



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MAXWELL RISSELI LAURENTINO DA SILVA**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE FASES E  
VOLUMÉTRICO DA MISTURA TERNÁRIA COMPOSTA POR N-HEXADECANO,  
N-BUTIL CICLOHEXANO E DIÓXIDO DE CARBONO**

**FORTALEZA-CE**

**2022**

MAXWELL RISSELI LAURENTINO DA SILVA

ESTUDO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE FASES E VOLUMÉTRICO DA  
MISTURA TERNÁRIA COMPOSTA POR N-HEXADECANO, N-BUTIL CICLOHEXANO  
E DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.  
Coorientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

FORTALEZA-CE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S581e Silva, Maxwell Risseli Laurentino.  
Estudo experimental do comportamento de fases e volumétrico da mistura ternária composta por n-Hexadecano, n-Butil Ciclohexano e Dióxido de carbono / Maxwell Risseli Laurentino Silva. – 2022.  
80 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa.  
Coorientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
1. Engenharia Química. 2. Equilíbrio de fases. 3. Densidade . 4. Equações de estado. I. Título.  
CDD 660
-

MAXWELL RISSELI LAURENTINO DA SILVA

ESTUDO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE FASES E DA MISTURA  
TERNÁRIA COMPOSTA POR N-HEXADECANO, N-BUTIL CICLOHEXANO E  
DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr. Osvaldo Chiavone Filho  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

---

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista  
Universidade Estadual do Ceará (UFLA)

A minha amada família.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado o dom da vida e a capacidade para realização deste trabalho.

A minha família: Martins, Maria Antonia, Micarla e Mirelly por sempre acreditarem em mim. Sem vocês eu nada seria.

Aos responsáveis pela minha orientação: Profs. Drs. Filipe Xavier Feitosa e Hosiberto Batista de Sant'Ana por terem me ajudado como puderam para realização deste trabalho.

Ao meu amigo e sempre professor Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo pela ajuda com as minhas dúvidas sobre Termodinâmica/programação sempre que possível.

Ao Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista por mesmo que em horários improvisados, sanar algumas das minhas dúvidas sobre equações de estado.

Aos meus amigos do GPTA Alanderson, Lucas, Peterson, Hugo e Raissa. Obrigado por todos os momentos.

Agradeço a todos que direta e indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. Meu muito obrigado!

*“Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam”*

*Salmos 23:4*

## RESUMO

O presente trabalho reporta o estudo dos comportamentos de fases e volumétrico do sistema ternário composto por n-hexadecano, n-butil ciclohexano e dióxido de carbono em pressões até  $P=13,30$  MPa (para o equilíbrio líquido-vapor) e  $P=100,00$  MPa (para análises volumétricas) em temperaturas de até  $T=403,15$  K. As medidas do equilíbrio líquido-vapor foram realizadas utilizando uma célula de volume variável para determinação dos pontos de bolha. Três proporções distintas foram estudadas: i) rica em n-hexadecano; ii) equimolar e iii) rica em n-butil ciclohexano, cobrindo um intervalo de fração molar de dióxido de carbono correspondente a  $0,15 - 0,57$ ,  $0,15 - 0,61$  e  $0,15 - 0,56$ , respectivamente. Duas equações de estados distintas foram empregadas na predição dos pontos de bolha: Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK) e suas formas preditivas (PSRK – preditiva Soave-Redlich-Kwong e VTPR – Peng-Robinson com translação de volume). Os melhores resultados foram obtidos por SRK utilizando um parâmetro de interação binária ajustado, com um desvio médio relativo absoluto (AARD) de 16,15% para todas as proporções estudadas. Medidas de densidade da fase líquida foram realizadas por intermédio de um densímetro de tubo vibrante em U, para frações molares dióxido de carbono de  $0,0 - 0,62$ ;  $0,0 - 0,59$  e  $0,0 - 0,60$  para as proporções, respectivamente, rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butil ciclohexano. Os dados experimentais foram correlacionados através da Equação de Tamman-Tait e a capacidade das quatro equações de estado (SRK, PSRK, PR e VTPR) foram testadas para predição da fase líquida. Observou-se que dentre as equações cúbicas de estado, PR e VTPR apresentaram os melhores AARDs que foram, respectivamente 7,69 e 10,78 %.

**Palavras-chave:** Engenharia Química, Equilíbrio de fases, Densidade, Equações de estado.

## ABSTRACT

This work reports n-hexadecane, n-butyl cyclohexane and carbon dioxide phase and volumetric behavior at pressure up to  $P = 13.30$  MPa (for vapor-liquid equilibria - VLE) and  $P = 100.00$  MPa (for volumetric analysis) and for temperature up to  $T = 403.15$  K. VLE measurements were carried out using a variable volume cell to bubble pressure determination. Three different proportions were studied: i) n-hexadecane-rich; ii) equimolar; and, iii) n-butyl cyclohexane-rich, covering a molar fraction range of 0.15 – 0.57, 0.15 – 0.61, and 0.15 – 0.56, respectively. Two different equation of state were tested predicting the experimental bubble pressure: Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK) and their predictive forms (PSRK - predictive Soave-Redlich-Kwong and VTPR - volume translated Peng-Robinson). Best results were obtained for SRK equation of state for the regressed binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ), with a total average absolute relative deviation (AARD) of 16.15% of for all studied proportions. Density measurements were obtained by intermediate of a U-tube vibrating densimeter, for a gas mole fraction of 0.0, 0.40 and 0.62; 0.0, 0.46 and 0.59; and, 0.0, 0.45 and 0.60 for: i) n-hexadecane-rich; ii) equimolar; and, iii) n-butyl cyclohexane-rich, respectively. These data were correlated by using Tamman-Tait equation and the capacity of the four equations of state (SRK, PSRK, PR and VTPR) were tested for the prediction of saturated liquid densities. Were observed that PR and VTPR presented the bests AARD, respectively, 7.69 e 10.78 %.

**Keywords:** Chemical engineering; Phase Equilibria; Density; Equations of State.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matrizes energéticas do mundo (a) e brasileira (b).....	15
Figura 2 - Diagramas ideais de um sistema binário composto por acetonitrila (1) e nitrometano (2). .....	20
Figura 3 - Classificação dos métodos experimentais para o estudo do equilíbrio de fases .....	23
Figura 4 - Perfil da pressão à medida que se varia o volume da célula de equilíbrio juntamente com os estados alcançados pela amostra no interior; b) Representação gráfica da determinação do ponto de bolha em um gráfico pressão vs composição. ....	23
Figura 5 - Representação esquemática do densímetro em "U" de tubo vibrante. ....	35
Figura 6 - Distribuição ternária das composições objetivo .....	37
Figura 7 - Representação esquemática do aparato para medição dos pontos de bolha. <b>A.</b> Célula de Equilíbrio; <b>B.</b> Indicador de temperatura; <b>C.</b> Manômetro; <b>D.</b> Janela Frontal; <b>E.</b> Janela Lateral; <b>F.</b> Bomba seringa.....	38
Figura 8 - Procedimento para checagem de vazamento na célula de equilíbrio.....	40
Figura 9 - Algoritmo para obtenção de pontos de bolha utilizando a abordagem simétrica. ...	41
Figura 10 - Predição do sistema modelo dióxido de carbono (1) e n-hexano utilizando as EDEC's de PR e SRK com e sem $k_{ij}$ .....	44
Figura 11 – Predições para o sistema modelo (a): benzeno e n-hexano (2) e (b): n-propano (1) e benzeno (2) com as equações VTPR e PSRK, respectivamente.....	45
Figura 12 - Diagrama esquemático do aparato para medidas de densidade.....	46
Figura 13 - Frações molar cobertas para medidas do equilíbrio líquido-vapor.....	48
Figura 14 – Perfil dos valores experimentais dos pontos de bolha obtidos no trabalho para todas as composições de dióxido de carbono investigadas.....	49
Figura 15 – Perfil das pressões de bolha nas composições de dióxido de carbono no sistema ternário estudado.....	50
Figura 16 - Comparação entre o comportamento das equações de estado de PSRK (linha contínua) e VTPR (linha tracejada). As cores preto e laranja representa, respectivamente, composições próximas a 60 % de dióxido de carbono para as misturas ternárias com proporções rica em n-hexadecano e equimolar. ....	54
Figura 17 – Perfil das predições das curvas de bolha realizadas pelas EDECs de SRK e PR. ....	56
Figura 18 – Densidade experimental correspondentes aos binários.....	58
Figura 19 - Distribuição dos dados de densidade para as proporções: rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butyl ciclohexano .....	59

Figura 20 – Cruzamento de densidades para as proporções: rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butil ciclohexano. ....	61
Figura 21 – Comparativo dos AARDs obtidos pelos modelos para cada composição para as proporções estudadas. ....	63
Figura 22 - Desvios relativos obtidos pelas equações, em sequência: Tamman-Tait, SRK, PSRK, PR e VTPR. ....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações dos reagentes utilizados no presente estudo. (a) Dados a 25°C e 1 bar; (b) Dados a, aproximadamente, 18°C e 50 bar. ....	37
Tabela 2 - Parâmetro kij regredido para as EDECs de PR e SRK.....	52
Tabela 3 - Valores corrigidos dos subgrupos do método UNIFAC para utilização no modelo PSRK. ....	52
Tabela 4 - Resultados estatísticos obtidos pelas EDECs avaliadas. ....	55
Tabela 5 - Parâmetros otimizados para equação de Tamman-Tait.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IEA	International Energy Agency
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EDEC	Equação de Estado Cúbica
SRK	Soave-Redlich-Kwong
PSRK	Predictive-Soave-Redlich-Kwong
PR	Peng-Robinson
VTPR	Volum Translated Peng-Robinson

## SUMÁRIO

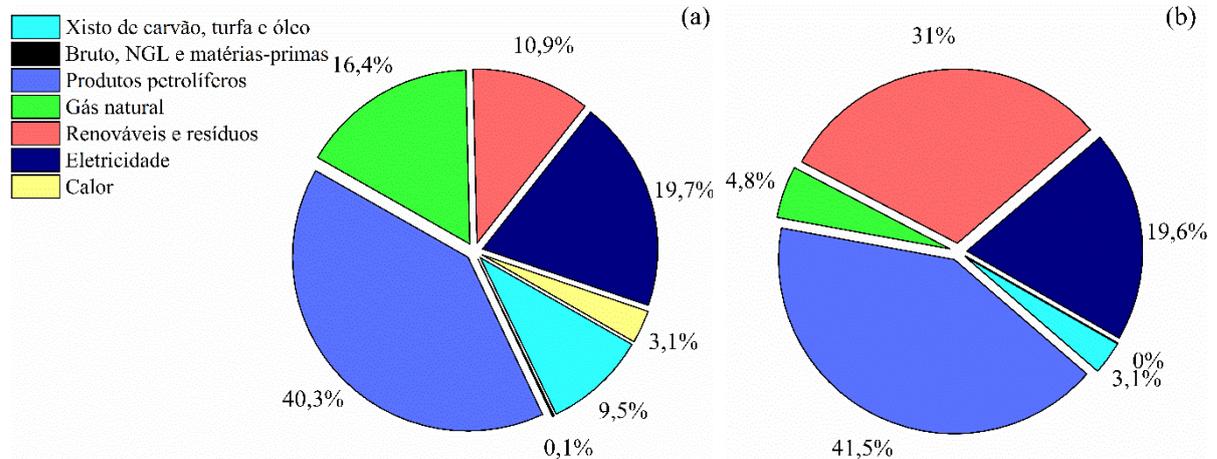
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>17</b>
<b>1.1.1</b>	<i>Objetivo geral.....</i>	<i>17</i>
<b>1.1.2</b>	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>17</i>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Equilíbrio Líquido-Vapor.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3</b>	<b>Método sintético visual: procedimento experimental do estudo do comportamento de fase.....</b>	<b>22</b>
<b>2.4</b>	<b>Equações de estado Cúbicas.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4.1</b>	<i>Equação de SRK.....</i>	<i>25</i>
<b>2.4.2</b>	<i>Equação de PR.....</i>	<i>26</i>
<b>2.4.3</b>	<i>Regras de mistura para equações cúbicas de estado.....</i>	<i>27</i>
2.4.3.1	<i>Regra Clássica de Mistura.....</i>	<i>27</i>
2.4.3.2	<i>Regras de Energia Livre de Gibbs em Excesso.....</i>	<i>28</i>
<b>2.4.4</b>	<i>Equação de estado Preditiva de SRK.....</i>	<i>30</i>
<b>2.4.5</b>	<i>Volum Translated Peng-Robinson.....</i>	<i>32</i>
<b>2.5</b>	<b>Comportamento volumétrico.....</b>	<b>34</b>
<b>2.5.1</b>	<i>Métodos experimentais para medidas de densidade.....</i>	<i>34</i>
<b>2.5.2</b>	<i>Modelagem do comportamento volumétrico.....</i>	<i>35</i>
<b>2.5.3</b>	<i>Comportamentos de fases e volumétrico de subsistemas envolvendo dióxido de carbono + alcanos + alcanos cíclicos.....</i>	<i>36</i>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2</b>	<b>Composições da mistura ternária.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3</b>	<b>Medição dos pontos de bolha.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3.1</b>	<i>Descrição do aparato experimental.....</i>	<i>38</i>
<b>3.3.2</b>	<i>Descrição do procedimento experimental.....</i>	<i>39</i>
<b>3.4</b>	<b>Modelagem do comportamento de fases.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4.1</b>	<i>Validação da modelagem com sistemas modelo.....</i>	<i>44</i>
<b>3.5</b>	<b>Medição de densidades.....</b>	<b>45</b>
<b>3.5.1</b>	<i>Descrição do aparato experimental.....</i>	<i>45</i>

3.5.2	<i>Descrição do procedimento experimental.....</i>	46
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	47
4.1	<b>Equilíbrio Líquido-Vapor.....</b>	47
4.1.1	<i>Modelagem do equilíbrio Líquido-Vapor.....</i>	51
4.1.2	<i>Regressão do parâmetro de interação binária.....</i>	51
4.1.3	<i>Correção dos parâmetros UNIFAC para PSRK.....</i>	52
4.1.4	<i>Resultados.....</i>	53
5	<b>Comportamento volumétrico.....</b>	57
5.1.1	<i>Resultados experimentais.....</i>	57
5.1.2	<i>Correlação do comportamento volumétrico.....</i>	62
6	<b>CONCLUSÃO.....</b>	65
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	67
	<b>APÊNDICE A - DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....</b>	74
	<b>APÊNDICE B - DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS DENSIDADES DAS MISTURAS TERNÁRIAS.....</b>	75
	<b>ANEXO A - PROPRIEDADES CRÍTICAS DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS NO TRABALHO.....</b>	76
	<b>ANEXO B - MÉTODO UNIFAC.....</b>	77

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo ainda é a substância de maior participação na matriz energética mundial e seu consumo permanece crescente com o passar dos anos. Para o Brasil não é diferente, segundo dados fornecidos pela IEA (*International Energy Agency*), em 2020, o consumo de petróleo e de seus derivados constituiu 40 % da matriz energética mundial, para matriz brasileira seu valor é de, aproximadamente, 41 %, concorrendo principalmente com as fontes renováveis, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Matrizes energéticas do mundo (a) e brasileira (b).



Fonte: *International Energy Agency* (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020)

O petróleo pode ser extraído de campos situados em terra (*onshore*) e marítimos (*offshore*). Cada campo pode ser classificado de acordo com sua produtividade, que é a quantidade de barris que determinado reservatório consegue produzir em um intervalo de tempo. As indústrias petrolíferas procuram sempre otimizar a produção de maneira a evitar que um poço produtivo se torne maduro<sup>1</sup>. A existência de campos maduros tem conduzido cada vez mais a migração do setor industrial produtor para exploração/recuperação de poços de petróleo em fonte não convencionais sob altas temperaturas e pressões, como no caso de reservatórios situados em águas ultra profundas (CHACON VALERO, 2020).

No Brasil, segundo dados divulgados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), até o mês de outubro de 2021, os 30 poços que mais produzem petróleo estão situados no meio marítimo com uma produção diária de 980 mil barris por dia, já a produção para os 30 poços terrestres que mais produzem é de, aproximadamente,

<sup>1</sup> A denominação de poço maduro é atribuída a um reservatório que já atingiu a capacidade máxima de produção e esta apresenta-se, atualmente, declinante.

11 mil, uma razão de mais de 8900% entre um poço *offshore* e *onshore*. Como consequência, a extração do petróleo brasileiro pela maior operadora local, Petrobras S.A, tem foco nos recursos localizados em águas profundas e em região denominada de pré-sal, o que motiva o desenvolvimento de técnicas de otimização, recuperação e manutenção de produção, pois nem estes reservatórios de alta produção estão livres do declínio produtivo.

Visando aumentar a longevidade de poços produtores, técnicas de recuperação avançadas vem sendo empregadas na recuperação de reservatórios *onshore* e *offshore*, onde estudos demonstram o ganho no fator de recuperação da ordem de 8-16% pelo emprego desses métodos (GAO *et al.*, 2020). Em uma dessas técnicas, dióxido de carbono é injetado nos reservatórios, visando aumentar a pressão e mobilidade e, conseqüentemente, prolongar a produtividade do reservatório (PAREDES *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021),

É corriqueiro na literatura o estudo de propriedades termofísicas do dióxido de carbono com o petróleo através de sistemas modelo, onde de acordo com Paredes *et al.* (2021) o petróleo possui uma alta complexidade composicional e misturas com hidrocarbonetos são comumente utilizadas para sua representação, principalmente para aquisição de informações sobre o comportamento de fases e volumétrico, sob altas temperaturas e pressões (NASCIMENTO *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2021).

Através do exposto, é de grande interesse a obtenção de informações do efeito de diferentes teores de dióxido de carbono nas propriedades de hidrocarbonetos para aumentar a compreensão de processos de recuperação avançada. Com isso, o presente trabalho tem por objetivo o estudo de um sistema modelo composto por uma mistura de dióxido de carbono e mistura binária de hidrocarbonetos sobre o comportamento de fases, mais especificamente do equilíbrio líquido-vapor através de determinação de pontos de bolha e volumétrico fazendo determinações de densidade, ambas as propriedades em intervalos diversificados de temperatura, pressão e composição.(DOHRN; PFOHL, 2002; KONTOGEOGIS *et al.*, 2021).

## 1.1 Objetivos

O presente trabalho foca na busca pelos seguintes objetivos geral e específicos:

### 1.1.1 *Objetivo geral*

Estudo experimental e experimental do comportamento de fases e volumétrico do sistema ternário composto por n-hexadecano, n-butil ciclohexano e dióxido de carbono.

### 1.1.2 *Objetivos específicos*

- I. Estudar o comportamento de fases através do levantamento de informações acerca do equilíbrio líquido-vapor por meio da aquisição de dados de pontos de bolha da mistura ternária composta por uma parafina, um componente naftênico e dióxido de carbono, verificar a influência do aumento do teor de dióxido de carbono em proporções distintas de n-hexadecano e n-butil ciclohexano: rica em n-hexadecano, rica em n-butil ciclohexano e equimolar;
- II. Estudar o comportamento volumétrico do sistema ternário através do levantamento de dados de densidade da fase líquida saturada, verificando a influência que o dióxido de carbono possui em proporções distintas de n-hexadecano e n-butil ciclohexano: rica em n-hexadecano, equimolar e rica n-butil ciclohexano;
- III. Estudar a capacidade de cálculo de 2 equações de estado historicamente já estabelecidas e suas respectivas formas preditivas através da utilização de regras de mistura, na predição de pontos de bolha e de densidade das composições das misturas ternárias avaliadas;
- IV. Correlacionar os dados de densidade através da equação de Tamman-Tait.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) é uma condição na qual vapor e líquido em um sistema coexistem em equilíbrio. Para um sistema heterogêneo e fechado no qual líquido e vapor estão presentes, a condição de ELV é alcançada quando, simultaneamente, os fenômenos de transferência calor, massa e *momentum* atingem o estado de equilíbrio. Este equilíbrio pode ser traduzido em termos de igualdade de temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e potencial químico ( $\mu$ ), expressas nas Equações 1, 2 e 3, onde as fases são designadas pelas letras gregas alpha ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1986).

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

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

$$\mu_{i(i=1,N)}^\alpha = \mu_{i(i=1,N)}^\beta \quad (3)$$

O subscritor  $i$  percorre todas as  $N$  espécies do sistema, e as equações acima estabelecem o critério não só para o equilíbrio líquido-vapor, mas para o equilíbrio termodinâmico de outros sistemas como líquido-líquido. Um detalhe importante acerca de  $\mu$  é que esta é uma propriedade termodinâmica auxiliar, onde diferentemente de  $T$  e  $P$ , que podem ser mensuradas diretamente,  $\mu$  possui um conceito abstrato e um arranjo matemático inconveniente, necessitando de maneiras alternativas para sua representação, e é nesse ponto que o conceito de fugacidade ( $f_i$ ) foi introduzido por Lewis e como substitutivo para a equação 3, tem-se a Equação 4 (KORETSKY, 2007; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1986).

$$f_{i(i=1,N)}^\alpha = f_{i(i=1,N)}^\beta \quad (4)$$

A Equação 4 simplifica o equilíbrio à isofugacidade entre as fases de um determinado sistema. Outra variável importante no estudo do equilíbrio de fases é o coeficiente de fugacidade, expresso pela Equação 5.

$$\phi_i^\alpha = \phi_i^\beta \quad (5)$$

Os coeficientes de fugacidade estão relacionados com a diferença de energias livres de Gibbs entre estado de gás real e o estado de gás ideal, para uma substância pura, ou seja, pode ser descrito em termos da energia livre de Gibbs residual através da relação na Equação 6 (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2007).

