



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Modelagem da Tensão Superficial de Misturas de
Hidrocarbonetos**

Elizabeth Salviano Bezerra

Rio de Janeiro / 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM DA TENSÃO SUPERFICIAL DE MISTURAS DE
HIDROCARBONETOS**

ELIZABETH SALVIANO BEZERRA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro como requisito final para a obtenção do Diploma de Mestre em Ciências em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Márcio L. L. Paredes – UERJ

Dra. Joana M. T. dos Santos – UERJ

Dr. Krishnaswamy Rajagopal – UFRJ

Dr. André Luiz Barboza Formiga – UERJ

Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis – UERJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Agosto/2007

DEDICATÓRIA

À minha mãe Ana Maria, à Isabela, ao Eduardo, ao Enzo, ao Alaildo e à Bárbara.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por mais esta providência em minha vida.
- À minha família, amigos, chefes, colegas de trabalho e alunos pelo incentivo e por respeitarem minha ausência.
- À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela bolsa de mestrado concedida no primeiro ano de desenvolvimento deste trabalho.
- Ao professor André Luiz Barboza Formiga pela colaboração.
- À professora Joana Mara Teixeira dos Santos pelas sugestões.
- Ao professor e amigo Márcio Luis Lyra Paredes pela paciência, perseverança, generosidade e principalmente por ter sido sábio tanto na hora de falar quanto na hora de ouvir.

EPIGRAFE

“Tudo deveria se tornar o mais simples possível, mas não simplificado”.

Albert Einstein

RESUMO

Esta dissertação apresenta um novo modelo criado para a previsão do valor da tensão superficial de misturas de hidrocarbonetos. Pode ser utilizado na forma preditiva ou correlativa. Este modelo foi baseado no modelo preditivo para soluções ideais de Hildebrand–Scott (1950) e no modelo correlativo de Jouyban–Acree (2004). Outras regras de mistura foram avaliadas e comparadas com o modelo proposto, incluindo abordagens clássicas como de Sprow e Prausnitz, parâmetro e estados correspondentes.

Foram avaliados os desempenhos dos modelos escolhidos na previsão e na correlação da tensão superficial de misturas de hidrocarbonetos em diferentes temperaturas que continham diferentes assimetrias na mistura, tanto em natureza química (e.g., parafínicos, naftênicos e aromáticos) quanto em tamanho de cadeia. No total foram empregados 773 dados experimentais.

Dentre os modelos preditivos, o modelo proposto foi o de melhor desempenho. Para sistemas com comportamento próximo da idealidade, esse modelo apresentou desvios em relação aos dados experimentais compatíveis com o erro experimental. Todos os modelos correlativos estudados apresentaram desvios essencialmente da ordem do erro experimental. O modelo proposto é importante, pois é capaz de prever a tensão superficial de misturas binárias aproximadamente ideais de hidrocarbonetos com elevada acurácia, além de permitir a correlação eficiente dos dados de todas as misturas estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: tensão superficial; modelagem; misturas; hidrocarbonetos; caracterização.

ABSTRACT

This dissertation presents a new model created for the prediction of the value of the surface tension of hydrocarbons mixtures. It can be used in a predictive or correlative way. This model was based on the predictive model for ideal solutions of Hildebrand-Scott (1950) and on the correlative model of Jouyban-Acree (2004). Other mixing rules had been evaluated and compared with the proposed model, including classic approaches like Sprow and Prausnitz, parachor, and corresponding states.

There was evaluated the performance of the chosen models in the prediction and the correlation of the surface tension of hydrocarbons mixtures at different temperatures that contained different asymmetries in the mixture, as in chemical nature (e.g., parafinics, naftenics and aromatics) as well as in chain size. The total of 773 experimental data had been used.

The proposed model had the best performance among the predictive models. This model showed errors essentially of the order of the experimental error for approximately ideal systems. All of the correlative models studied have shown errors essentially of the order of the experimental error. The proposed model is important because it is capable of predicting the surface tension of approximately ideal binary mixtures of hydrocarbons with high accuracy, beyond permitting the efficient correlation of the data of all the studied mixtures.

