$$

$$\left(\frac{\partial^3 \kappa}{\partial V^3}\right) = \frac{3}{8} B^{-5/2} \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)^3 - \frac{3}{4} B^{-3/2} \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial^2 B}{\partial V^2}\right) + \frac{1}{2} B^{-1/2} \left(\frac{\partial^3 B}{\partial V^3}\right). \tag{C.27}$$

As derivadas de B em relação ao volume são:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial V}\right) = -\frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 RT} \left[\frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)}{D^2 V} + \frac{1}{DV^2} \right] \sum_{ions} n_i z_i^2. \tag{C.28}$$

$$\left(\frac{\partial^2 B}{\partial V^2}\right) = -\frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 RT} \left[\frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)}{D^2 V} \right\} + \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1}{DV^2} \right\} \right] \sum_{ions} n_i z_i^2. \tag{C.29}$$

$$\left(\frac{\partial^3 B}{\partial V^3}\right) = -\frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 RT} \left[\frac{\partial^2}{\partial V^2} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)}{D^2 V} \right\} + \frac{\partial^2}{\partial V^2} \left\{ \frac{1}{DV^2} \right\} \right] \sum_{i} n_i z_i^2. \tag{C.30}$$

Onde:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)}{D^2 V} \right] = \frac{\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)}{\left(D^2 V\right)} - \frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\left[2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right) + D^2 \right]}{\left(D^2 V\right)^2}. \tag{C.31}$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{DV^2}\right]=-\frac{V\left[\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)V+2D\right]}{\left(DV^2\right)^2}. \tag{C.32}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial V^2}\left[\frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)}{D^2V}\right]=\frac{\partial}{\partial V}\left\{\frac{\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)}{\left(D^2V\right)}\right\}-\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\left[2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right]}{\left(D^2V\right)^2}\right]. \tag{C.33}$$

Onde:

$$\frac{\partial}{\partial V}\left\{\frac{\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)}{\left(D^2V\right)}\right\}=\frac{\left(D^2V\right)\left(\frac{\partial^3 D}{\partial V^3}\right)-\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)\left(2VD\frac{\partial D}{\partial V}+D^2\right)}{\left(D^2V\right)^2}. \tag{C.34}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\left\{2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right\}}{\left(D^2V\right)^2}\right]=&\frac{\left(D^2V\right)^2\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\left(2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right)\right]}{\left(D^2V\right)^4}\\&-\frac{\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\left\{2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right\}2\left(D^2V\right)\left\{2D\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)V+D^2\right\}}{\left(D^2V\right)^4}.\end{aligned} \tag{C.35}$$

Onde:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\left(2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right)\right]=&\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)\left\{2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right\}\\&+\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)\frac{\partial}{\partial V}\left\{2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right\}.\end{aligned} \tag{C.36}$$

Com

$$\frac{\partial}{\partial V}\left\{2DV\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+D^2\right\}=2V\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)^2+4D\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)+2DV\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right). \qquad \text{(C.37)}$$

As derivadas da constante dielétrica em relação ao volume são:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}}=\frac{3}{2}\frac{\xi_3''}{\left(1+\xi_3''/2\right)^2}\frac{D_s-1}{V}. \qquad \text{(C.38)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)_{T,\mathbf{n}}=\frac{3}{2}\frac{\left(D_s-1\right)}{V^2}\left[\frac{\xi_3''^2}{\left(1+\xi_3''/2\right)^3}-\frac{2\xi_3''}{\left(1+\xi_3''/2\right)^2}\right]. \qquad \text{(C.39)}$$

$$\left(\frac{\partial^3 D}{\partial V^3}\right)_{T,\mathbf{n}}=\frac{9\left(D_s-1\right)}{V^3}\frac{\xi_3''}{\left(1+\xi_3''/2\right)^2}\left[1-\frac{\xi_3''}{\left(1+\xi_3''/2\right)}+\frac{1}{4}\frac{\xi_3''^2}{\left(1+\xi_3''/2\right)^2}\right]. \qquad \text{(C.40)}$$