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi_i \quad (6)$$

Na Equação 6, encontra-se a formulação adequada para o emprego de uma equação de estado para o cálculo do coeficiente de fugacidade de uma substância pura.

## 2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas

O equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes possui grande importância em aplicações em diversas áreas, podendo citar: química, geologia, ciência dos materiais e na engenharia química, possuindo esta última maior foco no estudo do ELV de misturas principalmente devido a processos como destilação e absorção (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2007).

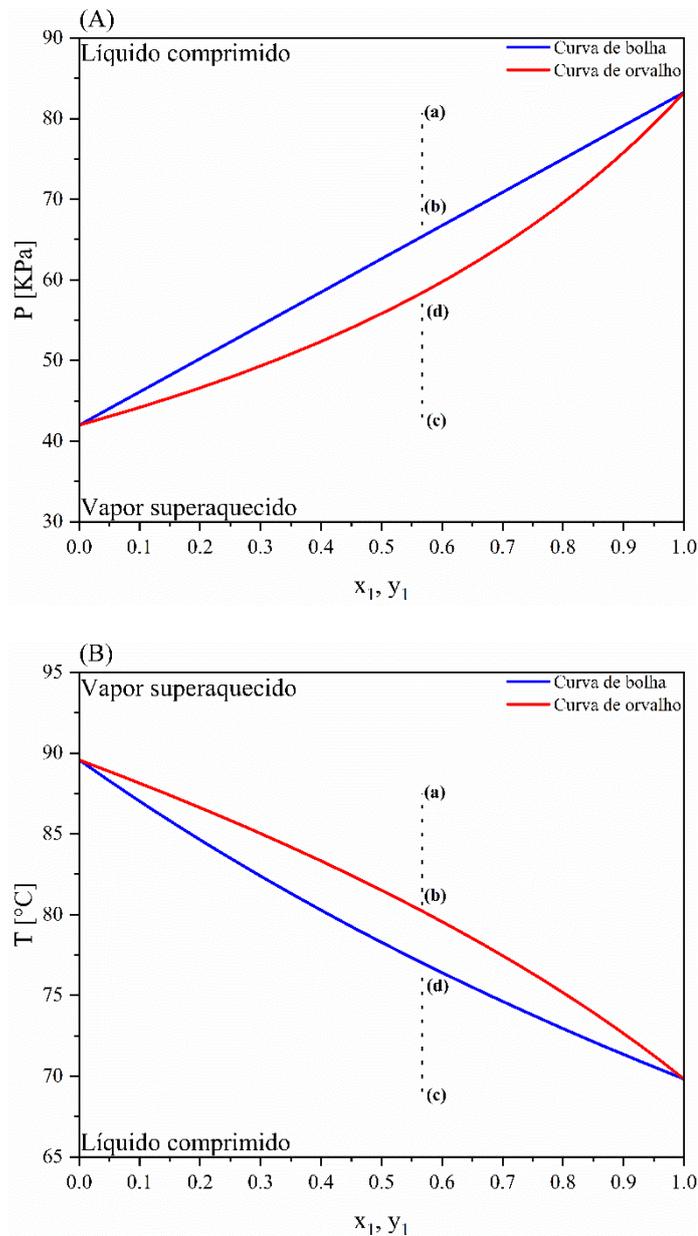
Quando calor é adicionado a um líquido, uma substância pura pode alcançar a ebulição, que se dá em um par ordenado constante de temperatura e pressão. Diferentemente de uma substância pura, uma mistura pode ebulir em ampla faixa de temperatura, mantida a pressão fixa (THEMIS, 2014). Uma maneira explícita de enxergar tal diferença entre sistemas com componentes puros e misturas (sem reações químicas ocorrendo) é através da regra das fases de Gibbs, expressa pela Equação 7.

$$F = C - \pi + 2 \quad (7)$$

A Equação 7 relaciona o grau de liberdade ou variância do sistema através de suas variáveis intensivas: P, T e composição das fases líquida ( $x_i$ ) e vapor ( $y_i$ ), onde F é o grau de liberdade, C são número de componentes em equilíbrio e  $\pi$  são as fases em equilíbrio. Para uma mistura ternária bifásica tem-se:  $\pi = 2$ ,  $C = 3$ , implicando  $F = 3$ , identificando que o sistema possui variância igual a três, desta forma três das variáveis intensivas podem variar independentemente, podendo elas serem: as composições de dois elementos do ternário e T / ou P. (ATKINS; DE PAULA, 2006).

O comportamento do ELV de misturas pode ser esquematizado em dois tipos de diagramas: isotérmico ( $P - x_i, y_i$ ) e isobárico ( $T - x_i, y_i$ ), ambos expressam as curvas de bolha e orvalho em função das composições das fases líquida e vapor,  $x_i$  e  $y_i$ , respectivamente. A Figura 2 mostra os dois tipos de diagramas para o sistema acetonitrila (1) e nitrometano (2).

Figura 2 – Diagrama líquido-vapor do sistema binário ideal acetonitrila (1) e nitrometano (2): (a)  $P$ - $xy$  a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  e (b)  $T$ - $xy$  a  $70,0\text{ KPa}$ .



Fonte: Adaptado de (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2007)

Nos diagramas A e B, há a existência de três regiões: Líquido comprimido, vapor superaquecido e uma região bifásica de líquido e vapor entre as curvas. O lugar geométrico

onde há a aparição da primeira bolha de vapor é denominado curva de bolha e onde há a aparição da primeira gota de líquido é denominado curva de orvalho. Caso a substância saia de uma região monofásica de líquido comprimido ou vapor superaquecido através da depressurização ou pressurização são então observadas as transições de ponto de bolha e ponto de orvalho, respectivamente (KORETSKY, 2007).

O ELV pode ser modelado de forma ideal através da Equação de Raoult, que é expressa através da Equação 8

$$y_{i(i=1,N)}P = x_i P_{i(i=1,N)}^{\text{sat}} \quad (8)$$

A parcela esquerda da Equação 8 é considerada como uma mistura de gases ideais e a direita, como solução ideal, portanto as forças intermoleculares respectivas a fase gás são desprezadas, enquanto que a fase líquida tais forças existem, porém podem ser consideradas iguais para todas as espécies, assim sendo mínimos os efeitos de forças intermoleculares, sendo estas as principais responsáveis pelas propriedades termodinâmicas de misturas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1986). Enquanto o lado esquerdo da equação considera a “pressão” exercida pelo componente  $i$  na fase gasosa, o lado direito expressa a pressão exercida pelo mesmo componente, agora na fase líquida. Em consequência da hipótese de comportamento ideal, a lei de Raoult não consegue descrever fenômenos reais com maior complexidade, sendo aplicável, restritamente, a baixas pressões, componentes quimicamente similares<sup>2</sup> e condições de temperatura inferiores a respectiva temperatura crítica da mistura (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2007).

Dado que nem sempre é possível verificar na prática o comportamento ideal, diferentes abordagens para descrição do ELV são requeridas, tendo por abordagens mais comuns para descrição do ELV de misturas reais: assimétrica e simétrica mostradas, respectivamente, nas Equações 9 e 10.

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (9)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \hat{\phi}_i^L P_i^{\text{sat}} \quad (10)$$

---

<sup>2</sup> Misturas formadas através de espécies similares, com tamanhos moleculares próximos e de natureza química similar.

Nas duas equações acima, há a tentativa de correção das não idealidades de sistemas reais. A abordagem assimétrica (equação 9) requer o conhecimento dos coeficientes de atividade das espécies ( $\gamma_i$ ) para descrição da fase líquida e dos coeficientes de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) de “i” na mistura da fase vapor, estes podem ser obtidos através de equações de estado. Os coeficientes de atividade possuem aplicabilidade em condições de pressão inferiores a 5,0 MPa, nas quais  $\gamma$  possam ser considerados uma função fraca da pressão (KORETSKY, 2007). A abordagem simétrica da equação 10 é mais recomendada a altas pressões, onde equações de estados são empregadas na modelagem tanto da fase vapor como da fase líquida (SANDLER, 2017).

### **2.3 Método sintético visual: procedimento experimental do estudo do comportamento de fase**

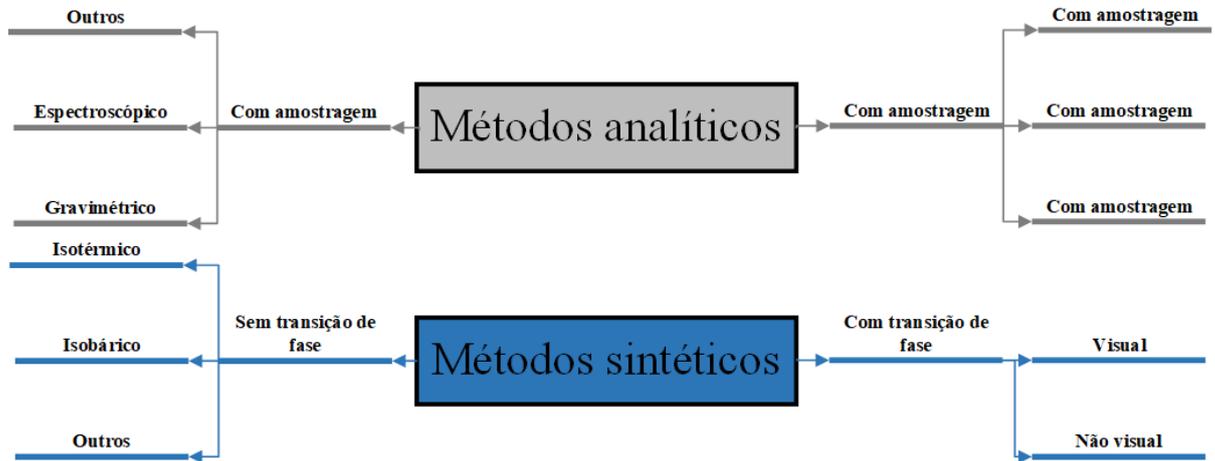
Segundo Nagahama (1996) dados de ELV em condições de pressão e temperaturas elevadas fornecem informações importantes para engenheiros químicos no desenvolvimento de processos e otimização dos já existentes. É de fundamental importância a utilização de mecanismos experimentais capazes de fornecer dados ELV de qualidade, uma vez que como informado por Khairutdinov *et al.* (2020), um erro de, aproximadamente, 10% na avaliação experimental de propriedades termofísicas pode acarretar em erros de 10 a 200% na estimativa de custos de equipamentos e operação.

Diante da constante necessidade por dados experimentais, metodologias têm sido desenvolvidas focando na aquisição de dados de ELV, tendo como principais aparatos experimentais células de equilíbrio (métodos estáticos) e ebuliômetros. Dohrn, Fonseca e Peper, (2012) classificam as metodologias de estudo experimental do ELV através de dois grandes grupos de métodos: Analíticos e Sintéticos. Através dos métodos analíticos, amostragens das composições das fases em equilíbrio podem ser coletadas e suas composições podem ser determinadas através de análises físico-químicas, porém a composição global da mistura durante a preparação da amostra não é precisamente conhecida (DOHRN; PEPER; FONSECA, 2010).

Em contraste aos métodos analíticos, os sintéticos não possuem etapas de amostragem durante o procedimento e, conseqüentemente, a composição do equilíbrio não é conhecida, porém a composição global do sistema é previamente conhecida ao longo do experimento. Um compilado de classificações mais gerais acerca das duas categorias no que diz respeito as principais fontes características de erro foi desenvolvido com o passar do tempo

(DOHRN; BRUNNER, 1995; DOHRN; FONSECA; PEPER, 2012) e um esquema explicativo sobre as duas principais classificações mencionadas acima e as subclasses correspondentes é ilustrado na Figura 3.

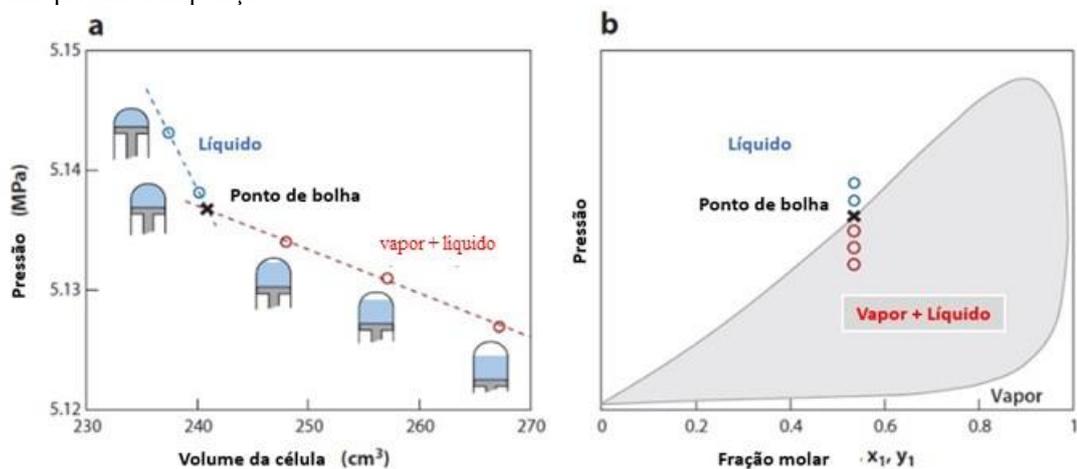
Figura 3 - Classificação dos métodos experimentais para o estudo do equilíbrio de fases



Fonte: Adaptado de (DOHRN; PEPER; FONSECA, 2010)

A metodologia estática e sintética foi empregada no presente trabalho. A denominação estática está relacionada a ausência de fluxos de matérias cruzando o volume de controle. Nesta metodologia uma amostra de composição global precisamente conhecida é criada e inserida em uma célula de equilíbrio de volume variável com janelas de safiras para observação, a pressão de equilíbrio é obtida através da modificação do volume da mesma (ver Figura 4). A aparição de uma nova fase nesse método é detectada visualmente através na mudança na turbidez ou da aparição de uma nova fase (DOHRN; PEPER; FONSECA, 2010).

Figura 4 - Perfil da pressão à medida que se varia o volume da célula de equilíbrio juntamente com os estados alcançados pela amostra no interior; b) Representação gráfica da determinação do ponto de bolha em um diagrama pressão-composição.



Fonte: Adaptado de (DOHRN; PEPER; FONSECA, 2010)

O método estático sintético visual é de grande atratividade por possuir uma metodologia experimental rápida e fácil, requerendo um aparato experimental bastante simplificado (quando comparado aos métodos analíticos), porém por ser um método de análise visual, sua precisão/imprecisão na determinação dos dados de equilíbrio dependem do operador. No intuito de que sejam corretamente avaliadas as incertezas relativas ao procedimento experimental, podem ser tomados valores de múltiplos experimentos (triplicatas) e a definição da observação do ponto de transição como a média do aparecimento/desaparecimento das fases observadas.

## 2.4 Equações de estado Cúbicas

As equações de estado cúbicas (EDECs) são capazes de representar o comportamento de fases de substâncias puras e misturas, além de seu potencial uso para a obtenção de um grande leque de propriedades termodinâmicas, sistemas e condições, evidenciando as variáveis aplicações práticas nos mais diversos setores industriais (KONTOGEORGIS *et al.*, 2020).

A primeira EDEC foi introduzida por van der Waals em 1873, onde foi escrita levando em consideração as forças atrativas e repulsivas entre as moléculas, conforme descrita na equação 11.

$$P = P_{\text{rep}}(T, V) - P_{\text{atr}}(T, V) \quad (11)$$

onde  $P_{\text{rep}}$  é a contribuição para pressão do sistema devido a repulsão entre as moléculas,  $P_{\text{atr}}$ , a contribuição dada pelas forças de atração e  $V$  o volume molar. A forma generalizada da Equação 11 é a Equação 12

$$P = \frac{RT}{v-b} - P_{\text{atr}}(T, V) \quad (12)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ideais e  $b$  quantifica o volume finito ocupado pelas moléculas e é definido como covolume, calculado através de parâmetros críticos de componentes puros com a Equação 13.

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (13)$$

Onde  $T_c$  e  $P_c$  são, respectivamente, a temperatura e pressão crítica.

Com o passar do tempo centenas de EDECs foram desenvolvidas, mas basicamente o modelo inicial proposto na Equação 12 foi mantido, apenas o  $P_{atr}$  passou por modificações relevantes. Na proposição inicial de van der Waals, o termo atrativo era considerado constante, porém abordagens como as de Redlich e Kwong (RK) (REDLICH; KWONG J. N. S., 1949) e Peng e Robinson (1976) apresentaram o mesmo parâmetro atrativo como função da temperatura visando melhora na descrição do comportamento de fases, volumétrico e predição de outras propriedades (VALDERRAMA, 2003).

#### 2.4.1 Equação de SRK

Diferentemente da EDEC proposta por RK que descrevia o parâmetro atrativo das moléculas dependente apenas da temperatura, a EDEC proposta por Soave (1972) introduziu, também, a dependência do parâmetro atrativo com a esfericidade das moléculas, tendo o parâmetro atrativo da EDEC de SRK expresso na Equação 14.

$$P_{atr} = \frac{a}{V(V+b)} \quad (14)$$

O termo  $a$  é calculado através da Equação 15.

$$a = a_c \alpha(T_r, \omega) \quad (15)$$

Os parâmetros  $a_c$  e  $\alpha$ , em conjunto, representam o termo atrativo,  $T_r$  a temperatura reduzida e  $\omega$  o fator acêntrico. O parâmetro  $a_c$  e  $\alpha$  são calculados através das Equações 16 e 17.

$$a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (16)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (17)$$

O parâmetro  $b$  pode ser obtido através da Equação 18.

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (18)$$

A Equação de SRK obteve melhores resultados na descrição do comportamento de fases para misturas de hidrocarbonetos simétricos e não simétricos (SOAVE, 1972), tal melhora pode ser atribuída a introdução da constante geométrica  $\omega$ , ou fator acêntrico, no cálculo da Equação 17, visando a correção do problema causado devido a assimetria da molécula em relação a uma esfera. A EDEC de SRK também mostrou melhoras significativas na descrição da fase líquida quando comparada a RK, porém como comentado por Valderrama (2003), a proposta inicial da EDEC de RK era a aplicação apenas para sistemas gasosos.

#### 2.4.2 Equação de PR

A EDEC proposta por Peng e Robinson (1976) modificou a forma com que o parâmetro  $\alpha$  é calculado,  $\alpha$  pode ser obtido através da Equação 19 para valores de até 0,491, com base nesse termo Peng (1978) propôs a Equação 20.

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,269926\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (19)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + (0,379642 + 1,487503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,01\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (20)$$

Para a EDEC de PR os parâmetros atrativo e repulsivo são obtidos através, respectivamente, das Equações 21 e 22.

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (21)$$

$$a = 0,45724 \frac{\alpha(T_r, \omega)R^2T_c^2}{P_c} \quad (22)$$

A EDEC de PR aprimorou a descrição do ELV de componentes puros e misturas, mostrando melhoras consideráveis ao predizer propriedades da fase líquida em relação a EDEC de SRK, fato que pode ser atribuído a forma de parametrização das Equação 19. A Equação proposta por SRK, foi obtida utilizando um banco de dados experimentais em temperaturas reduzidas iguais a 0,7 dos componentes, já a PR utilizou dados de pressão de vapor em um

intervalo compreendido da temperatura normal de ebulição até a temperatura crítica das espécies (GHANBARI; AHMADI; LASHANIZADEGAN, 2017).

### 2.4.3 Regras de mistura para equações cúbicas de estado

Quando as EDECs são utilizadas para a descrição de propriedades de misturas novas abordagens para a estimativa da parcela atrativa e repulsiva devem ser adotadas, sendo que tais contribuições consideram parâmetros apenas de componentes puros. Uma forma de contornar esse problema e estender a aplicabilidade das EDECs para mistura é através da utilização de regras específicas.

#### 2.4.3.1 Regra Clássica de Mistura

Dentre as diversas regras de mistura existentes na literatura, a regra mais comum no que diz respeito a simplicidade de aplicação, é a de dependência quadrática da fração molar. Muito utilizadas nas EDECs, conhecida como regra de mistura do tipo van der Waals de um fluido (vdW1f), onde os parâmetros  $a$  e  $b$  para a mistura são calculados através das Equações 23 e 24. A regra de mistura vdW1f é bastante recomendada em condições de altas pressões e para sistemas quimicamente similares.

$$a = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (23)$$

$$b = \sum_{i=1}^{N_c} z_i b_i \quad (24)$$

$z$  é a fração molar do  $i$ -ésimo composto na mistura de  $N_c$  componentes,  $k_{ij}^3$  é uma constante matemática que corrige, através da média geométrica, a atração entre dois componentes, apresentando valores que podem variar de -0,1 a 0,1. Esta constante apresenta grande importância em cálculos de equilíbrio líquido-vapor (GMEHLING *et al.*, 2012).

---

<sup>3</sup> Parâmetro puramente matemático, um termo que quando conhecido promove uma melhora nas predições realizadas pelas equações de estado.