Key words: surface tension; modeling; mixtures; hydrocarbons; characterization.

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO	1
II – TENSÃO SUPERFICIAL	4
II.1 – CONCEITOS	5
II.2 – MODELOS PARA LÍQUIDOS PUROS	6
II.2.1 – Parácoro	6
II.2.2 – Estados correspondentes	6
II.2.3 – Teoria do gradiente de densidade	9
II.2.4 – Considerações	11
II.3 – MODELOS PREDITIVOS PARA MISTURAS	11
II.3.1 – Parácoro	11
II.3.2 – Termodinâmica de superfícies	13
II.3.3 – Estados correspondentes	17
II.3.4 – Teoria do gradiente de densidade	18
II.4 – MODELOS CORRELATIVOS PARA MISTURAS	18
II.4.1 – Parácoro	19
II.4.2 – Termodinâmica de superfícies	19
II.4.3 – Modelos empíricos	22
II.4.4 – Modelos para tensão superficial de excesso	23
III – METODOLOGIA	25
III.1 – ELABORAÇÃO DO MODELO PROPOSTO	25
III.1.1 – Modelo de Hildebrand – Scott a partir do modelo de Sprow – Prausnitz	25
III.1.2 – Modelo proposto neste trabalho	28
III.2 – TRATAMENTO DOS DADOS	30
III.2.1 – Acurácia dos dados	32
III.2.2 – Cálculo de propriedades físico-químicas	34

III.3 – MODELOS DA LITERATURA ESCOLHIDOS PARA A COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO	34
III.3.1 – Cálculo dos parâmetros dos modelos correlativos	36
III.4 – CORRELAÇÃO COM A POLARIZABILIDADE	36
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
IV.1 – AVALIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE EXCESSO	38
IV.2 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS PREDITIVOS ESTUDADOS	44
IV.2.1 – Misturas parafínico/parafínico	47
IV.2.2 – Misturas parafínico/naftênico	47
IV.2.3 – Misturas naftênico/naftênico	48
IV.2.4 – Misturas aromático/aromático	48
IV.2.5 – Misturas naftênico/aromático	48
IV.2.6 – Misturas parafínico/aromático	48
IV.2.7 – Avaliação geral	49
IV.3 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS CORRELATIVOS ESTUDADOS	49
IV.4 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS DE MELHORES DESEMPENHOS	51
IV.4.1 – Correlação dos parâmetros do modelo ES com a polarizabilidade	52
V – CONCLUSÃO	55
VI – REFERÊNCIAS	57
APÊNDICE A	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Misturas avaliadas, numeração, referências, classes, temperaturas máximas e mínimas, número de temperaturas e número de pontos.	31
Tabela 2: Informações obtidas sobre os EE e os NGR.	33
Tabela 3: Siglas e características dos modelos preditivos avaliados.	35
Tabela 4: Siglas e características dos modelos correlativos avaliados.	36
Tabela 5. Desvios quadráticos médios (DQM) de nove modelos preditivos e o de referência.	45
Tabela 6. Desvios quadráticos médios (DQM) de oito modelos preditivos e o de referência.	46
Tabela 7. Desvios quadráticos médios (DQM) dos modelos correlativos.	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. TS da mistura ciclo-hexano + n-heptano a 297,82 K (KAHL et al., 2003) como função da composição. (a) Dados experimentais e modelo linear. (b) Erro % no cálculo da TS, dada a composição (Erro em TS) e no cálculo da composição, dada a TS (Erro em x).	3
Figura 2. Médias das tensões TSE das misturas da classe parafínico/parafínico.	39
Figura 3. Médias das TSE das misturas da classe aromático/aromático.	40
Figura 4. Médias das TSE das misturas da classe parafínico/naftênico.	41
Figura 5. Médias das TSE das misturas da classe naftênico/aromático.	41
Figura 6. Médias das TSE das misturas da classe parafínico/aromático.	42
Figura 7. TSE da mistura n-heptano/n-decano em diferentes temperaturas.	43
Figura 8. TSE da mistura n-heptano/ciclo-hexano em diferentes temperaturas.	43
Figura 9. TSE da mistura n-heptano/tolueno em diferentes temperaturas.	43
Figura 10. Comportamento médio do parâmetro A do modelo VC ₁ .	51
Figura 11. Comportamento médio do parâmetro A do modelo VC ₂ .	52
Figura 12. Resultados para a classe parafínico/parafínico.	53
Figura 13. Resultados para a classe aromático/aromático.	53
Figura 14. Resultados para a classe parafínico/aromático.	53
Figura 15. Resultados para a classe parafínico/naftênico.	54
Figura 16. Resultados para a classe naftênico/aromático.	54