### 2.4.3.2 Regras de Energia Livre de Gibbs em Excesso

As regras de misturas baseadas na Energia Livre de Gibbs em excesso ( $g^E$ ) são relações que utilizam modelos de coeficiente de atividade para estimativa dos parâmetros de energia da mistura de uma EDEC. Michelsen e Mollerup (2007) estabeleceram a relação para obtenção de regras de mistura que incorporam modelos de atividade, expressa pela Equação 25.

$$\frac{g^{E,EDEC}}{RT} = \frac{g^{E,M}}{RT} \quad (a P = P^{ref}) \quad (25)$$

Na Equação 25,  $g^{E,EDEC}$  e  $g^{E,M}$  são, respectivamente, a energia livre de Gibbs em excesso obtida pela EDEC e por um modelo de atividade. A Equação 25 escrita em termos dos coeficientes de fugacidade é equivalente a Equação 26 a seguir.

$$\frac{g^{E,M}}{RT} = \ln \hat{\phi} - \sum_i x_i \ln \phi_i \quad (26)$$

A equação 26 deixa explícito que a energia livre de Gibbs em excesso pode ser obtida através dos coeficientes de fugacidade da solução ( $\ln \hat{\phi}$ ) e do somatório dos componentes individuais ( $\ln \phi_i$ ).

Através da definição de propriedades parciais molares consegue-se relacionar os coeficientes de fugacidade calculados pelas EDECs com os coeficientes de atividade calculados por um modelo de atividade, como representado na Equação 27.

$$\left( \frac{\partial n g^{E,M}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left( \frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_i x_i \ln \phi_i \right)_{T,P,n_j} \quad (27)$$

A parcela do lado esquerdo da igualdade, por definição, é igual ao termo  $RT \ln \gamma_i$ . Por ser uma propriedade do sistema, a derivada de  $\ln \hat{\phi}$  em relação ao número de mols de “i” resulta na propriedade parcial molar das espécies “i”, e a última derivada do lado direito da igualdade é igual ao coeficiente de fugacidade da espécie “i” pura, resultando nas Equações 28-30.

$$\left(\frac{\partial ng^{E,M}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = RT \ln \gamma_i \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \ln \hat{\phi}_i \quad (29)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_i x_i \ln \phi_i \right)_{T,P,n_j} = \ln \phi_i \quad (30)$$

Como resultado, tem-se a Equação 31.

$$RT \ln \gamma_i = \ln \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} \quad (31)$$

É possível estabelecer uma relação entre o parâmetro atrativo e repulsivo respectivos a mistura através dos cálculos de  $\hat{\phi}_i$  e  $\phi_i$  e relacioná-lo com  $\ln \gamma_i$  sem prender-se a regras de misturas específicas, porém a resolução da Equação 25 requer algumas abordagens distintas, o que se resume a escolher pressões de referências para sua resolução.

Vidal (1978) foi o primeiro autor a apresentar uma abordagem acerca da relação representada na Equação 25 para as EDECs de SRK, tendo desenvolvido uma regra de mistura considerando como  $P^{\text{ref}}$  a pressão no infinito, a Equação 32 exemplifica o resultado para EDEC de SRK, demais regras de misturas podem ser encontradas em Kontogeorgis e Folas (2010).

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A_v} \frac{g_\infty^E}{RT} + \sum z_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (32)$$

Na Equação 32 o termo  $A_v$  é dependente da EDEC utilizada, onde para SRK este valor é igual a  $-\ln 2$ , e a princípio qualquer modelo de atividade pode ser aplicado, porém com algumas ressalvas. Normalmente, modelos de atividade como UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) possuem parâmetros de interações binárias estimados em condições de baixa pressão, portanto, rigorosamente, os parâmetros utilizando a regra de mistura proposta deveriam ser reestimados, no entanto, esta é uma tarefa não trivial (KONTOGEOGIS; FOLAS, 2010).

Uma modificação na relação proposta inicialmente por Vidal (1978) foi feita no trabalho realizado por Mollerup (1986), o autor adota a pressão de referência como zero,

desenvolvendo assim uma nova relação para o parâmetro de energia das EDECs. Esta relação é expressa pela Equação 33, e pode ser aplicada tanto para as EDEC de SRK como também para de PR.

$$\frac{g_0^E}{RT} + \sum_i z_i \ln \frac{b}{b_i} = q^e(\alpha) - \sum x_i q_i^e(\alpha_i) \quad (33)$$

Na Equação 33 o termo  $\alpha$  é equivalente a  $a/(bRT)$  e esta relação é válida tanto para componentes puros quanto para misturas e o termo  $q$  é dependente da EDEC que se está sendo empregada.

#### 2.4.4 Equação de estado Preditiva de SRK

A EDEC preditiva de SRK (PSRK), proposta por Holderbaum e Gmehling (1991), foi um avanço importante na descrição do ELV de sistemas de maior complexidade. Esta formulação conserva a maior característica de uma EDEC que é a capacidade de prever de forma satisfatória propriedades da fase vapor a altas pressões. Adicionalmente a uma regra de mistura do tipo  $g^E$ , há a melhoria na descrição de propriedades da fase líquida.

A EDEC de PSRK é idêntica ao modelo da EDEC de SRK, podendo ser visto na Equação 34

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)} \quad (34)$$

O termo  $a$ , para componentes puros, pode ser obtido como representado na Equação 13, porém para PSRK o parâmetro  $\alpha(T)$  é calculado através da Equação proposta por Mathias e Copeman (1983), mostrada na Equação 35.

$$\alpha(T) = \left[ 1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2, T_r \leq 1 \quad (35)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, T_r > 1$$

$c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  são parâmetros ajustáveis e são obtidos através de dados de pressão de vapor.

A Equação 36 é a regra de mistura utilizada para obtenção do termo  $a$ , onde o modelo de  $g^E$  utilizado pela EDEC é o UNIFAC. O termo repulsivo  $b$ , para misturas, pode ser calculado com a Equação 24.

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i z_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{1}{A} \left( \frac{g_0^E}{RT} + \sum_j z_j \ln \frac{b}{b_j} \right) \quad (36)$$

A Equação 36 é a Equação 33 resolvida para EDEC de SRK e o termo  $g_0^E/RT$  é a energia livre de Gibbs em excesso total da mistura. O termo  $g_0^E$ , pelo modelo UNIFAC, é obtido através da Equação 37.

$$\frac{g_0^E}{RT} = \sum_i x_i (\ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{comb}}) \quad (37)$$

A energia livre de Gibbs em excesso total para um sistema, obtida pelo método UNIFAC, é resultado da soma de duas parcelas distintas: as energias residuais ( $\ln \gamma_i^{\text{res}}$ ) e combinatoriais ( $\ln \gamma_i^{\text{comb}}$ ) de cada componente da mistura, onde cada uma, respectivamente, quantifica a contribuição “atrativa” e “repulsiva”. O parâmetro de interação do termo residual pelo método UNIFAC pode ser calculado através da Equação 38.

$$\tau_{mk} = \exp \left( -\frac{a_{mk}}{T} \right) \quad (38)$$

Onde o termo  $a_{mk}$  é a força de interação entre dois componentes, possuindo um valor constante para o método. Para o PSRK a Equação 38 é substituída pela Equação 39.

$$\tau_{mk} = \exp \left( -\frac{a_{mk} + b_{mk}T + c_{mk}T^2}{T} \right) \quad (39)$$

O significado dos termos adicionais  $b_{mk}$  e  $c_{mk}$  são análogos ao de  $a_{mk}$ .

A Equação de PSRK é dita preditiva por requerer informações apenas de estruturas moleculares (necessárias para a estimativa de  $g_0^E$ ), críticas ( $T_c$  e  $P_c$ ) e de parâmetros ajustáveis ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  e  $a_{mk}$ ,  $b_{mk}$  e  $c_{mk}$ ). Tal Equação apresentou grande melhora na predição de sistemas

com certo grau de assimetria, polaridade, com componentes supercríticos e juntamente com uma melhor descrição da fase líquida (GMEHLING *et al.*, 2012; HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991; KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

Visando melhorar a descrição de sistemas assimétricos a correção proposta por Li, Fischer e Gmehling (1998) foi adotada no trabalho, os autores propõem alterações nos parâmetros que representam os parâmetros de volume ( $R_k$ ) e área superficial relativa ( $Q_k$ ) do método UNIFAC. A correção leva em consideração a quantidade de carbonos alquílicos presente na estrutura de cada molécula. No presente trabalho os subgrupos  $CH_3$ ,  $CH_2$  e  $CH$  tiveram seus valores corrigidos. As correções de  $R_k$  e  $Q_k$  para cada grupo são calculadas através das Equações 40-42.

$$R_k^* = f(n_c)R_k \quad (40)$$

$$Q_k^* = f(n_c)Q_k \quad (41)$$

$$f(n_c) = 1.0 - 0.36983n_c^{1/2} + 1.0287n_c^{3/4} - 1.0199n_c + 0.41645n_c^{5/4} - 0.05536n_c^{3/2} \quad (n_c < 45) \quad (42)$$

#### 2.4.5 *Volume Translated Peng-Robinson*

A Equação de estado *Volum Translated Peng-Robinson* ou apenas VTPR, proposta por Ahlers e Gmehling (2001), é baseada na equação original proposta por Peng e Robinson (1976) com modificações no cálculo do parâmetro  $\alpha$  e no termo atrativo e repulsivo de misturas. A principal vantagem em relação a sua predecessora, PSRK, é a melhor descrição de sistemas com grande assimetria e na descrição do comportamento volumétrico da fase líquida. A Equação VTPR pode ser calculada através da Equação 43.

$$P = \frac{RT}{V + c - b} - \frac{a(T)}{(V + c)(V + c + b) + b(V + c - b)} \quad (43)$$

Na Equação 43 surge o termo “c”, que é denominado como parâmetro de translação de volume.

O parâmetro de translação de volume foi introduzido inicialmente por Martin (1979) e mais tarde desenvolvido por Pénélox, Rauzy e Fréze (1982) com a proposta de melhorar a descrição da fase líquida através da equação de SRK. Este parâmetro pode ser obtido para componentes puros através principalmente de regressão de dados e sua extensão para misturas pode ser obtida através de uma regra de mistura linear, como por exemplo, vdW1f.

A função  $\alpha$ , para VTPR, utiliza a equação proposta por Twu *et al.* (1991) que é incorporada no cálculo do parâmetro atrativo para componentes puros, podendo ser expressa através da Equação 44.

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} e^{L(1-T_r^{NM})} \quad (44)$$

As constantes L, M e N, similar a Equação 35, são ajustáveis e obtidas através de dados de pressão de vapor para componentes puros.

Diferente da regra de mistura utilizada pela PSRK, a VTPR adota uma abordagem diferente onde Chen, Fischer e Gmehling (2002) sugerem a aplicação de uma nova regra de mistura, esta expressa pela Equações 45 e 46.

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i z_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{g_{res}^E}{-0,53087} \quad (45)$$

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij} \quad (46)$$

Diferente das abordagens anteriores que consideravam o parâmetro repulsivo de uma mistura como uma função linear da composição, a VTPR considera a dependência quadrática e introduz o parâmetro de interação cruzada,  $b_{ij}$ , calculado com a Equação 47. A adição desse parâmetro visa melhorar a descrição para sistemas de maior assimetria.

$$b^{3/4} = \left( b_i^{3/4} + b_j^{3/4} \right) / 2 \quad (47)$$

Diferente da Equação 37, que é aplicada para PSRK, a contribuição da energia livre de Gibbs em excesso total ( $g_0^E$ ) é desconsiderada e apenas a parcela residual ( $g_{res}^E$ ) é incluída no cálculo, podendo ser obtida também através do método UNIFAC. Considerando apenas a contribuição residual, como expresso na Equação 48.

$$\frac{g_0^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i^{res} \quad (48)$$

A opção por utilização da contribuição residual é explicada no trabalho de Kontogeorgis e Vlamos (2000) e a principal justificativa era a mitigação de um inconveniente erro sistemático que ocorria na estimativa de  $g_{\text{comb}}^E$  para predição de sistemas com grande assimetria da regra de mistura da PSRK (que considera as duas parcelas: residual e combinatorial).

## 2.5 Comportamento volumétrico

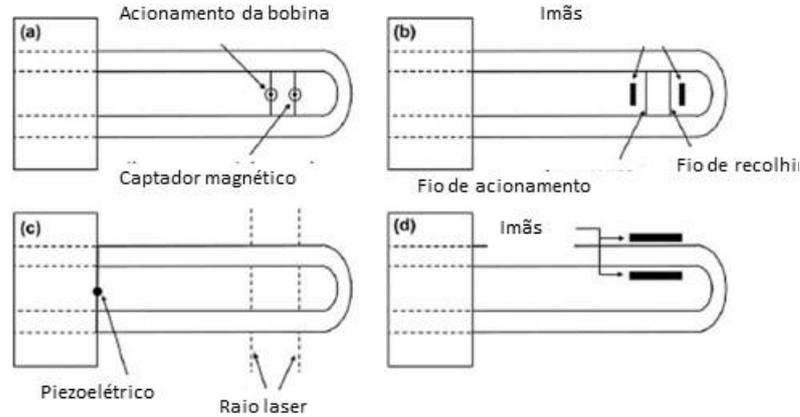
O comportamento volumétrico é o estudo das propriedades, dependentes da temperatura e pressão de uma fase homogênea. A densidade é a propriedade mais importante de todas as volumétricas. O conhecimento da densidade em diversas temperaturas e pressões é de grande importância para o setor industrial no dimensionamento de equipamentos de Engenharia Química (CREMASCO, 2012).

### 2.5.1 Métodos experimentais para medidas de densidade

Como mencionado no trabalho de Chacon Valero (2020), diversos métodos experimentais para determinação da densidade já foram propostos na literatura, desde metodologias mais simples como a picnometria até métodos mais robustos envolvendo densímetros com elementos vibrantes. O presente trabalho utiliza um densímetro de tubo vibrante em “U” para determinação da densidade.

Densímetros de tubo vibrante em “U” são amplamente utilizados para determinação experimental da densidade de diferentes fluidos em amplas faixas de temperatura e pressão para as mais diversas aplicações. Seu princípio de funcionamento é baseado no período de ressonância mecânica do tubo em “U” quando excitado externamente por um transdutor piezoelétrico (ROMEO *et al.*, 2017). Sua grande atratividade advém da sua alta precisão, simplicidade de operação e baixa quantidade de amostra requerida (aproximadamente 5 ml) para análise (ROMEO; GIULIANO ALBO; LAGO, 2019). A representação esquemática de um densímetro de tubo vibrante pode ser vista na Figura 5 e mais detalhes do funcionamento pode ser obtido nos trabalhos de Chacon Valero (2020) e Romeo *et al.* (2017).

Figura 5 - Representação esquemática do densímetro em "U" de tubo vibrante.



Fonte: Adaptado de (CHACON VALERO, 2020).

### 2.5.2 Modelagem do comportamento volumétrico

Para descrição das propriedades volumétricas na região líquida é recorrente a utilização das equações do tipo Tait, ainda que limitadas por se tratarem de correlações empíricas, possuem excelentes ajustes aos dados experimentais, portanto para modelagem do comportamento volumétrico, optou-se pela escolha da Equação Tamman-Tait modificada, devido esta vir sendo empregada por muitas décadas na modelagem da densidade da fase líquida de qualquer mistura líquida (CIBULKA; HNĚDKOVSKÝ, 1996). O cálculo com a Equação de Tamman-Tait pode ser realizado através das Equações 49-51.

$$\rho(T, P) = \frac{\rho_0(T, P_{ref})}{1 - C \ln \left( \frac{B(T) + P}{B(T) + P_{ref}} \right)} \quad (49)$$

$$\rho(T, P_{ref}) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \quad (50)$$

$$B(T) = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 \quad (51)$$

Para aplicação da Equação 49 é necessária a otimização de um total de 7 parâmetros. Na Equação 49,  $\rho_0$  é a densidade em uma dada pressão de referência ( $P_{ref}$ ),  $B$  é um parâmetro dependente da temperatura,  $P$  a pressão e  $C$  um termo adimensional. Os coeficientes da Equação 50 são obtidos através de dados  $T - \rho$  a uma dada pressão de referência estabelecida ( $P_{ref}$ ), onde o procedimento de ajuste é realizado para todos estes dados na mesma  $P_{ref}$ . Os termos da Equação 51 são obtidos através de todos os dados experimentais de densidade do banco de dados, até mesmo aqueles em outras pressões diferentes da  $P_{ref}$ . Foi empregado o

algoritmo de otimização de Levenberg-Marquardt (OLIVEIRA et al., 2014) para obtenção de todos os 7 coeficientes em cada composição estudada.

### ***2.5.3 Comportamentos de fases e volumétrico de subsistemas envolvendo dióxido de carbono, alcanos lineares e alcanos cíclicos***

Dados de equilíbrio de fases e da região comprimida (líquida) de sistemas binários envolvendo dióxido de carbono e hidrocarbonetos (lineares e/ou cíclicos) são extensivamente explorados na literatura. Holzapfel *et al.* (1987) forneceu dados de densidade do binário n-hexadecano e n-butil ciclohexano na isoterma de 298,15 K na condição equimolar, contabilizando seis dados experimentais de densidade, já Vicente e Trusler (2021) obtiveram densidades na região de líquido saturado e o equilíbrio líquido-vapor para o dióxido de carbono e n-metil ciclohexano em um alcance de 298-448 K, um montante de 177 dados experimentais.

Já sistemas ternários compostos por dióxido de carbono, alcanos lineares e alcanos cíclicos ainda se encontram escassos na literatura. Até o presente momento, na literatura atual, apenas Cramer e Swift (1985) estudou o equilíbrio líquido-vapor de um sistema ternário composto por dióxido de carbono, n-butano e n-butil ciclohexano em condições isotérmicas ( $T = 344$  K) e Chacon Valero (2020) que investigou a influência do teor de dióxido de carbono nos valores de densidade e pontos de bolha para as misturas de hidrocarbonetos: decano e n-butil ciclohexano; decano e cis-decalina e, por último, decano e trans-decalina em diversificados intervalos de composição, temperatura e pressão.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Materiais**

Os detalhes dos fornecedores, impurezas e outras informações de todos os reagentes químicos utilizados no presente estudo estão presentes na Tabela 2. Vale a menção de que todos os reagentes foram utilizados sem qualquer procedimento de purificação prévio.

Tabela 1 – Informações dos reagentes utilizados no presente estudo. (a) Dados a 25°C e 1 bar; (b) Dados a, aproximadamente, 18°C e 50 bar.

<sup>(a)</sup> Nome do reagente	Fornecedor	Registro CAS	Pureza % mol/mol	Densidade (g/ml)	Massa Molar (g/mol)
Dióxido de Carbono	White Martins	124-38-9	≥99	0,762 <sup>(b)</sup>	44,01
n-hexadecano	Sigma-Aldrich	544-76-3	≥99	0,773 <sup>(a)</sup>	226,44
n-butil ciclohexano	Sigma-Aldrich	1678-93-9	≥99	0,818 <sup>(a)</sup>	140,27

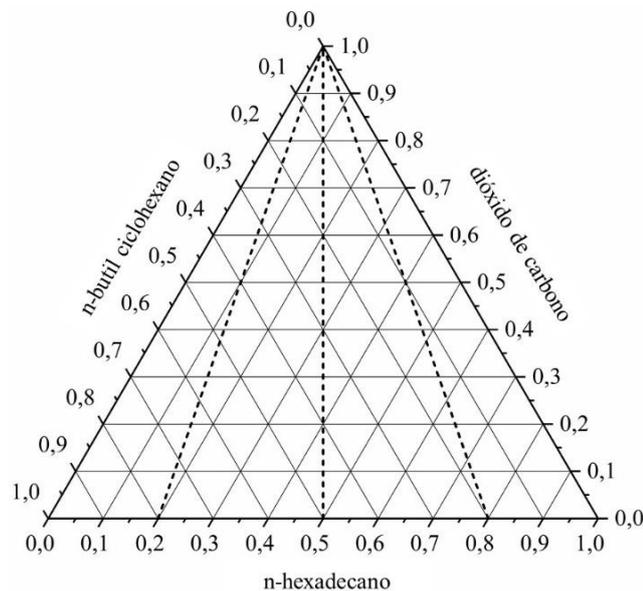
Fonte: Autoria própria (2021).

### 3.2 Composições da mistura ternária

As composições da mistura ternária em estudo foram criadas a partir de soluções binárias de n-hexadecano e n-butil ciclohexano. As concentrações das soluções foram criadas objetivando a exploração de 3 fases em proporções de hidrocarbonetos distintas: rica em n-hexadecano e em n-butil ciclohexano e, por último, uma intermediária entre os dois componentes (equimolar).

A mistura ternária foi criada a partir destas soluções enriquecendo-as com dióxido de carbono. A Figura 6 mostra o diagrama ternário esquemático e as tendências mediante incorporação de dióxido de carbono.

Figura 6 - Distribuição ternária das composições objetivo



Fonte: Autoria própria

Os binários de n-hexadecano e n-butil ciclohexano foram criados em um recipiente através da pesagens dos reagentes em uma balança analítica SHIMADZU, com incerteza de 0,0001 g e capacidade máxima de 220 g. Uma vez criada, parte da solução era transferida para um cilindro de alta pressão (VINCI THECNOLOGIES –  $T_{M\acute{a}x}$ : 150 °C e  $P_{M\acute{a}x}$ : 69 MPa) e a massa em seu interior era quantificada através do uso de uma balança analítica Sartorius MSU5203P, com resolução de 0,005 g e capacidade máxima de até 5200 g.

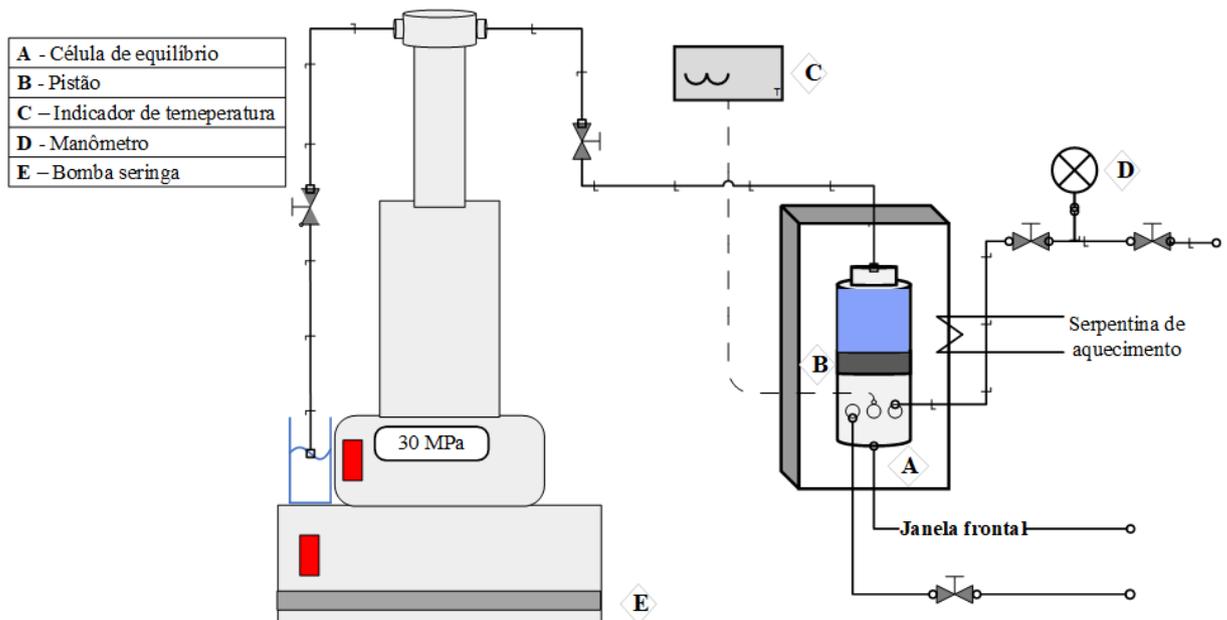
A criação da mistura ternária foi diferente para os procedimentos de determinação de pontos de bolha e densidade. Para medição dos pontos de bolha, a criação seguiu-se como descrito na Seção 3.3.2, já para medidas de densidade, na Seção 3.5.2.

### 3.3 Medição dos pontos de bolha

#### 3.3.1 Descrição do aparato experimental

Os pontos de bolha das misturas ternárias foram determinados utilizando o método sintético visual usando uma célula de equilíbrio. A Figura 7 é uma representação esquemática do aparato experimental utilizado no trabalho, onde a metodologia utilizada no trabalho já foi validado por Chacon Valero (2020).

Figura 7 - Representação esquemática do aparato para medição dos pontos de bolha.



Fonte: Autoria própria

O método sintético visual foi empregado nos experimentos do estudo do ELV das misturas, a descrição, em ordem, dos itens na Figura 7: A célula de equilíbrio (Figura 7-A)

fornece o meio na qual a amostra ocupará, esta possui dois visores de safira (Figura 7 **D-E**) sendo o lateral responsável pela iluminação da amostra e o frontal para a visualização da transição de fase. A célula é separada por um pistão móvel responsável pela modificação do volume da mesma e assim, conseqüentemente, na pressão no seu interior. A célula de equilíbrio é submergida em um banho com um fluido de aquecimento que suporta temperaturas de até 493,15 K. O monitoramento da temperatura é realizado através de um sensor OMEGA PT100 com incerteza  $< 0,1$  K, a amostra é conectada a transdutor LD400 HART<sup>®</sup> responsável pelas medidas de pressão em gauge e incerteza de 0,07 MPa. A pressurização e despressurização da célula é realizada utilizando uma bomba seringa (Figura 9- **F**) Teledyne Isco modelo 260D/USA.

### **3.3.2** *Descrição do procedimento experimental*

Com o aparato experimental totalmente configurado é feito um teste de vazamento utilizando nitrogênio (White Martins – 99,996%) a, aproximadamente 15 MPa e temperatura ambiente para verificar se no sistema possui locais de vazamentos. Os vazamentos são verificados através do monitoramento da pressão do nitrogênio no interior da célula de equilíbrio com o auxílio de um fluido líquido em todas as válvulas e conexões do aparato experimental. Caso haja uma queda em 40 minutos de, pelo menos, 0,1 MPa na pressão, um procedimento de ajuste de todas as válvulas e conexões é realizado e nitrogênio é reinjetado e este procedimento é feito até que a queda de pressão seja menor que 0,1 MPa, como mostra a Figura 8. Passado no teste de vazamentos o conteúdo de gás no interior é purgado e a célula é submetida a vácuo de  $10^{-4}$  MPa por, pelo menos, 5 minutos.

Figura 8 - Procedimento para checagem de vazamento na célula de equilíbrio



Fonte: Autoria própria (2021).

Para inserção da amostra, o cilindro de alta pressão é conectado na entrada da célula de equilíbrio mostrada na Figura 7. Feito isso, a amostra binária de n-hexadecano e n-butil ciclohexano era inserida sob vácuo na célula de equilíbrio. Depois de inserida, uma quantidade previamente calculada de dióxido de carbono é inserida a uma  $T = 18\text{ °C}$  e  $P = 10\text{ MPa}$  no interior da célula de equilíbrio para criação da composição ternária de interesse.

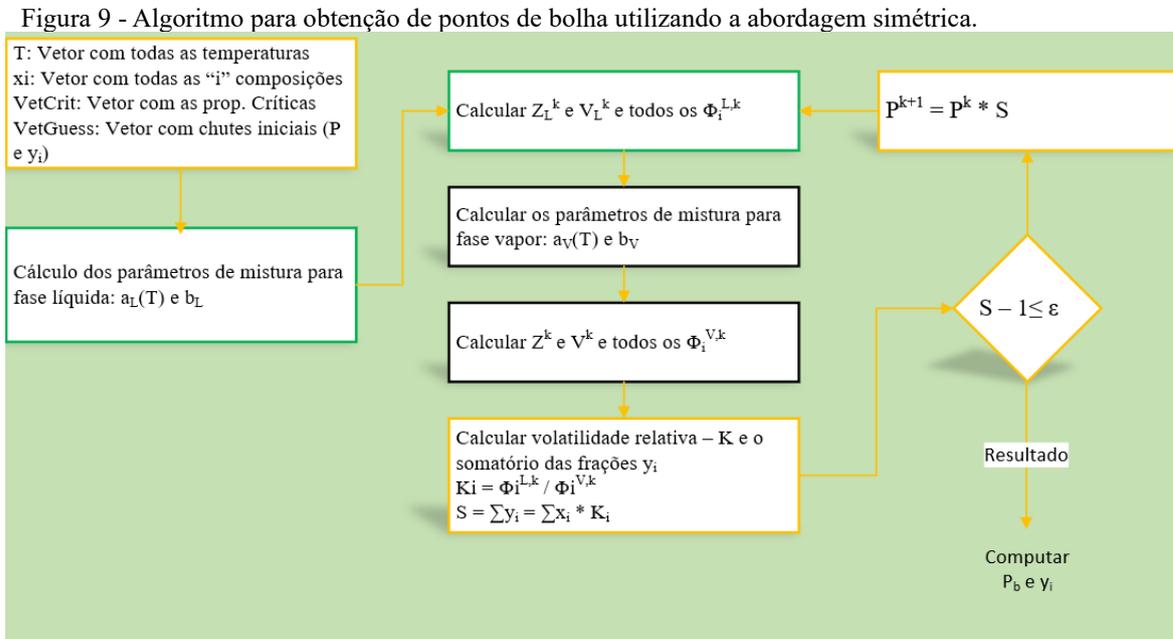
Com a composição ternária criada, a pressão do sistema é aumentada até atingir o estado de líquido homogêneo da amostra e deixado sob agitação até que a temperatura selecionada seja completamente estabelecida. Posteriormente dá-se início ao procedimento de determinação dos pontos de bolha.

O ponto de bolha é determinado através da despressurização lenta da amostra homogênea na célula de equilíbrio. A despressurização é feita a uma taxa constante de, aproximadamente,  $0,1\text{ MPa/min}$  até a aparição da primeira bolha de vapor na janela frontal da célula, onde o valor respectivo a aparição desta bolha é computado (*pressão de aparição de bolha* ou  $P_{AB}$ ), posteriormente a pressão é elevada a uma taxa, também, de  $0,1\text{ MPa/min}$  até o desaparecimento da última bolha de vapor que possa ser observada através da janela frontal (*pressão de desaparecimento de bolha* ou  $P_{DB}$ ) e a pressão de bolha naquela dada temperatura e composição do sistema é determinada através da média aritmética de ambos os valores de acordo com a Equação 52. O procedimento é repetido por, pelo menos, 3 vezes de maneira que a diferença duas medidas sucessivas seja menor que  $0,1\text{ MPa}$ .

$$P_{bol} = (P_{AB} + P_{DB})/2 \quad (52)$$

### 3.4 Modelagem do comportamento de fases

Para modelagem do ELV da mistura ternária, foram desenvolvidos códigos na linguagem de programação FORTRAN. Para obtenção das pressões de bolha foi utilizada a abordagem simétrica ou  $\phi - \phi$  e o procedimento para resolução do problema do ELV pode ser encontrado em Gmehling *et al.* (2012), porém pode ser descrito brevemente no fluxograma da Figura 9.



Fonte: Adaptado de (GMEHLING *et al.*, 2012).

Como estimativa inicial para a pressão de bolha foi utilizada a correlação proposta por Wilson, como sugerido por Michelsen e Mollerup (2007), para aumentar a velocidade de convergência de resolução, como critério de tolerância ( $\epsilon$ ) foi atribuído um valor de  $10^{-5}$ .

Todas as equações utilizadas foram generalizadas e expressas em função dos fatores de compressibilidades das fases líquida e vapor como exemplificado em Smith, Van Ness e Abbot, (2007) e representadas nas Equações 53 e 54. Isto foi feito com objetivo de melhorar a performance numérica.

$$f(Z^V) = -Z^V + 1 + \beta^V - q\beta^V \frac{Z^V - \beta^V}{(Z^V + \sigma\beta^V)(Z^V + \epsilon\beta^V)} \quad (53)$$

$$f(Z^L) = -Z^L + \beta^L + (Z^L + \epsilon\beta^L)(Z^L + \sigma\beta^L) \left( \frac{1 + \beta^L - Z^L}{q^L\beta^L} \right) \quad (54)$$

As variáveis  $Z^V$  e  $Z^L$  são as compressibilidades do vapor e líquido, os parâmetros  $\beta$  e  $q$  são funções de  $b$  e  $a(T)$  (dependentes da fase na qual o cálculo está sendo realizado), respectivamente, e podem ser calculados através das Equações 55 e 56. As constantes  $\sigma$  e  $\epsilon$  são características da EDEC utilizada, em que para PR estes valores são:  $1 + \sqrt{2}$  e  $1 - \sqrt{2}$  e para SRK/PSRK: 1 e 0, respectivamente.

$$\beta = \frac{bP}{RT} \quad (55)$$

$$q = \frac{a(T)}{bRT} \quad (56)$$

Como pode ser observado nas Equações 53 e 54, para o vapor e o líquido, todas são explícitas em  $Z$ , necessitam de um procedimento iterativo para sua resolução, no presente trabalho foi empregado o método de Newton-Rapson para resolução das equações. Para utilização do procedimento iterativo é necessário um chute inicial e foi atribuído como estimativas iniciais para as Equações 53 e 54, respectivamente, os valores de 1 e  $\beta$ , sendo estes correspondentes a compressibilidade no estado do gás ideal e o valor do volume molar quando a pressão tende ao infinito.

Para utilização do algoritmo de Newton-Rapson é necessário o conhecimento das derivadas das funções objetivo, assim, as derivadas das Equações 57 e 58 são mostradas a seguir.

$$f'(Z^V) = \frac{q\beta^V}{(Z^V + \epsilon\beta^V)(Z^V + \sigma\beta^V)} \left[ -1 + \frac{(Z^V - \beta^V)}{Z^V + \epsilon\beta^V} + \frac{(Z^V - \beta^V)}{Z^V + \sigma\beta^V} \right] - 1 \quad (57)$$

$$f'(Z^L) = \frac{(Z^L + \epsilon\beta^L)(Z^L + \sigma\beta^L)}{q^L\beta^L} \left[ -1 + \frac{-Z^L + \beta^L + 1}{(Z^L + \epsilon\beta^L)} + \frac{-Z^L + \beta^L + 1}{(Z^L + \sigma\beta^L)} \right] - 1 \quad (58)$$

Como mencionado, o fator de compressibilidade para cada fase pode ser obtido através do procedimento iterativo expresso pela Equação 59. O procedimento iterativo se encerraria caso o termo  $|Z^{k+1} - Z^k|/Z^k$  seja menor ou igual a  $10^{-8}$ .

$$Z^{k+1} = Z^k - f(Z)/df(Z) \quad (59)$$

Objetivando simplicidade e otimização no algoritmo os cálculos dos coeficientes de fugacidade das fases também foram generalizados, tal relação pode ser vista na Equação 60.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - \beta^P) - \bar{q}_i I \quad (60)$$

O termo  $\bar{b}_i$  é uma propriedade parcial molar, e é obtida através de derivação da regra de mistura utilizada, o parâmetro  $\bar{q}_i$  é função das regras de mistura utilizada tanto para o parâmetro atrativo como para o repulsivo,  $I$  é dependente da EDEC utilizada, tais parâmetros podem ser calculados com as Equações 61 a 63.

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial b}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (61)$$

$$\bar{q}_i = q \left( 1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right) \quad (62)$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left( \frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta} \right) \quad (63)$$

Analogamente a definição de  $\bar{b}_i$ , o termo  $\bar{a}_i$  é calculado com a Equação 64, lembrando que a derivada também é dependente da regra de mistura.

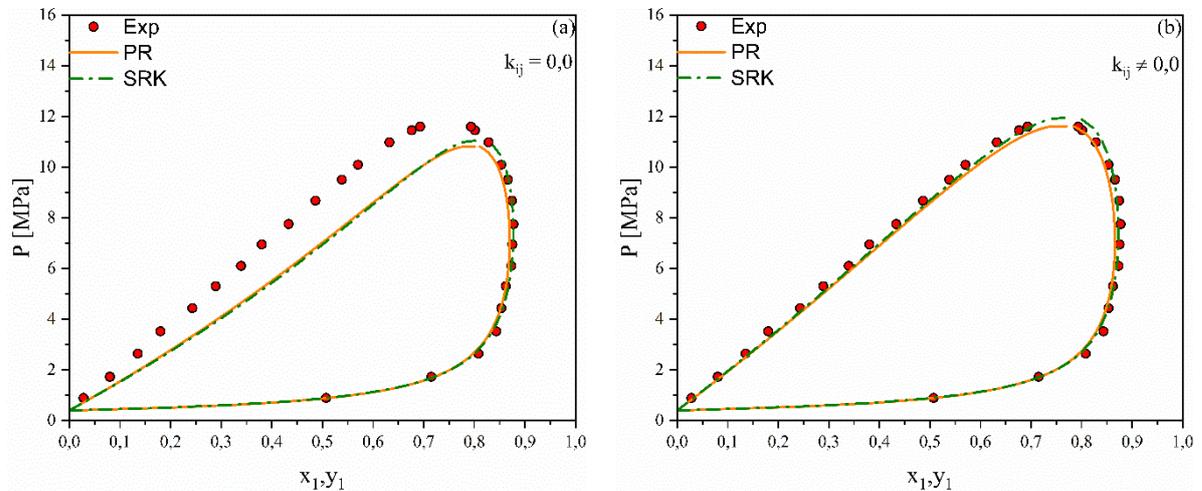
$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial a}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (64)$$

### 3.4.1 Validação da modelagem com sistemas modelo

Antes de realizar a descrição do equilíbrio de fases utilizando os dados experimentais obtidos no trabalho, foram coletados dados experimentais presentes na literatura para formar sistemas – modelo para validação das equações de estado implementadas via código. Para as EDECs como PR e SRK, modelados vários sistemas modelo de diversas classes químicas, um exemplo de resultado da modelagem por ambas EDECs pode ser visualizado na Figura 10. O sistema utilizado é composto por dióxido de carbono(1) e n-hexano (2), em que para este foi criado um diagrama P vs  $x_1, y_1$  e comparado com as observações experimentais obtidas por Li e Robinson (1981).

Na Figura 10-b os valores foram preditos utilizando os valores de  $k_{ij}$  em ambas equações de estado, seus valores foram obtidos em Sandler (2017) e Soave, Gamba e Pellegrini (2010) para as EDECs de PR e SRK, respectivamente, ficando evidente a melhora na descrição da fase líquida com sua utilização o que, de certa forma, já era esperado.

Figura 10 - Predição do sistema modelo dióxido de carbono (1) e n-hexano utilizando as EDEC's de PR e SRK com e sem  $k_{ij}$

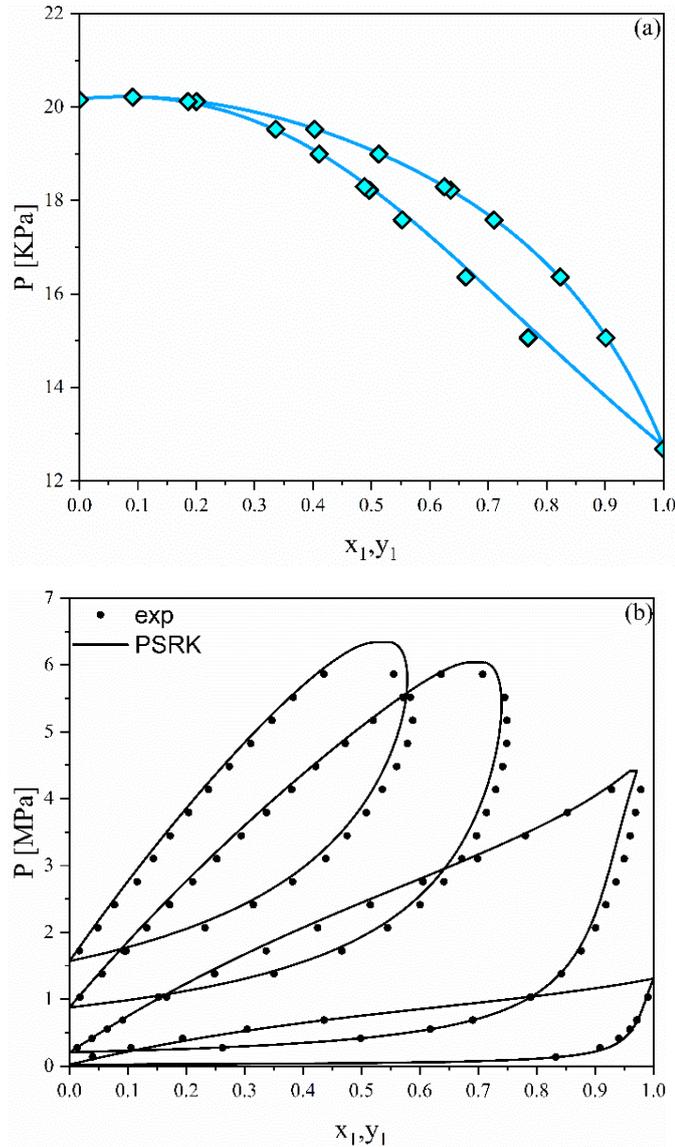


Fonte: Adaptado de (SOAVE; GAMBA; PELLEGRINI, 2010)

Para os modelos preditivos com contribuição de grupos, PSRK e VTPR, adotou-se abordagem similar validando-as para as mais diversas classes de compostos, entretanto a Figura 11-a é exposta a descrição do ELV do binário composto por benzeno e n-hexano, através dos dados expostos no trabalho de Schmid, Schedemann e Gmehling (2014), verificou-se que a equação VTPR descreve com precisão todos os pontos experimentais, o mesmo comentário pode ser feito para PSRK, onde na Figura 11-b descreve o ELV para o binário composto por n-

propano (1) e benzeno (2), apresentando grande concordância com os dados experimentais reportados por Glanville, Sage e Lacey (1950).

Figura 11 – Predições para o sistema modelo (a): benzeno e n-hexano (2) e (b): n-propano (1) e benzeno (2) com as equações VTPR e PSRK, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991; SCHMID; SCHEDEMANN; GMEHLING, 2014)

### 3.5 Medição de densidades

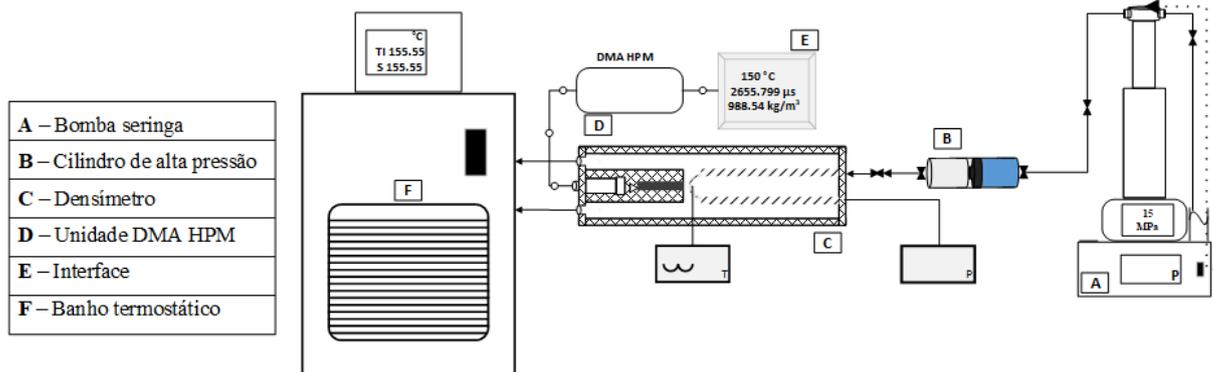
#### 3.5.1 Descrição do aparato experimental

As densidades das misturas ternárias foram medidas utilizando um densímetro vibrante de tubo em U da Anton Paar DMA HPM com uma incerteza  $\pm 0,01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . O

densímetro é capaz de atingir temperaturas e pressões compreendidas entre 263,15 a 473,15K e 0 a 140 MPa, respectivamente.