I – INTRODUÇÃO

A tensão superficial (TS) é uma das mais interessantes propriedades físico-químicas devido a sua influência em muitos fenômenos naturais assim como em muitas aplicações industriais (RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2006). Sua importância industrial é exemplificada por vários processos de engenharia química, e.g., reações químicas que ocorrem em superfícies fluidas; destilação, extração, e absorção; reações eletroquímicas; operação de membranas biológicas; flotação; lubrificação; e outros processos nos quais a aderência e a detergência têm papel relevante no processo. As TS de líquidos e suas variações com a composição em soluções líquidas devem ainda ser consideradas no desenvolvimento de equipamentos para processos químicos que envolvam transferência de massa e de calor (TAHERY et al., 2005).

A aplicação da TS é tão diversificada que Ghatee e Shekoohi (2005) a utilizaram para correlacionar com a compressibilidade isotérmica de fluidos de interesse, e Pelofsky (1966) a utilizou para correlacionar com a viscosidade (1966).

Devido à descontinuidade de interações na interface líquido/ar, ocorre concentração de grupos menos polares na superfície, uma vez que é necessário maior trabalho para deslocar grupos mais polares do interior do líquido para a interface do que é necessário para deslocar grupos menos polares (TESTER; MODELL, 1997). Uma vez que o fenômeno de TS é afetado primordialmente pelas propriedades da interface, a composição da mesma é um fator que deve ser analisado na interpretação dos resultados experimentais. Devido a esse fato, pequenas adições de substâncias mais polares a substâncias menos polares fazem com que as primeiras tendam a se encontrar no interior do líquido, e logo alterem pouco a composição da superfície e a TS da mistura. De forma análoga, adições de substâncias menos polares a substâncias mais polares causam maior impacto na TS da mistura.

A composição na superfície influencia de tal maneira as propriedades físico-químicas das misturas que Kirmse e Morgner (2006) avaliaram a relação entre as TS e as composições na superfície de misturas binárias de líquidos polares obtidas através da espectroscopia metaestável de elétrons induzidos. Embora o estado da técnica apresente metodologias cada vez mais rebuscadas para a determinação de propriedades superficiais tanto de líquidos puros quanto de misturas, há um outro viés da ciência em relação a este tema.

Tão importante quanto fazer determinações acuradas para dados experimentais é haver modelos robustos o suficiente para prever tais resultados, permitindo a otimização

computacional de problemas em Engenharia Química que necessitem de modelos acurados para a predição ou correlação de TS.

A TS de líquidos em presença de ar vem sendo utilizada na caracterização de frações de petróleo através de métodos empíricos (RIAZI; AL-SAHHAF, 1995). Uma linha de pesquisa, que vem recentemente sendo desenvolvida no grupo de pesquisa no qual esta dissertação se insere, utiliza a modelagem de propriedades físico-químicas de misturas de hidrocarbonetos com o intuito de caracterizar frações de petróleo (BEZERRA et al., 2006; REIS et al., 2006; AMORIM et al., 2006; AMORIM et al., 2005; SOUZA et al., 2007; DUARTE et al., 2006; ANDRADE et al., 2006), sendo uma forma alternativa à caracterização por correlações empregada, e.g., por Riazi e Al-Sahhaf (1995).