O equipamento possui uma capacidade de, aproximadamente, 2 cm<sup>3</sup> e a temperatura no interior do tubo é controlada através de um banho termostático Julabo FP50 que atinge temperaturas entre 223,15 a 473,15 K e a temperatura é indicada através de um sensor interno com incerteza < 0,2 K. O DMA HPM é conectado a uma unidade de avaliação mPDS 5 responsável pela conversão das informações do período de oscilação da substância no interior do DMA HPM em densidade. A amostra no interior do densímetro é pressurizada utilizando uma bomba seringa Teledyne Isco Model 65 D capaz de atingir pressões entre 0,07 a 139 MPa com uma incerteza padrão de  $\pm 0,7$  MPa usando água como fluido hidráulico. Um diagrama esquemático pode ser encontrado na Figura 12.

Figura 12 - Diagrama esquemático do aparato para medidas de densidade.



Fonte: Autoria própria

O aparato foi devidamente calibrado e mais detalhes sobre o procedimento de calibração e teste metodológico pode ser visto em Chacon Valero (2020).

### 3.5.2 Descrição do procedimento experimental

Antes do carregamento da amostra no densímetro, utilizou-se tolueno para remoção de possíveis resíduos deixados por experimentos anteriores. Posterior a utilização do tolueno, foi feito o uso de hexano para acelerar o processo de secagem do aparelho, após isso o densímetro foi submetido a um vácuo de, aproximadamente, 0,001 MPa por pelo menos 5 minutos.

A transferência da amostra binária contida em um cilindro de alta pressão para o interior do densímetro foi realizada isobaricamente. Ao término da varredura da faixa de temperatura e pressão das misturas binárias de n-hexadecano e n-butil ciclohexano, o dióxido

de carbono foi injetado no sistema isobaricamente acima da respectiva pressão de bolha da mistura e deixado em repouso por, pelo menos, 12 horas para ser dado início as novas medições.

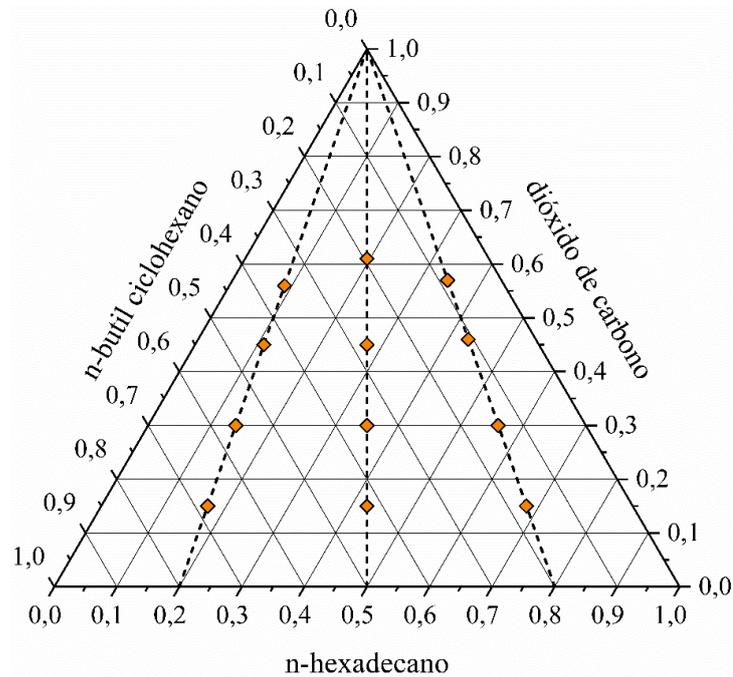
Com cada composição no interior do densímetro, a densidade foi investigada em domínios de temperatura e pressão de, respectivamente, 50 – 130°C com passos de 20°C e de 5 a 100 MPa, tendo a pressão mínima modificada de acordo com o ponto de bolha da amostra para garantir a região homogênea.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Equilíbrio Líquido-Vapor**

No estudo do ELV para o sistema ternário composto n-hexadecano, n-butil ciclohexano e dióxido de carbono foram obtidos um montante de 60 dados experimentais nas temperaturas de: 50, 70, 90, 110 e 130 °C, e todos os dados podem ser encontrados na Tabela A.1, Apêndice A. A Figura 13 exemplifica todas as composições obtidas para o sistema ternário, onde foram obtidas 4 composições distintas para cada região com as respectivas proporções molares de hidrocarbonetos: ricas em n-hexadecano e n-butil ciclohexano e equimolar. Os valores mínimos e máximos respectivos para a composição de dióxido de carbono na mistura ternária para cada fase foram, em sequência: 0,15–0,57; 0,15-0,56; 0,15-0,61.

Figura 13 - Frações molar cobertas para medidas do equilíbrio líquido-vapor



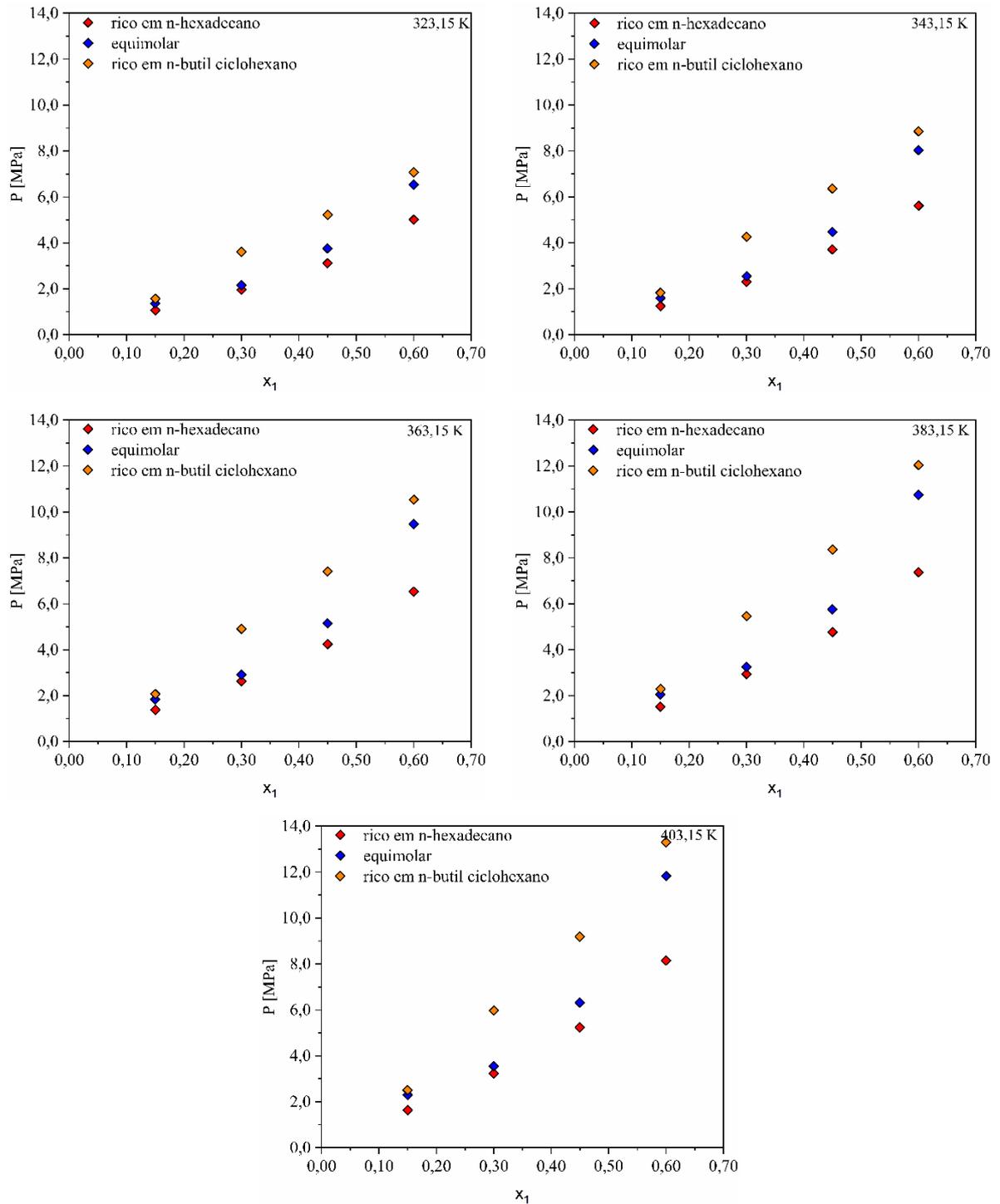
Fonte: Autoria própria (2021)

Os valores máximos e mínimos para as pressões de bolha foram medidas para proporções ricas em n-butil ciclohexano e em n-hexadecano, respectivamente, tal comportamento pode ser atribuído as forças intermoleculares atuantes nas duas regiões. Quando o sistema é rico em n-hexadecano, o dióxido de carbono consegue se solubilizar mais facilmente na parafina, tal comportamento é esperado de acordo com Hou, Maitland e Trusler (2015), acarretando em menores pressões de bolha para essa mistura.

Quando a influência do n-hexadecano é suprimida pela adição de n-butil ciclohexano o efeito causado pela estrutura do alcano cíclico é aumentado, como consequência, as forças atuantes na mistura são, majoritariamente, causadas pela interação do dióxido de carbono e o n-butil ciclohexano. Como reportado por Harris (2010), a molécula do n-butil ciclohexano possui uma conformação do tipo cadeira, o que acarreta em uma forte auto atração, dificultando a solubilidade do dióxido de carbono no mesmo. Por essa razão, pressões de bolha maiores são observadas para a proporção rica em n-butil ciclohexano quando comparadas as do n-hexadecano.

Em relação à influência do dióxido de carbono nas misturas ternárias, constatou-se que este tende a aumentar a pressão de bolha, conforme esperado, onde isto pode ser mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Perfil dos valores experimentais dos pontos de bolha obtidos no trabalho para todas as composições de dióxido de carbono investigadas.

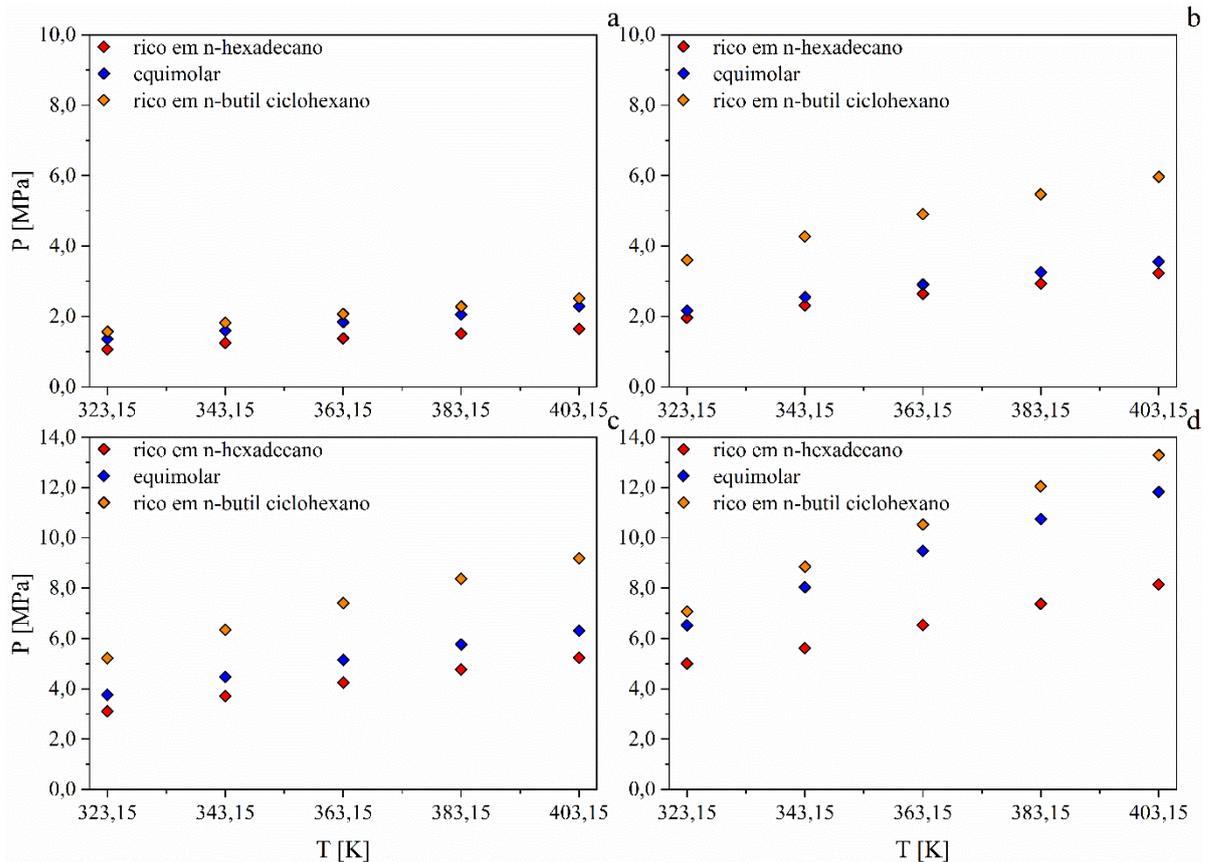


Fonte: Autoria própria (2021)

Através da Figura 14 constatou-se que a inclinação das curvas para as proporções ricas em n-hexadecano e n-butil ciclohexano e equimolar aumentam à medida que a composição de gás e temperatura aumentam. As curvas respectivas às proporções equimolar e rica em n-butil ciclohexano apresentam certa proximidade em baixos teores de dióxido de carbono e em baixas temperaturas, porém tendem a se distanciar à medida que a temperatura e conteúdo de dióxido de carbono aumentam.

A temperatura também influenciou os valores obtidos para os pontos de bolha da mistura ternária. Na Figura 15 observou-se a influência da temperatura no sistema, onde apresentou tendência experimental esperada, em que para o sistema em estudo o incremento de temperatura promove um aumento na pressão de bolha.

Figura 15 – Perfil das pressões de bolha nas composições de dióxido de carbono no sistema ternário estudado. As identificações, em sequência, são composições molares de dióxido de carbono: a:  $\approx 15\%$ ; b:  $\approx 30\%$ ; c:  $\approx 45\%$ ; d:  $\approx 60\%$ .



Fonte: Autoria própria (2022).

Observou-se que o aumento da temperatura promove elevações nos pontos de bolha das misturas, tal efeito pode ser atribuído ao aumento da agitação molecular, promovendo o

enfraquecimento das interações entre os componentes da mistura, favorecendo o aparecimento da fase vapor. Assim, como na Figura 14, na Figura 15 evidenciou-se que as curvas respectivas a proporção rica em n-hexadecano e equimolar tendem a serem mais próximas em baixas temperaturas e composições de gás, porém este comportamento inverte à medida que o teor de dióxido de carbono e temperatura aumentam.

#### 4.1.1 Modelagem do equilíbrio Líquido-Vapor

#### 4.1.2 Regressão do parâmetro de interação binária

Os valores experimentais das pressões de bolha obtidos foram correlacionados utilizando as equações de estado mencionadas na seção 2.5 sendo estas: PR, SRK, PSRK e VTPR. Para as predições com PR e SRK foi realizado um procedimento prévio de regressão do parâmetro de interação binária para ambas as equações ( $k_{ij}$ ). Para a regressão o algoritmo de Levenberg-Marquardt empregado para minimização da função objetivo ( $f_{obj}$ ), sugerida em Terron (2009)

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{dados}} \left( \left( \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{y_i^{calc} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right)^2 \right) \quad (65)$$

O somatório na Equação 65 cobre o conjunto inteiro de dados experimentais ( $N_{dados}$ ),  $P$  é a pressão de bolha e  $y$  a composição da fase vapor, os subscritos calc e exp representam, respectivamente, as propriedades calculadas pelas equações de PR e SRK e a propriedade experimental.

Foram encontradas 6 (seis) referências com dados de ELV para o sistema binário  $CO_2$  e n-hexadecano, contendo um total de 125 dados experimentais cobrindo composições de dióxido de carbono, temperatura e pressão, respectivamente, 0,07-0,91; 314,15-663,75 K e 0,81-26,60 MPa (BRUNNER; TEICH; DOHRN, 1994; D'SOUZA; PATRICK; TEJA, 1988; GUI *et al.*, 2017; HE; XU; GUI, 2021; SEBASTIAN *et al.*, 1980; SPEE; SCHNEIDER, 1991).

Para dióxido de carbono e n-butyl ciclohexano apenas uma referência foi encontrada (HOU; MAITLAND; TRUSLER, 2015),  $x_1 = 0,08-0,94$ ;  $T = 323,15-423,15$  K e  $P = 2,34-20,21$  MPa, totalizando um montante de 21 dados experimentais. Até o presente momento não existe na literatura referências com dados de ELV para o binário n-hexadecano e n-butyl ciclohexano,

portanto o valor do parâmetro de interação binária entre estes componentes foi, convenientemente, mantido com o valor de zero.

Com os dados dos binários (dióxido de carbono e n-hexadecano e dióxido de carbono e n-butyl ciclohexano) foram selecionados 60 pontos experimentais dos 125 do binário composto por dióxido de carbono e n-hexadecano, já para o n-butyl ciclohexano todos os dados foram utilizados. Este procedimento visou selecionar apenas os dados que estão na faixa de operação do experimento. Os resultados das regressões realizadas para as EDECs de PR e SRK estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetro  $k_{ij}$  regredido para as EDECs de PR e SRK

$k_{ij}$ - par	PR	SRK
CO <sub>2</sub> e n-hexadecano	0,0833	0,0000
CO <sub>2</sub> e n-butyl ciclohexano	0,0726	0,1006
n-butyl ciclohexano e n-hexadecano*	0,0000	0,0000

\*Sem dados disponíveis na literatura.

#### 4.1.3 Correção dos parâmetros UNIFAC para PSRK

Para empregar a equação PSRK na predição do ELV, foram utilizadas as correlações comentadas na seção 2.4.4. A Tabela 3 mostra os valores originais e os calculados no presente trabalho com as equações 40, 41 e 42.

Tabela 3 - Valores corrigidos dos subgrupos do método UNIFAC para utilização no modelo PSRK.

	Original UNIFAC		Corrigidos			
	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>
CH <sub>3</sub>	0,90	0,85	1,10	1,03	0,97	0,91
CH <sub>2</sub>	0,67	0,54	0,82	0,66	0,72	0,58
CH	0,45	0,23	-	-	0,48	0,24
			n-hexadecano		n-butyl ciclohexano	

Fonte: Autoria própria (2022).

#### 4.1.4 Resultados das predições

Para analisar a acurácia e simetria das predições feitas pelas EDECs foram utilizados os seguintes indicadores estatísticos expressos nas Equações 66-70.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_i (X^{\text{calc}} - X^{\text{exp}})^2}{N_{\text{dados}}}} \quad (66)$$

$$AAD = \frac{1}{N_{\text{dados}}} \sum_i |X^{\text{cal}} - X^{\text{exp}}| \quad (67)$$

$$\%AARD = \frac{1}{N_{\text{dados}}} \sum_i \left| \frac{X^{\text{calc}} - X^{\text{exp}}}{X^{\text{exp}}} \right| \quad (68)$$

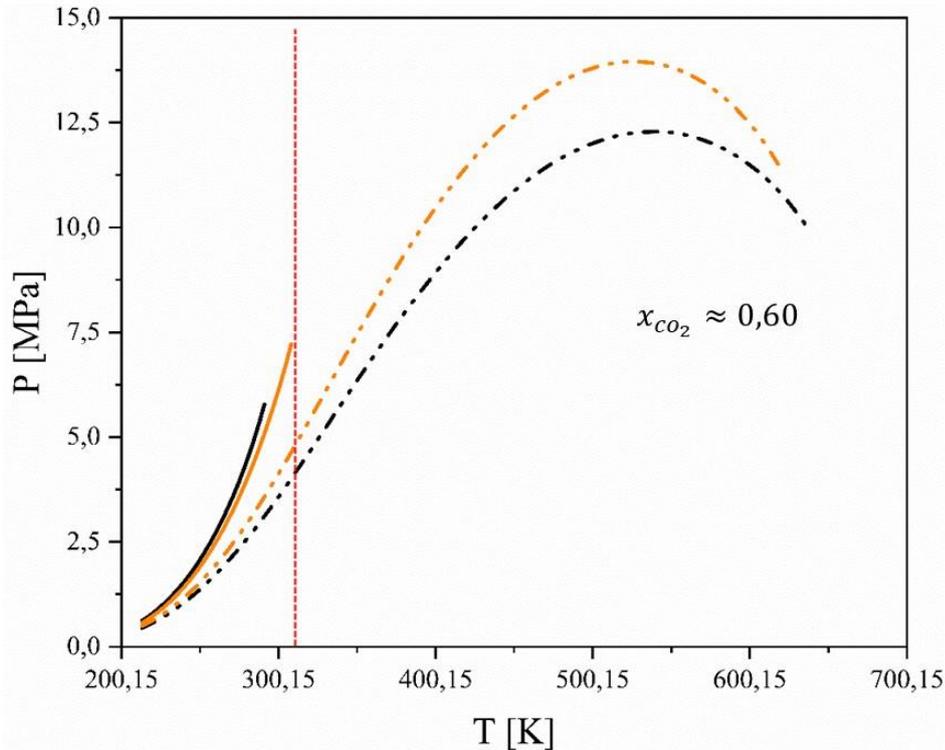
$$\text{bias} = \frac{1}{N_{\text{dados}}} \sum_i (X^{\text{cal}} - X^{\text{exp}}) \quad (69)$$

$$\pm = \sum_i \text{sgn}(X^{\text{calc}} - X^{\text{exp}}) \quad (70)$$

SD (*standard deviation*) é o desvio padrão e fornece uma ideia de dispersão das predições em relação aos valores experimentais, AAD (*average absolute deviation*) é o desvio médio absoluto, %AARD (*average absolute relative deviation*) é o desvio relativo absoluto médio e o mesmo fornece a precisão estatística das predições e por último bias e o sgn que fornecem noção acerca da simetria das predições realizadas, sendo importante para interpretação se os modelos tendem a subestimar ou superestimar os valores experimentais.

As predições foram realizadas com sucesso para todas as composições ternárias das proporções: ricas em n-hexadecano e n-butil ciclohexano e equimolar pelas equações de estado de SRK, PR e VTPR, com a exceção apenas da PSRK, onde foram encontrados problemas nas predições. A Figura 16 ilustra o problema apresentado pela equação PSRK para composições ternária próximas a 60% de dióxido de carbono nas proporções rica em n-hexadecano e equimolar.

Figura 16 - Comparação entre o comportamento das equações de estado de PSRK (linha contínua) e VTPR (linha tracejada). As cores preto e laranja representa, respectivamente, composições próximas a 60 % de dióxido de carbono para as misturas ternárias com proporções rica em n-hexadecano e equimolar.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 16, a Equação VTPR conseguiu prever a curva dos pontos de bolha completamente até, aproximadamente, o ponto crítico da mistura ternária das duas regiões, porém o mesmo não ocorreu com a PSRK. Mesmo utilizando correções dos parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  propostas por Li, Fischer e Gmehling (1998), o modelo não conseguiu realizar as previsões em temperaturas acima de 291,15 K (proporção rica em n-hexadecano) e 308,15 K (proporção equimolar) além de apresentar a seguinte inconsistência: a curva de bolha para proporção rica em n-hexadecano acima da equimolar, comportamento contrário aos observados pelos dados experimentais e as demais EDECs.

Kontogeorgis e Vlamos (2000), em seu trabalho, discorre sobre este tipo de problemática apresentada pelo modelo PSRK, os autores atribuem a inconsistência na estimativa da parcela  $\ln \gamma_i^{\text{comb}}$  para sistemas com alto grau de assimetria pelo método UNIFAC, uma outra explicação é de que esta inconsistência pode estar relacionada aos parâmetros de interação entre os subgrupos da PSRK. Os autores Holderbaum e Gmehling (1991), em seu trabalho, propuseram a PSRK regredindo os valores entre os grupos principais  $\text{CO}_2\text{-CH}_2$  a partir de dados de equilíbrio entre alcanos lineares com cadeias variando de 2-10 carbonos. Mesmo com novos grupos acrescentados na matriz de parâmetros binários do método UNIFAC para

PSRK (HORSTMANN *et al.*, 2005; HORSTMANN; FISCHER; GMEHLING, 2000), os valores que quantificam a interação entre CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> não foram atualizados, por esse motivo as predições para composições próximas a 60% de gás para os sistemas ternários com proporções rica em n-hexadecano e equimolar não foram incluídas na avaliação estatística. A Tabela 4 resume os resultados das predições para o ELV para todos os sistemas ternários estudados.

Tabela 4 - Resultados estatísticos obtidos pelas EDECs avaliadas.

indicador estatístico	PR	SRK	PSRK	VTPR
<b>rica em n-hexadecano</b>				
SD / MPa	1,09	0,91	2,68	0,64
AAD / MPa	0,82	0,68	2,19	0,55
AARD / %	19,81	16,25	70,75	16,07
bias / MPa	0,8	0,64	2,19	0,53
±	16	14	15	18
<b>equimolar</b>				
SD / MPa	0,78	0,76	2,17	0,9
AAD MPa	0,6	0,61	1,72	0,76
AARD / %	13,97	13,73	45,19	16,29
bias / MPa	0,21	0,07	1,72	0,21
±	0	-2	15	10
<b>rica em n-butyl ciclohexano</b>				
SD / MPa	0,92	0,86	2,27	1,09
AAD MPa	0,79	0,75	1,74	0,9
AARD / %	19,49	18,47	32,05	24,24
bias / MPa	0,49	0,4	1,72	0,69
±	8	6	18	6
<b>resultados gerais</b>				
SD / MPa	0,94	0,84	2,37	0,9
AAD MPa	0,74	0,68	1,87	0,74
AARD / %	17,76	16,15	47,6	18,87
bias / MPa	0,5	0,37	1,86	0,48
±	24	18	48	34

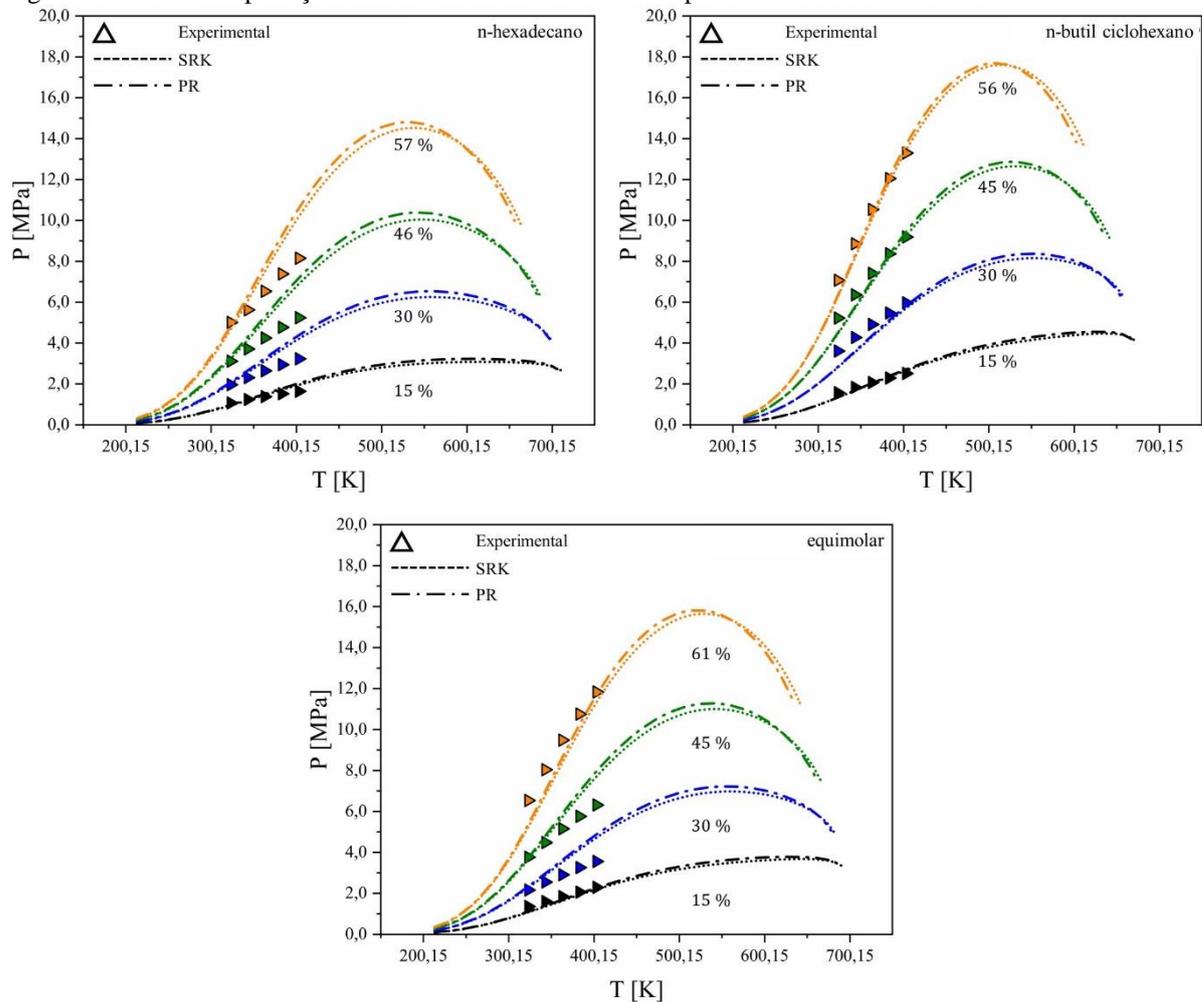
Fonte: Autoria própria (2021).

Como exposto na Tabela 4 os modelos cúbicos convencionais de SRK e PR foram, de forma geral, superiores as suas respectivas formas preditivas, PSRK e VTPR, como já se era esperado, porém a VTPR apresentou resultados similares principalmente para as proporções: equimolar e rica em n-hexadecano, onde nesta última fase o modelo foi superior até mesmo que as EDECs de SRK e PR. Mesmo a VTPR apresentando maiores imprecisões que estas para proporção rica em n-butyl ciclohexano, deve-se ressaltar a importância deste resultado, tendo em vista que a VTPR estima os valores de forma completamente preditiva.

Assim como as variáveis temperatura e composição da mistura influenciavam nos valores determinados para as pressões de bolha, estas mesmas variáveis também influenciaram

diretamente na acurácia das predições realizadas pelas EDECs. O perfil das predições realizadas pelas EDECs de SRK e PR é mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Perfil das predições das curvas de bolha realizadas pelas EDECs de SRK e PR.



Fonte: Autoria própria (2022)

Ao visualizar a Figura 17, verifica-se que as variáveis temperatura, composições do dióxido de carbono e n-hexadecano influenciam no valor predito pelas EDECs de SRK e PR. O aumento de cada uma dessas variáveis possui um efeito positivo na acurácia das duas EDECs. A melhora na predição devido ao aumento da temperatura deve-se ao fato do sistema tender a apresentar maior comportamento próximo ao ideal (pela diminuição da intensidade das forças de atração do sistema), fazendo com que as EDECs apresentem melhores precisões (ATKINS; DE PAULA, 2006).

A influência das composições de dióxido de carbono e n-hexadecano podem ser comentadas em conjunto. A medida em que o sistema se torna rico em dióxido de carbono e n-hexadecano o efeito causado pela assimetria promovida pela conformação da molécula de n-

butil ciclohexano torna-se menos evidente, desta forma o sistema é predominantemente formado por moléculas mais simétricas, tornando o sistema mais “comportado”.

Quando colocados os modelos preditivos em comparação, é incontestável através dos resultados que o modelo PSRK não consegue prever nenhuma das composições ternárias satisfatoriamente, enquanto a VTPR, como mencionado anteriormente, possui precisão comparável aos modelos de SRK e PR, um aspecto positivo para VTPR, sendo esta completamente preditiva, diferentemente das EDECs de PR e SRK que possuem um parâmetro de interação binária cada, ajustado para espécies do sistema.

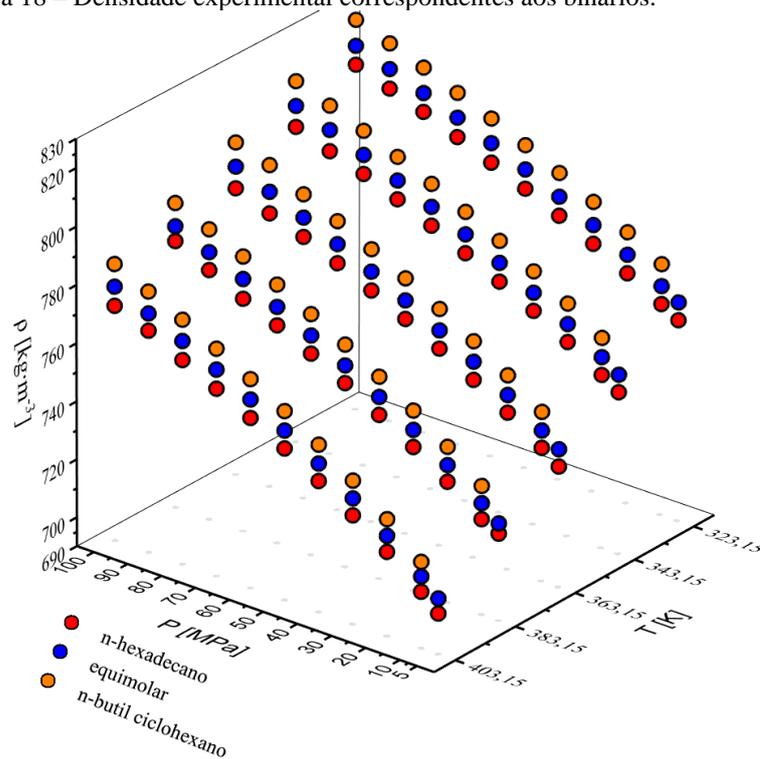
## 5 COMPORTAMENTO VOLUMÉTRICO

### 5.1.1 *Resultados experimentais*

Foram coletados 430 dados experimentais para densidade divididos em 3 composições molares distribuídas nas três proporções: ricas em n-hexadecano e n-butil ciclohexano e equimolar, totalizando nove composições diferentes, cobrindo um alcance de temperatura ( $T = 323,15 - 403,15$  K) e pressão ( $P = 5,0 - 100,0$  MPa). Dentre as composições estudadas 3 correspondem a novos dados para o sistema binário n-hexadecano e n-butil ciclohexano, e todos os valores obtidos no estudo estão disponibilizados no Apêndice B.

Para sistemas binários compostos por n-hexadecano e n-butil ciclohexano foram obtidos 160 dados de densidade (correspondentes a 0% de dióxido de carbono), onde observou-se que os maiores valores de densidade para proporção rica em n-butil ciclohexano e as menores para a proporção rica em n-hexadecano. A Figura 18 ilustra os resultados observados para as misturas binárias de hidrocarbonetos.

Figura 18 – Densidade experimental correspondentes aos binários.

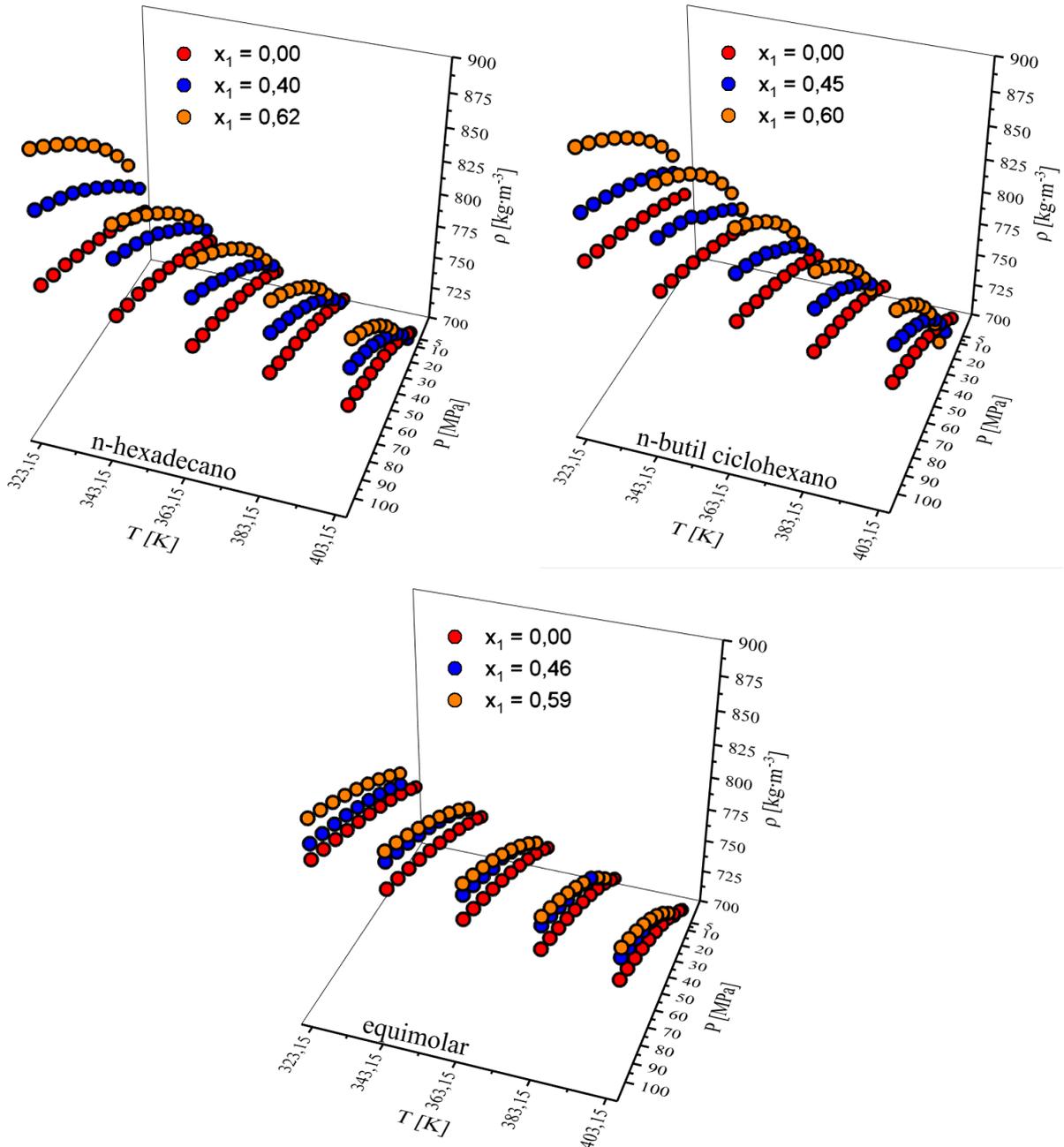


Fonte: Autoria própria (2022).

De acordo com a Figura 18 a modificação das variáveis  $P$  e  $T$  influenciaram no valor final da densidade para os binários, como já era de se esperar. Pôde-se constatar que o comportamento das misturas binárias apresentam comportamento similar as de um líquido regular em relação sua densidade: diminuição com o aumento de  $T$  e aumento com incremento de  $P$ . O resultado indica que o fator de empacotamento da região rica em n-butil ciclohexano para mesma  $P$  e  $T$  é maior que a do n-hexadecano, implicando em uma maior quantidade de matéria ocupada para o mesmo volume.

O efeito na densidade causado pela introdução do dióxido de carbono também foi quantificado. A Figura 19 mostra a influência das variáveis: temperatura, pressão e quantidade de dióxido de carbono em cada uma das proporções investigadas.

Figura 19 - Distribuição dos dados de densidade para as proporções: rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butil ciclohexano



Fonte: Autoria própria (2022).