Na aplicação desenvolvida neste grupo de pesquisa, propriedades físico-químicas de misturas de hidrocarbonetos são modeladas utilizando-se o conceito de *lumps* (pseudo-componentes representativos de uma família de hidrocarbonetos, e.g. n-alcenos, n-alkil-ciclo-hexanos ou n-alkil-benzenos) e regras de mistura. Dadas as propriedades físico-químicas experimentais da fração de petróleo, busca-se estimar a composição da mistura expressa em fração molar dos *lumps* usados na estimação. Nesta aplicação, é necessária grande acurácia do modelo. Pois, dependendo da propriedade físico-química em questão, um pequeno erro percentual apresentado pelo modelo em relação à estimativa da mesma pode inferir em um grande erro percentual em relação ao cálculo da composição da mistura. Outro fator interessante é que se procura desenvolver modelos preferencialmente preditivos a fim de se minimizar os cálculos efetuados com parâmetros estimados.

Há métodos clássicos e empíricos para prever a TS dos chamados fluidos clássicos e suas misturas (incluindo nessa categoria os hidrocarbonetos). Os mais acurados são capazes de fazê-lo com erro menor que cinco por cento em relação aos dados experimentais. Entretanto, para o cálculo da composição da mistura a partir da TS é necessária maior acurácia do modelo. Para exemplificar essa necessidade, na Figura 1 (a) são apresentados dados de TS da mistura de ciclo-hexano + n-heptano a 297,82 K (KAHL et al., 2003), em conjunto com a predição de um modelo de mistura linear em composição, que utiliza os dados de TS de substâncias puras como dados de entrada. Na Figura 1 (b) são apresentados os cálculos de erro do modelo em relação aos dados experimentais, quando a composição (x) é informada e a TS é calculada; e quando a TS é dada e a composição é calculada. As expressões para o cálculo do erro foram (Eq. 1):

$$\text{Erro\% em TS} = 100 \frac{\sigma^{\text{calc}} - \sigma^{\text{exp}}}{\sigma^{\text{exp}}} \text{ e Erro\% em } x = 100 \frac{x_{\text{ciclo-hexano}}^{\text{calc}} - x_{\text{ciclo-hexano}}^{\text{exp}}}{0,5} \quad (1)$$

Nessa expressão, σ é a TS, os sobrescritos calc e exp indicam calculado e experimental, respectivamente, e 0,5 é a composição média entre ciclo-hexano e n-heptano em cada ponto. Preferiu-se utilizar esse valor médio como referência uma vez que os desvios em composição de ciclo-hexano e n-heptano estão conjugados.