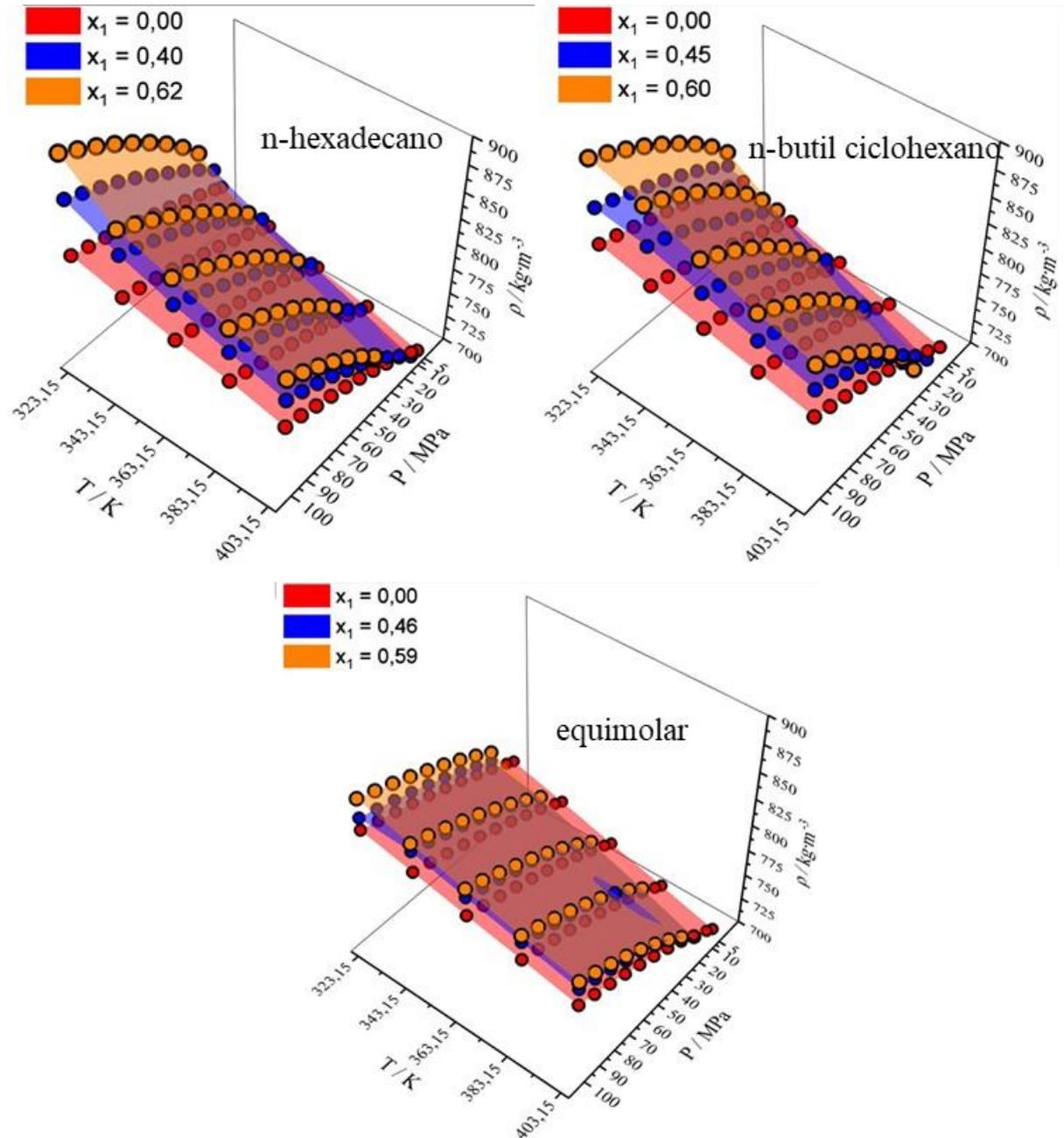
Verificou-se através da Figura 19 que os maiores valores para densidade dos ternários estão situadas nas seguintes condições: altas pressões, baixas temperaturas e com alto teor de dióxido de carbono, e os menores valores em condições opostas: temperaturas mais altas, baixas pressões e baixo conteúdo de dióxido de carbono no sistema. Em cada proporção estudada percebeu-se que as inclinações das isotermas de densidade eram mais acentuadas em baixas temperaturas e pressões, tal observação era mais evidente em misturas com alto teor de dióxido de carbono, este efeito pode ser atribuído a maior capacidade de amortecimento desses

sistemas devido ao maior conteúdo de dióxido de carbono. A inclinação tende a se tornar constante à medida que a pressão da respectiva mistura era elevada, visto que a compressibilidade da amostra diminuía cada vez mais.

É interessante comentar que assim como no estudo do ELV a proporção equimolar apresentou comportamento não usual. Para as misturas ternárias das proporções equimolar e rica n-hexadecano, em composições próximas de dióxido de carbono, esperava-se que as densidades seguissem as mesmas tendências apresentadas para os binários correspondentes a estas proporções (valores de densidade maiores para proporção equimolar), porém o comportamento apresentou inversão.

Um efeito peculiar de cruzamento de isotermas de densidade também ocorreram para todas as proporções investigadas: ricas em n-hexadecano e n-butyl ciclohexano e equimolar, podendo ser constatado verificando os cruzamentos entre os planos de isocomposição, na Figura 20.

Figura 20 – Cruzamento de densidades para as proporções: rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butil ciclohexano.



Fonte: Autoria própria (2022).

O efeito da sobreposição ocorreu em sistemas com alto teor em dióxido de carbono em condições de baixas pressões e altas temperaturas. Este efeito peculiar, segundo Bessières, Saint-Guirons e Daridon (2001) está relacionado as variações da densidade de fluidos puros. Em baixas pressões o dióxido de carbono apresenta valores de densidade inferiores ao n-hexadecano e n-butil ciclohexano e, devido a estar em maior quantidade na mistura, o sistema é majoritariamente composto pelo gás, suprimindo a contribuição dos hidrocarbonetos na densidade da mistura.

### 5.1.2 Correlação do comportamento volumétrico

Para correlação dos dados experimentais utilizou-se a Equação de Tamman-Tait (Equações 41-43). As otimizações dos parâmetros foram realizadas para todas as 9 composições distintas das misturas ternárias. O procedimento de otimização dos parâmetros  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $C$  foi realizado através do algoritmo Levenberg-Marquardt implementado na função *least\_squares* da biblioteca Scipy©. A precisão de cada otimização foi estimada através dos parâmetros estatísticos AARD e RMSD (*root-mean-square-deviation*), o último expresso através da Equação 71.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i^{\text{calc}} - X_i^{\text{exp}})^2}{N_{\text{dados}}}} \quad (71)$$

A Tabela 5 mostra os parâmetros otimizados para todas as composições obtidas de mistura ternária no presente trabalho.

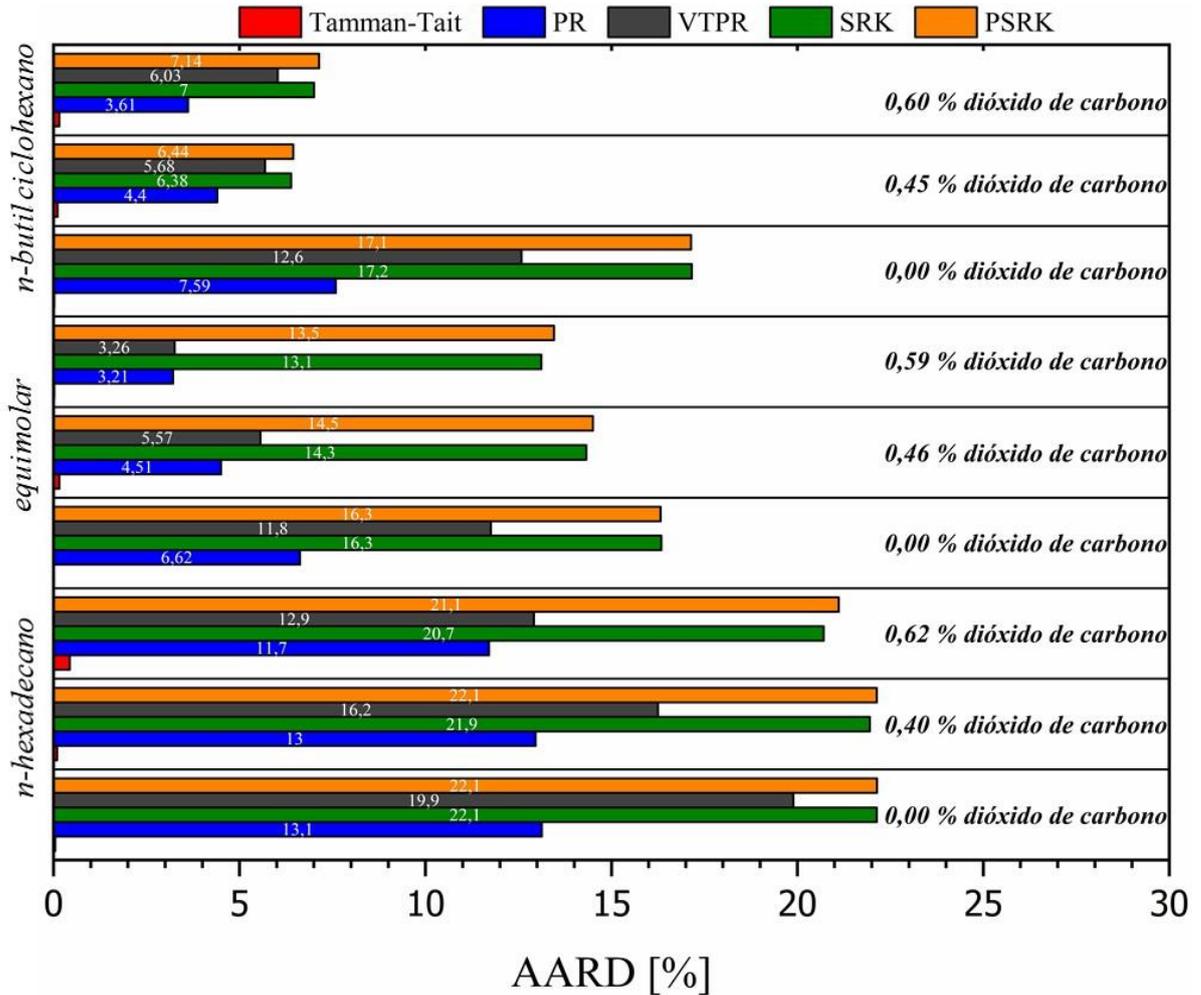
Tabela 5 - Parâmetros otimizados para equação de Tamman-Tait.

	$A_0$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$A_1$ [kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$A_2$ [kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup> ]	$B_0$ [MPa]	$B_1$ [MPa·K]	$B_2$ [MPa·K <sup>2</sup> ]	$C$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$P_{\text{ref}}$ [MPa]
n-hexadecano								
$x_1 = 0,00$	926,86	-0,39	0,00	336,05	-0,93	0,00	0,10	5,0
$x_1 = 0,40$	1255,66	-1,87	0,00	-121,82	1,16	0,00	0,10	10,0
$x_1 = 0,62$	1972,41	-5,42	0,01	-361,34	2,51	0,00	0,12	40,0
equimolar								
$x_1 = 0,00$	967,47	-0,56	0,00	379,97	-1,28	0,00	0,09	5,0
$x_1 = 0,46$	587,33	1,72	0,00	375,25	-1,50	0,00	0,07	20,0
$x_1 = 0,59$	974,84	-0,33	0,00	246,39	-0,70	0,00	0,09	20,0
n-butil ciclohexano								
$x_1 = 0,0$	985,84	-0,60	0,00	450,51	-1,65	0,00	0,09	10,0
$x_1 = 0,45$	940,59	0,07	0,00	604,84	-2,74	0,00	0,08	20,0
$x_1 = 0,60$	1091,81	-0,34	0,00	299,19	-1,32	0,00	0,08	30,0

Fonte: Autoria própria (2021).

Com os parâmetros otimizados, avaliou-se a precisão do ajuste. As EDECs foram incluídas também para avaliar a capacidade de predição da região monofásica, um comparativo entre os AARDs obtidos para os modelos em cada composição avaliada que pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Comparativo dos AARDs obtidos pelos modelos para cada composição para as proporções estudadas.

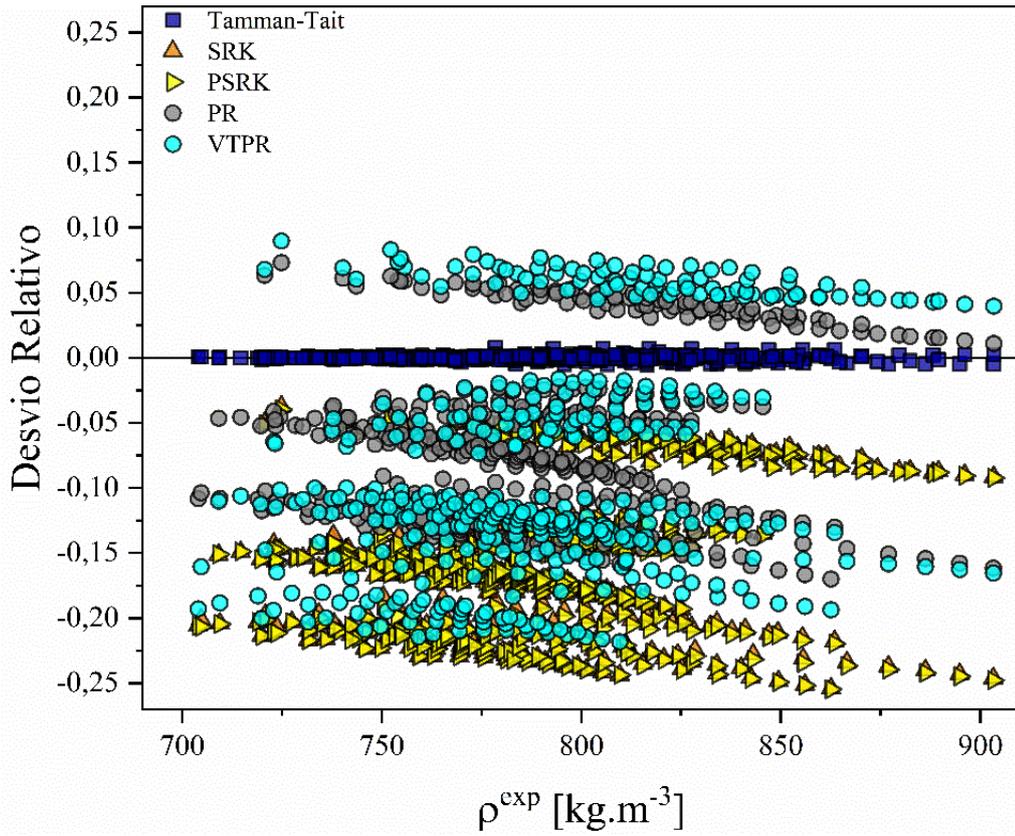


Fonte: Autoria própria (2022).

Como esperava-se, a equação de Tamman-Tait obteve o melhor desempenho para todas as composições de dióxido de carbono investigadas, logo em seguida tem-se as EDECs de PR e VTPR com resultado similar. As EDECs obtiveram suas maiores imprecisões para composições de dióxido de carbono para misturas ternárias ricas em n-hexadecano, e as melhores, ricas em n-butil ciclohexano. Percebeu-se que as EDECs apresentam uma tendência a melhorar a predição das densidades à medida que o dióxido de carbono é acrescentado nos sistemas, isto fica evidente principalmente na região equimolar e n-butil ciclohexano.

Através da dispersão das predições apresentadas na Figura 22, pôde-se tecer comentários acerca das forças intermoleculares atuantes nas misturas ternárias investigadas.

Figura 22 - Desvios relativos obtidos pelas equações, em sequência: Tamman-Tait, SRK, PSRK, PR e VTPR.



Fonte: Autoria própria (2022).

As EDECs, de acordo com a Figura 22, tendem a subestimar o dado experimental, indicativo que as EDECs tendem a fazer suas previsões considerando forças atrativas maiores do que realmente há. O comparativo da Equação de Tamman-Tait com as EDECs para avaliar as melhores acurácias na estimativa da densidade da fase líquida. A Tabela 6 resume os indicadores estatísticos das previsões realizadas.

Tabela 6 - Resultado dos parâmetros estatísticos para as Equações avaliadas na previsão da densidade da fase líquida.

	Tait	SRK	PR	PSRK	VTPR
<b>RMSD [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	1,45	68,85	131,80	132,80	94,92
<b>AARD / %</b>	0,11	15,73	7,69	15,86	10,78

Fonte: Autoria própria (2021).

Como resultado o AARD, de forma crescente foi: Tamman-Tait (0,11 %) < PR (7,69 %) < VTPR (10,78) < SRK (15,73 %) < PSRK (15,86 %). Como já era de se esperar Tamman-Tait obteve os melhores resultados de AARD, tal equação por sua vez faz uso do banco de dados utilizado na previsão para regressão dos parâmetros, tornando desleal o comparativo com as demais EDECs. As EDECs de PR e SRK obtiveram resultados similares quando

comparadas as suas preditivas (PSRK e VTPR, respectivamente), porém os melhores resultados dentre as EDECs foram obtidos através de PR e VTPR.

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho o comportamento de fase e volumétrico para o sistema ternário composto por n-hexadecano, n-butil ciclohexano e dióxido de carbono foi investigado para diferentes proporções: rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butil ciclohexano para frações molares similares de gás.

Para o equilíbrio líquido – vapor foram determinados 60 pontos experimentais de pressões de bolha para proporções molares de hidrocarbonetos no sistema: rico em n-hexadecano, equimolar e rico em n-butil ciclohexano. Constatou-se que as maiores pressões de bolha foram respectivas a proporção rica em n-butil ciclohexano e as menores, rica em n-hexadecano. Os dados de equilíbrio obtidos foram utilizados para avaliar a capacidade preditiva das EDECs de SRK, PR e suas respectivas formas, PSRK e VTPR. Dentre todas EDECs avaliadas, as que obtiveram melhores acurácias foram as EDECs convencionais de PR (AARD: 17,76 %) e SRK (AARD: 16,15 %), porém com precisão não tão distante, a VTPR (AARD: 18,87 %), sendo esse um feito muito positivo tendo em vista que a VTPR estima os valores da pressão de bolha de maneira completamente preditiva. Já na predição do equilíbrio a equação de PSRK encontrou algumas limitações em composições com alto teor de dióxido de carbono nas regiões equimolar e rica em n-hexadecano, apresentando comportamento inconsistente com o esperado.

Em síntese, para predições de sistemas similares compostos por: n-alcano, ciclo alcano e dióxido de carbono, pode-se sugerir tanto as EDECs de SRK como a de PR, porém caso o fator acêntrico não esteja disponível, a aplicação da VTRP fornecerá resultados similares as das EDECs de PR e SRK.

No comportamento volumétrico obteve-se 430 dados experimentais da fase líquida nas proporções: rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butil ciclohexano. Para os binários de n-hexadecano e n-butil ciclohexano os maiores e menores valores obtidos para a densidade da fase líquida foram para as proporções ricas em n-butil ciclohexano e n-hexadecano. Para as misturas ternárias foram, na sequência do maior para o menor: n-butil ciclohexano, n-hexadecano e equimolar.

Os dados de densidade, para cada composição, foram correlacionados para obter os parâmetros otimizados da Equação de Tamman-Tait para as nove composições distintas. Com

os parâmetros otimizados foi realizado um comparativo entre Tamman-Tait e as EDECs na predição da densidade das misturas, obtendo um resultado esperado, em ordem crescente de AARD: Tamman-Tait (AARD: 0,11 %) < PR (AARD: 7,69 %) < VTPR (AARD: 10,78 %) < SRK (AARD: 15,73) < PSRK (AARD: 15,86).

A equação de Tamman-Tait, caso tenha-se disponível um banco de dados experimental, pode ser aplicada em condições operacionais nas quais o banco de dados esteja inserido e até para leves extrapolações, porém caso não haja um banco de dados as EDECs de PR e VTPR continuam sendo as melhores opções.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHLERS, J.; GMEHLING, J. Development of an universal group contribution equation of state I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 191, n. 1–2, p. 177–188, 2001.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8. ed. New York: Oxford University Press, 2006.
- BESSIÈRES, D.; SAINT-GUIRONS, H.; DARIDON, J. L. Volumetric behaviour of decane + carbon dioxide at high pressures. Measurement and calculation. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 46, n. 5, p. 1136–1139, 2001.
- BRASIL. **Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br>>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- BRUNNER, G.; TEICH, J.; DOHRN, R. Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 100, n. C, p. 253–268, set. 1994.
- CHACON VALERO, A. M. **Study of Phase and Volumetric Behavior of Hydrocarbons and Carbon Dioxide Ternary Mixtures Under High-Temperature and High-Pressure Conditions**. Dissertação (Mestrado)—Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2020.
- CHEN, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Modification of PSRK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 200, n. 2, p. 411–429, 2002.
- CIBULKA, I.; HNĚDKOVSKÝ, L. Liquid Densities at Elevated Pressures of n -Alkanes from C<sub>5</sub> to C<sub>16</sub> : A Critical Evaluation of Experimental Data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 41, n. 4, p. 657–668, 1 jan. 1996.
- CRAMER, H. C.; SWIFT, G. W. Phase Behavior of Carbon Dioxide in Admixture with n-Butane, n-Decane, n-Butylcyclohexane, and n-Butylbenzene at 344 K and Approximately 9600 kPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 30, n. 1, p. 63–66, 1985.
- CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. São Paulo: Blucher, 2012.

D'SOUZA, R.; PATRICK, J. R.; TEJA, A. S. High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n -Hexadecane and carbon dioxide - water systems. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 66, n. 2, p. 319–323, abr. 1988.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, n. 1–2, p. 213–282, 1995.

DOHRN, R.; FONSECA, M. S.; PEPER, S. Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, 2012.

DOHRN, R.; PEPER, S.; FONSECA, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). **Fluid Phase Equilibria**, v. 288, n. 1–2, p. 1–54, 2010.

DOHRN, R.; PFOHL, O. Thermophysical properties - Industrial directions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194–197, p. 15–29, 2002.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

GAO, Y. et al. Estimation and Correlation of Phase Equilibrium of CO<sub>2</sub>-Hydrocarbon Systems with PRMHV2-UNIFAC and PRMHV2-NRTL Models. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 2, p. 655–663, 2020.

GHANBARI, M.; AHMADI, M.; LASHANIZADEGAN, A. A comparison between Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong cubic equations of state from modification perspective. **Cryogenics**, v. 84, p. 13–19, 2017.

GLANVILLE, J. W.; SAGE, B. H.; LACEY, W. N. Volumetric and Phase Behavior of Propane-Benzene System. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 508–513, 1 mar. 1950.

GMEHLING, J. et al. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

GUI, X. et al. Measurement and Correlation of High Pressure Phase Equilibria for CO<sub>2</sub> + Alkanes and CO<sub>2</sub> + Crude Oil Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n.

11, p. 3807–3822, 9 nov. 2017.

HARRIS, R. **Oxidation of n-butylcyclohexane in the low temperature region**. Tese (Doutorado)—Philadelphia: Drexel University, 2010.

HE, J.; XU, X.; GUI, X. New Vapor-Liquid Phase Equilibrium Data of CO<sub>2</sub> in Several Heavy n-Alkanes at High Pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 66, n. 4, p. 1600–1610, 2021.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, n. 2–3, p. 251–265, 1991.