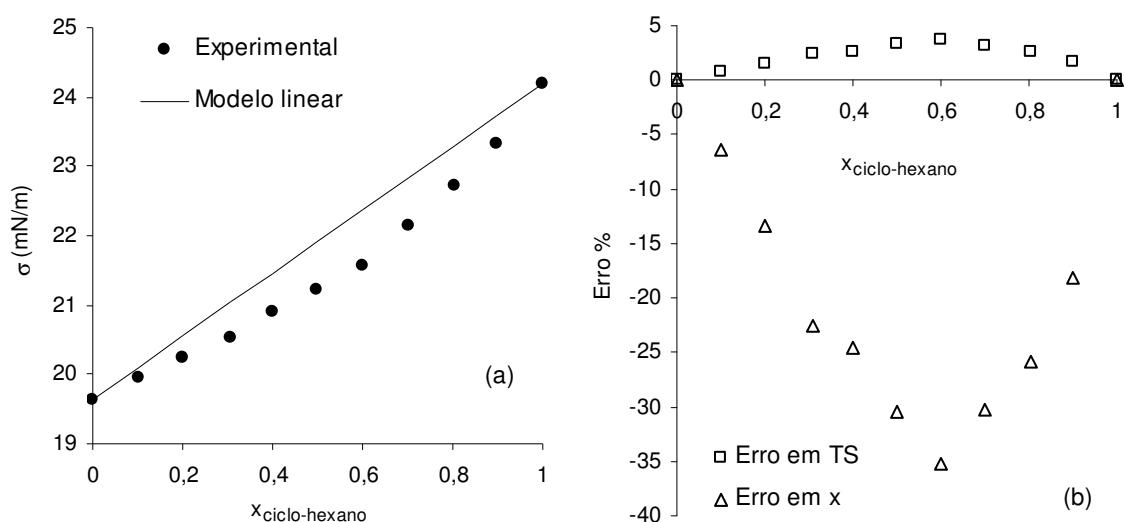


Figura 1. TS da mistura ciclo-hexano + n-heptano a 297,82 K (KAHL et al., 2003) como função da composição. (a) Dados experimentais e modelo linear. (b) Erro % no cálculo da TS, dada a composição (Erro em TS) e no cálculo da composição, dada a TS (Erro em x).

Como se pode observar na Figura 1 (b), baixos erros percentuais em TS podem estar associados a altos erros percentuais em composição. Por isso a necessidade de se desenvolver modelos muito acurados para a TS de misturas. Os modelos estudados nesta dissertação são capazes na sua maioria de estimar a composição com erros percentuais de poucas unidades, mas não o suficiente para a aplicação em caracterização mencionada anteriormente. O resultado apresentado no exemplo anterior é o tipicamente encontrado em outras misturas binárias de hidrocarbonetos.

Neste contexto, o objetivo da presente dissertação é avaliar e desenvolver modelos para prever e correlacionar a TS de misturas de hidrocarbonetos, avaliando diferentes assimetrias na mistura, tanto em natureza química (e.g., parafínicos, naftênicos e aromáticos) quanto em tamanho de cadeia. Considerando que a modelagem da TS da mistura com erros essencialmente da ordem do erro experimental satisfaz plenamente o contexto desse trabalho, a partir desse ponto apenas a acurácia dos modelos estará

sendo analisada, não sendo realizado mais o cálculo da composição a partir do conhecimento da TS.

II – TENSÃO SUPERFICIAL

As abordagens clássicas encontradas no estado da arte que baseiam o desenvolvimento dos modelos de tensão superficial são a do parácoro, a da lei dos estados correspondentes e a da termodinâmica de superfícies. As duas primeiras foram desenvolvidas empiricamente, ou seja, a partir de observações experimentais. A última tem fundamentação científica em princípios termodinâmicos. Os métodos empíricos são recomendados para sistemas em que as tensões superficiais dos componentes puros não se diferenciam muito entre si e quando o desvio em relação à solução ideal não é muito grande. Os métodos empíricos geralmente consideram apenas a fase volumar do líquido e em alguns casos a fase vapor para calcular a TS de uma mistura. Os métodos baseados na termodinâmica de superfícies consideram que a camada superficial existente entre a fase volumar do líquido e a fase vapor geralmente difere em composição interferindo diretamente no cálculo da tensão superficial da mistura. Por isso procuram determinar a composição da camada superficial (POLING et al., 2004).

É comum se associar às propriedades da camada de superfície as de uma fase pouco móvel ou de uma fase descontínua em um sistema de dois líquidos. Em um sistema gás-líquido é fácil imaginar a camada de superfície como tendo propriedades apenas do líquido. Para tal basta determinar uma camada superficial de líquido que não tenha nenhum contato com a fase gasosa. Um questionamento pode ser feito em relação à escolha da camada superficial a ser analisada. Sua profundidade é definida pelo usuário. Logo, os valores absolutos das propriedades termodinâmicas avaliadas dependerão da posição exata e da espessura desta camada, comprometendo a correlação da tensão superficial e do gradiente de temperatura com as propriedades termodinâmicas em questão (TESTER; MODELL, 1997). Uma abordagem interessante que visa eliminar esse problema é o plano divisório de Gibbs (ADAMSON; GAST, 1997). Essa abordagem pressupõe a existência de um plano que marca a separação das fases, havendo descontinuidade de propriedades. Dessa forma, o conceito de fase superficial fica mais claro e problemas citados acima não se fazem mais presentes.

Os métodos baseados na termodinâmica de superfícies envolvem cálculos mais elaborados, mas apresentam resultados mais confiáveis (POLING et al., 2004).

As abordagens que demandam um tempo computacional maior que o empregado na termodinâmica de superfícies não estão no escopo desta dissertação e não serão apresentadas. Estas são as baseadas em simulação molecular e nas teorias para líquidos, como a teoria da perturbação e a teoria do funcional da densidade. Vários exemplos são encontrados na literatura estimando a tensão superficial tanto de fluidos

puros quanto de misturas simples (e.g., ABBAS; NORDHOLM, 1994. PENFOLD et al., 1996. WIDOM, 1999. SARMAN et al., 2000. HADJICONSTANTINOU et al., 2000. RIVERA et al., 2003. ZHAO et al., 2004).

Embora a abordagem da teoria do gradiente de densidade para líquidos também demande um esforço computacional considerável, alguns modelos baseados nessa teoria serão apresentados, uma vez que modelos importantes da termodinâmica de superfícies originaram-se de aproximações feitas nesta teoria. Um de seus modelos recomendado pela literatura especializada foi utilizado nesta dissertação (PERRY; GREEN, 1997).

Neste capítulo primeiramente será desenvolvido o conceito de tensão superficial. Num segundo momento serão apresentados os modelos da literatura desenvolvidos para o cálculo da tensão superficial de líquidos puros e de misturas. Organizaram-se os modelos clássicos encontrados na literatura obedecendo-se a seguinte ordem de complexidade qual sejam modelos para líquidos puros, modelos para misturas preditivos e correlativos. Os preditivos calculam os valores de tensão superficial sem a necessidade de se estimar parâmetros que dependam de dados experimentais para acertar o modelo. Os correlativos estimam tais parâmetros geralmente demandando maior esforço computacional para a realização dos cálculos.

II.1 – CONCEITOS

Os líquidos tendem a adotar formas que tornam mínima a área superficial, de modo que o número máximo de moléculas fica no interior da fase líquida, envolvidas pelas moléculas vizinhas e com elas interagindo. As gotículas de líquido por isso tendem a ser esféricas, pois a esfera é a forma que tem a menor área superficial para um dado volume. É possível que outras forças também atuem sobre o líquido, contribuindo para afastá-lo da forma ideal, em particular a força da gravidade terrestre que tende a achatar as esferas em gotas esparramadas ou em grandes massas nos oceanos da Terra (ATKINS; PAULA, 2003).

A camada entre uma fase líquida e uma fase gasosa pode ser considerada uma terceira fase com propriedades distintas tanto do líquido quanto do gás. Há forças diferentes agindo sobre as moléculas da camada superficial o que leva esta a estar sob tensão. A maneira mais comum de quantificar esta tensão é através do cálculo da tensão superficial (POLING et al., 2004). A tensão superficial pode ser mensurada como descrito a seguir. Imagine-se que um filme de líquido seja estendido numa armação de arame que possui um lado móvel. Para se aumentar a área do filme de uma quantidade qualquer se deve realizar uma quantidade proporcional de trabalho. A energia de Gibbs do filme

aumenta indicando que o movimento do arame sofre oposição de uma força f . Esta força de oposição ao aumento da área do líquido é a tensão superficial que atua por unidade de comprimento do arame em contato com o filme. Se o arame se move de uma distância dx o trabalho realizado é fdx . Os dois aumentos em energia são iguais de forma que

$$fdx = \sigma da \quad (2)$$

Considerando-se que o filme tenha dois lados ($2l$), o aumento de área do líquido será $2ldx$. Logo a tensão superficial σ será dada por (CASTELLAN, 1986):

$$\sigma = \frac{f}{2l} \quad (3)$$

No sistema internacional σ é expresso em newton por metro (N/m) (CASTELLAN, 1986). Na literatura costuma-se encontrar a unidade mN/m.