HOLZAPFEL, K. et al. Volume and isothermal compressibility of some normal alkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>) + 2, 3-dimethylbutane, + methylcyclopentane, + butylcyclohexane, + benzene, + 2-propanone. 1987.

HORSTMANN, S. et al. PSRK group contribution equation of state: Comprehensive revision and extension IV, including critical constants and  $\alpha$ -function parameters for 1000 components. **Fluid Phase Equilibria**, v. 227, n. 2, p. 157–164, 2005.

HORSTMANN, S.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: Revision and extension III. **Fluid Phase Equilibria**, v. 167, n. 2, p. 173–186, 2000.

HOU, S.-X. X.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. P. M. Phase equilibria of (CO<sub>2</sub>+butylbenzene) and (CO<sub>2</sub>+butylcyclohexane) at temperatures between (323.15 and 423.15)K and at pressures up to 21MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 387, p. 111–116, fev. 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Data and statistics**. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

KHAIRUTDINOV, V. F. et al. New Design of the High-Pressure Optical Cell for Vapor – Liquid Equilibrium Measurements . Supercritical Binary Mixture ( Propane / n - Butane ) + Acetophenone. 2020.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. Equations of state in three centuries. Are we closer to arriving to a single model for all applications? **Chemical Engineering Science: X**, v. 7, p. 100060, 2020.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. Industrial requirements for thermodynamic and transport properties: 2020. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 13, p. 4987–5013, 2021.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

KONTOGEORGIS, G. M.; VLAMOS, P. M. An interpretation of the behavior of EoS/G(E) models for asymmetric systems. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 13, p. 2351–2358, 2000.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007.

LI, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 143, n. 1–2, p. 71–82, 1998.

LI, Y. H.; DILLARD, K. H.; ROBINSON, R. L. Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-n-Hexane at 40, 80, and 120 °C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 26, n. 1, p. 53–55, 1981.

MARTIN, J. J. Cubic Equations of State - Which? **Ind Eng Chem Fundam**, v. 18, n. 2, p. 81–97, 1979.

MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, n. C, p. 91–108, 1983.

MICHELSSEN, M.; MOLLERUP, J. **Thermodynamic Modelling: Fundamentals and Computational Aspects**. 2. ed. Denmark: TIE-LINE PUBLICATIONS, 2007.

MOLLERUP, J. A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 25, n. 3, p. 323–327, 1986.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, n. 1–2, p. 361–372, 1996.

- NASCIMENTO, F. P. et al. Phase behavior of CO<sub>2</sub>/toluene, CO<sub>2</sub>/n-decane and CO<sub>2</sub>/toluene/n-decane: Experimental measurements and thermodynamic modeling with SAFT-VR Mie equation of state. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 154, p. 1–9, 2019.
- OLIVEIRA, J. A. F. et al. Levenberg-Marquardt method applied to the determination of vapor-liquid equilibrium model parameters. **Latin American Applied Research**, v. 44, n. 4, p. 319–324, 2014.
- PAREDES, M. L. L. et al. Density of n-heptane + n-dodecane and carbon dioxide + n-heptane + n-dodecane mixtures up to 70 mpa from (293.15 to 363.15) k. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 66, n. 3, p. 1305–1318, 2021.
- PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7–23, 1982.
- PENG, D. Y. **The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs**. Gas Processors Association, 1978
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- PINA-MARTINEZ, A. et al. Analysis of the Combinations of Property Data That Are Suitable for a Safe Estimation of Consistent Two  $\alpha$ -Function Parameters: Updated Parameter Values for the Translated-Consistent tc-PR and tc-RK Cubic Equations of State. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 63, n. 10, p. 3980–3988, 2018.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 1986.
- REDLICH, O.; KWONG J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chemical reviews**, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.
- ROMEO, R. et al. Densités liquides expérimentales du cis-1,3,3,3- tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze(Z)) et du trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (R1233zd(E)). **International Journal of Refrigeration**, v. 79, p. 176–182, 2017.

- ROMEO, R.; GIULIANO ALBO, P. A.; LAGO, S. Density of standard seawater by vibrating tube densimeter: Analysis of the method and results. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 154, n. October, p. 103157, 2019.
- SANCHEZ-VICENTE, Y.; TRUSLER, J. P. M. Saturated-Phase Densities of (CO<sub>2</sub> + Methylcyclohexane) at Temperatures from 298 to 448 K and Pressures up to the Critical Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2021.
- SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, And Engineering Thermodynamics**. 5. ed. Delaware: John Wiley & Sons, 2017.
- SCHMID, B.; SCHEDEMANN, A.; GMEHLING, J. Extension of the VTPR group contribution equation of state: Group interaction parameters for additional 192 group combinations and typical results. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 8, p. 3393–3405, 2014.
- SEBASTIAN, H. M. et al. Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + n-decane and carbon dioxide + n-hexadecane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 25, n. 2, p. 138–140, 1 abr. 1980.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOT, M. M. **Introdução A Termodinâmica Da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972.
- SOAVE, G.; GAMBA, S.; PELLEGRINI, L. A. SRK equation of state: Predicting binary interaction parameters of hydrocarbons and related compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 2, p. 285–293, 2010.
- SONG, Y. et al. Densities and Volumetric Characteristics of Binary System of CO<sub>2</sub> + Decane from (303.15 to 353.15) K and Pressures up to 19 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 12, p. 3399–3407, 13 dez. 2012.
- SPEE, M.; SCHNEIDER, G. M. M. Fluid phase equilibrium studies on binary and ternary mixtures of carbon dioxide with hexadecane, 1-dodecanol, 1,8-octanediol and dotriacontane at 393.2 K and at pressures up to 100 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 65, n. C, p. 263–274, jan.

1991.

TERRON, L. R. **Termodinâmica química aplicada**. 1. ed. Barueri: Manole, 2009.

THEMIS, M. **Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics with applications for chemical processes**. 1. ed. Paris: Prentice-Hall, Inc, 2014.

TWU, C. H. et al. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 69, p. 33–50, 1991.

VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.

VIDAL, J. Mixing rules and excess properties in cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 6, p. 787–791, 1978.

ZHAO, C. et al. Review of density measurements and predictions of CO<sub>2</sub>-alkane solutions for enhancing oil recovery. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 4, p. 2914–2935, 2021.

## APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Neste Apêndice estão contidos todos os dados experimentais para os pontos de bolha do sistema ternário composto por n-hexadecano, n-butil ciclohexano e dióxido de carbono. As regiões foram exploradas de por 3 proporções distintas para os hidrocarbonetos: rica em n-hexadecano, equimolar e rica em n-butil ciclohexano.

Tabela A.1 – Dados de pressões de bola obtidos para a mistura ternária em estudo.

<sup>a</sup> T / K	$x_1^a$ e $x_2^b$	<sup>c</sup> P / MPa	T / K	$x_1^a$ e $x_2^b$	P / MPa	T / K	$x_1^a$ e $x_2^b$	P / MPa	T / K	$x_1^a$ e $x_2^b$	P / MPa	T / K	$x_1^a$ e $x_2^b$	P / MPa
323,15	0,15 e 0,68	1,07	343,15	0,15 e 0,68	1,24	363,15	0,15 e 0,68	1,38	383,15	0,15 e 0,68	1,52	403,15	0,15 e 0,68	1,64
	0,30 e 0,56	1,96		0,30 e 0,56	2,31		0,30 e 0,56	2,64		0,30 e 0,56	2,94		0,30 e 0,56	3,23
	0,46 e 0,43	3,11		0,46 e 0,43	3,71		0,46 e 0,43	4,25		0,46 e 0,43	4,77		0,46 e 0,43	5,24
	0,57 e 0,34	5,01		0,57 e 0,34	5,62		0,57 e 0,34	6,53		0,57 e 0,34	7,38		0,57 e 0,34	8,15
323,15	0,15 e 0,43	1,36	343,15	0,15 e 0,43	1,60	363,15	0,15 e 0,43	1,84	383,15	0,15 e 0,43	2,06	403,15	0,15 e 0,43	2,29
	0,30 e 0,35	2,16		0,30 e 0,35	2,55		0,30 e 0,35	2,91		0,30 e 0,35	3,26		0,30 e 0,35	3,56
	0,45 e 0,28	3,76		0,45 e 0,28	4,48		0,45 e 0,28	5,15		0,45 e 0,28	5,76		0,45 e 0,28	6,31
	0,61 e 0,20	6,53		0,61 e 0,20	8,04		0,61 e 0,20	9,48		0,61 e 0,20	10,75		0,61 e 0,20	11,83
323,15	0,15 e 0,17	1,57	343,15	0,15 e 0,17	1,83	363,15	0,15 e 0,17	2,07	383,15	0,15 e 0,17	2,29	403,15	0,15 e 0,17	2,51
	0,30 e 0,14	3,61		0,30 e 0,14	4,27		0,30 e 0,14	4,91		0,30 e 0,14	5,47		0,30 e 0,14	5,97
	0,45 e 0,11	5,22		0,45 e 0,11	6,36		0,45 e 0,11	7,41		0,45 e 0,11	8,37		0,45 e 0,11	9,19
	0,56 e 0,09	7,07		0,56 e 0,09	8,86		0,56 e 0,09	10,54		0,56 e 0,09	12,05		0,56 e 0,09	13,30

<sup>b</sup> temperature experimental em kelvin, <sup>a-b</sup> são as fração molar experimental de dióxido de carbono e n-hexadecano: incerteza padrão  $u(x_1) = 0,001$  e <sup>c</sup> pressão de bolha experimental em MPa.

## APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS DENSIDADES DAS MISTURAS TERNÁRIAS

Tabela B.1 – Dados de experimentais para a densidade do sistema ternário composto por dióxido de carbono + n-hexadecano + n-butil ciclohexano.

T / K	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	T / K	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15	T / K	323,15	343,15	363,15	383,15	403,15
P [MPa]	rica em n-hexadecano					P [MPa]	rica em n-hexadecano					P [MPa]	rica em n-hexadecano				
$x_1 = 0,0$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$					$x_1 = 0,40$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$					$x_1 = 0,62$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$				
5,00	759,26	745,75	731,54	719,91	703,98	5,00	-	-	-	-	-	5,00	-	-	-	-	-
10,00	762,83	749,69	735,94	722,84	709,41	10,00	782,91	760,16	742,25	723,65	704,72	10,00	-	-	-	-	-
20,00	769,42	756,97	743,98	731,59	718,97	20,00	794,89	773,11	754,91	738,02	720,81	20,00	811,22	778,44	758,27	-	-
30,00	775,57	763,68	751,20	739,45	727,42	30,00	805,72	784,07	766,11	750,17	734,26	30,00	828,48	792,95	774,97	753,81	-
40,00	781,24	769,71	757,90	746,43	735,10	40,00	815,42	793,94	776,14	761,28	746,13	40,00	843,04	805,49	789,10	769,86	750,39
50,00	786,57	775,50	764,08	753,30	742,20	50,00	825,22	803,10	785,23	771,34	756,92	50,00	855,62	816,96	801,40	783,54	765,33
60,00	791,61	781,01	769,85	759,39	748,60	60,00	834,18	812,77	793,63	780,45	766,32	60,00	866,58	827,65	812,59	795,74	778,50
70,00	796,46	786,08	775,23	765,07	754,57	70,00	842,48	820,74	801,33	788,94	775,82	70,00	876,99	837,76	822,88	806,51	790,19
80,00	801,20	790,85	780,29	770,20	760,38	80,00	849,42	827,67	810,30	796,62	783,96	80,00	886,28	846,97	832,36	816,49	800,88
90,00	805,28	794,73	784,40	776,05	766,43	90,00	856,06	833,96	817,64	803,79	791,48	90,00	894,85	855,46	841,09	825,50	810,53
100,00	809,62	799,15	789,06	782,02	770,96	100,00	862,56	840,04	824,18	811,08	798,57	100,00	903,30	863,49	849,26	833,96	819,46
$x_1 = 0,0$	equimolar					$x_1 = 0,46$	equimolar					$x_1 = 0,59$	equimolar				
5,00	765,40	751,77	737,49	723,43	709,14	5,00	-	-	-	-	-	5,00	-	-	-	-	-
10,00	769,01	755,79	741,89	728,32	714,65	10,00	-	-	-	-	-	10,00	-	-	-	-	-
20,00	775,81	763,16	750,05	737,31	724,50	20,00	783,58	774,28	758,38	741,15	722,92	20,00	792,18	775,49	758,87	741,66	723,23
30,00	782,04	769,93	757,45	745,35	733,23	30,00	790,92	783,49	768,88	753,56	737,52	30,00	800,81	785,11	769,78	754,27	737,87
40,00	787,80	776,18	764,18	752,61	741,12	40,00	797,58	791,28	777,91	765,95	749,36	40,00	808,70	793,77	779,36	764,99	750,33
50,00	793,22	782,00	770,47	759,38	748,34	50,00	803,67	798,35	785,99	773,12	759,50	50,00	815,91	801,65	788,02	774,43	761,14
60,00	798,33	787,47	776,33	765,62	754,96	60,00	809,09	804,76	793,25	781,16	768,32	60,00	822,60	808,92	795,96	782,91	770,74
70,00	803,15	792,55	781,79	771,42	761,14	70,00	814,31	810,77	797,42	785,86	774,42	70,00	828,84	815,63	803,14	790,66	779,40
80,00	807,69	797,40	786,93	776,98	766,92	80,00	818,95	816,25	803,35	792,80	781,55	80,00	834,70	821,96	809,86	797,82	787,21
90,00	812,03	802,03	791,82	782,21	772,35	90,00	823,32	821,30	808,93	798,77	787,91	90,00	840,21	827,87	816,15	804,49	794,36
100,00	816,11	806,38	796,50	787,11	777,54	100,00	827,56	826,04	814,15	804,34	793,84	100,00	845,45	833,45	822,07	810,73	801,05
$x_1 = 0,0$	rica em n-butyl ciclohexano					$x_1 = 0,45$	rica em n-butyl ciclohexano					$x_1 = 0,60$	rica em n-butyl ciclohexano				
5,00	-	-	-	-	-	5,00	-	-	-	-	-	5,00	-	-	-	-	-
10,00	776,56	762,42	748,32	734,26	719,67	10,00	-	-	-	-	-	10,00	-	-	-	-	-
20,00	783,54	770,20	756,81	743,61	730,20	20,00	804,09	784,89	764,77	743,60	720,63	20,00	817,30	786,15	754,05	-	-
30,00	789,99	777,26	764,48	751,98	739,33	30,00	813,72	796,42	778,44	759,97	740,24	30,00	834,13	808,98	781,07	754,68	724,83
40,00	795,97	783,74	771,53	759,55	747,58	40,00	822,18	806,44	789,75	772,82	755,69	40,00	847,86	826,71	800,53	776,47	752,24
50,00	801,55	789,72	778,04	766,52	755,01	50,00	829,77	815,28	799,68	783,91	768,44	50,00	859,67	841,35	816,36	793,80	772,88
60,00	806,78	795,37	784,04	772,95	761,93	60,00	836,60	823,24	808,54	793,63	779,42	60,00	870,16	853,89	829,85	808,45	789,72
70,00	811,68	800,69	789,68	779,08	768,31	70,00	842,92	834,16	818,75	804,21	789,11	70,00	879,64	864,73	841,54	821,17	803,94
80,00	816,45	805,71	794,93	784,70	774,23	80,00	848,82	840,90	826,16	812,16	797,74	80,00	888,18	874,21	851,94	832,52	816,41
90,00	820,86	810,40	801,01	790,06	779,87	90,00	854,29	847,04	832,92	819,40	805,52	90,00	896,12	882,42	861,51	842,75	827,46
100,00	825,08	814,88	804,81	795,10	785,30	100,00	859,46	852,60	839,14	826,09	812,90	100,00	903,37	889,55	870,26	852,18	837,09

## ANEXO A – PROPRIEDADES CRÍTICAS DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS NO TRABALHO

Neste Anexo contém os dados experimentais das propriedades críticas, fator acêntrico e dos parâmetros ajustáveis para as equação de  $\alpha(T)$  propostas por Mathias e Copeman (1983) e Twu *et al.* (1991). As referências de onde os dados foram obtidos podem ser encontradas no rodapé da Tabela C.1

Componente	Formula	MM [g·mol <sup>-1</sup> ]	T <sub>c</sub> [K] <sup>a</sup>	P <sub>c</sub> [MPa] <sup>a</sup>	$\omega^a$	Z <sub>c</sub> <sup>b</sup>	c <sub>1</sub> <sup>a</sup>	c <sub>2</sub> <sup>a</sup>	c <sub>3</sub> <sup>a</sup>	L <sup>c-d</sup>	M <sup>c-d</sup>	N <sup>c-d</sup>
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	44,01	304,20	7,38	0,23	0,27	0,83	0,17	-1,70	0,90	0,99	0,77
n-Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,44	722,40	1,40	0,24	0,24	1,59	-0,64	1,51	0,34	0,81	1,31
n-Butil ciclohexano	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140,27	667,00	3,15	0,35	0,26	1,01	0,00	0,00	1,56	1,00	0,48

<sup>a</sup>Horstmann; Fischer e Gmehling (2000); <sup>b</sup>Poling, Prausnitz e O'Connell (2000); <sup>c</sup>Ahlers e Gmehling (2001); <sup>d</sup>Pina-Martinez *et al.* (2018)

## ANEXO B – MÉTODO UNIFAC

Neste Apêndice contém a descrição do método UNIFAC utilizado nos cálculos dos coeficientes de atividade da fase líquida utilizados nas predições pelas equações de estado de PSRK e VTPR.

O coeficiente de atividade de uma espécie em uma mistura através do método UNIFAC é obtido através de duas contribuições distintas: contribuição residual ( $\ln \gamma_i^R$ ) e combinatorial ( $\ln \gamma_i^C$ ), ambas são resultados das interações intermoleculares de caráter atrativo e repulsivo entre as moléculas. O coeficiente de atividade a espécie “i” pelo método UNIFAC pode ser obtido através da relação expressa na Equação D.1

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (\text{D.1})$$

As contribuições residual e combinatorial para o coeficiente de atividade são calculadas, respectivamente, através das Equações D.2 e D.3.

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \sum_k \left( \theta_k \frac{\beta_{ij}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right) \quad (\text{D.2})$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (\text{D.3})$$

As variáveis nas Equações D.2 e D.3 são calculadas através das Equações

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{D.4})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{D.5})$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (\text{D.6})$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (\text{D.7})$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (\text{D.8})$$

$$\tau_{mk} = \exp -\psi \quad (\text{D.9})$$

$i$  e  $j$  são índices mudos que percorre todas as espécies,  $k$  e  $m$  são que percorrem todos os subgrupos;  $R_k$  e  $Q_k$  são propriedades dos subgrupos ( $k$ ) e são, respectivamente, os volume relativo e área superficial relativa;  $r_i$  e  $q_i$  são representam um volume molecular relativo e uma área molecular superficial relativa, respectivamente;  $u_k^{(i)}$  é a quantidade do subgrupo “ $k$ ” presente na molécula “ $i$ ”;  $\beta_{ik}$ ,  $s_k$  e  $\tau_{mk}$  são variáveis auxiliares que armazenam operações; e o termo  $\psi$  é responsável por quantificar a influência da temperatura nos coeficientes de atividade, para o método UNIFAC original e para PSRK podem ser calculados através das Equações D.10 e D.11 a seguir.

$$\psi_{\text{UNIFAC}} = \frac{a_{mk}}{T} \quad (\text{D.10})$$

$$\psi_{\text{PSRK/VTPR}} = \frac{(a_{mk} + b_{mk}T + c_{mk}T^2)}{T} \quad (\text{D.11})$$

Os coeficientes  $a_{mk}$ ,  $b_{mk}$  e  $c_{mk}$  são parâmetros binários entre os subgrupos e são obtidos através de dados de equilíbrio, salientando que para todos os subgrupos que pertençam ao mesmo grupo principal (GP) estes parâmetros possuem valor nulo e que para diferentes grupos principais  $a_{nm} \neq a_{mn}$  e o mesmo serve para os demais coeficientes. No presente trabalho foi empregada a Equação D.11 tanto para PSRK como para VTPR. Na Tabela D.1 contém cada subgrupo utilizado e a quantidade do mesmo para montagem de cada molécula.

Tabela D.1- Grupos utilizados para a montagem de cada molécula.

Grupo principal	Subgrupo	CO <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
1	CH <sub>3</sub>	0	2	1
1	CH <sub>2</sub>	0	14	8
1	CH	0	0	1
56 <sup>a</sup> /151 <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub>	1	0	0

<sup>a</sup>PSRK; <sup>b</sup>VTPR

Os parâmetros binários para PSRK e VTPR podem ser encontradas nas Tabelas D.2 e D.3 a seguir.

Tabela D.2- Parâmetros de interação binária de PSRK entre os grupos principais utilizados no trabalho.

GP "n"	GP "m"	$a_{nm}$ (K)	$b_{nm}$	$c_{nm} \cdot 10^3 (K^{-1})$	$a_{mn}$ (K)	$b_{mn}$	$c_{mn} \cdot 10^3 (K^{-1})$
1	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	56	919,80	-3,91	4,63	-38,67	0,86	-1,79

Tabela D.2- Parâmetros de interação binária de VTPR entre os grupos principais utilizados no trabalho.

GP "n"	GP "m"	$a_{nm}$ (K)	$b_{nm}$	$c_{nm} \cdot 10^3 (K^{-1})$	$a_{mn}$ (K)	$b_{mn}$	$c_{mn} \cdot 10^3 (K^{-1})$
1	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	151	403,11	-0,20	-0,07	204,83	-1,31	1,20