II.2 – MODELOS PARA LÍQUIDOS PUROS

II.2.1 – Parácoro

Macleod (1923 apud POLING et al., 2004) sugeriu a relação entre a tensão superficial (σ) e as densidades (ρ) do líquido e do vapor como:

$$\sigma^{1/4} = [P](\rho_L - \rho_V) \quad (4)$$

em que σ é a tensão superficial do líquido puro; $[P]$ é o parácoro do líquido puro; ρ_L é a densidade molar da fase líquida; ρ_V é a densidade molar da fase vapor.

Sudgen (1924 apud POLING et al., 2004) chamou o parâmetro independente da temperatura $[P]$ de parácoro e indicou como este pode ser estimado a partir da estrutura da molécula.

II.2.2 – Estados correspondentes

Em vez de correlacionar tensões superficiais com densidades molares, algumas correlações foram desenvolvidas para relacioná-las com a temperatura usando o conceito de estados correspondentes. Van der Waals (1894 apud POLING et al., 2004) sugeriu

que o grupo $\sigma/(P_c^{2/3}T_c^{1/3})$ poderia ser correlacionado com $1-T_r$, sendo $T_r = T/T_c$ a temperatura reduzida, T_c a temperatura crítica e P_c a pressão crítica. Brock e Bird (1955 apud POLING et al., 2004) desenvolveram esta idéia para líquidos apolares e propuseram que

$$\frac{\sigma}{P_c^{2/3}T_c^{1/3}} = (0,132\alpha_c - 0,279)(1 - T_r)^{11/9} \quad (5)$$

em que α_c é o parâmetro de Riedel (1954 apud POLING et al., 2004) no ponto crítico e α é definido como $d \ln P_{vp} / d \ln T_r$. Uma sugestão de Miller (1963 apud POLING et al., 2004) para relacionar α_c a T_{er} (temperatura de ebulição reduzida) e a P_c ,

$$\alpha_c = 0,9076 \left[1 + \frac{T_{er} \ln(P_c / 1,01325)}{1 - T_{er}} \right] \quad (6)$$

o que leva a

$$\sigma = P_c^{2/3}T_c^{1/3}Q(1 - T_r)^{11/9} \text{ em que } Q = 0,1196 \left[1 + \frac{T_{br} \ln(P_c / 1,01325)}{1 - T_{br}} \right] - 0,279 \quad (7)$$

Pitzer (1995 apud POLING et al., 2004) apresenta uma série de relações para σ em termos de P_c , T_c e ω que juntas levam a relação de estados correspondentes para σ a seguir:

$$\sigma = P_c^{2/3}T_c^{1/3} \frac{1,86 + 1,18\omega}{19,05} \left[\frac{3,75 + 0,91\omega}{0,291 - 0,08\omega} \right]^{2/3} (1 - T_r)^{11/9} \quad (8)$$

ω é o fator acêntrico e as unidades são as mesmas do modelo anterior. Desvios menores que cinco por cento indicam que o fluido é normal. Este modelo funciona bem para líquidos apolares.

Em outro método para estados correspondentes Zuo e Stenby (1997 apud POLING et al., 2004) fizeram uma aproximação para estimar tensões superficiais reduzidas σ_r . Utilizaram P_c e T_c de acordo com:

$$\sigma_r = \ln \left(1 + \frac{\sigma}{P_c^{2/3} T_c^{1/3}} \right) \quad (9)$$

Para aplicar este método, σ_r do líquido apolar de interesse é relacionada à σ_r de dois líquidos de referência quais sejam o metano (1) e o n-octano (2) através de:

$$\sigma_r = \sigma_{r1} + \frac{\omega - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} (\sigma_{r2} - \sigma_{r1}) \quad (10)$$

Para o metano e para o n-octano, respectivamente,

$$\sigma_{r1} = 40,520(1 - T_r)^{1,287} \text{ e } \sigma_{r2} = 52,095(1 - T_r)^{1,21548} \quad (11)$$

Este modelo também é recomendado para líquidos apolares.

Para líquidos que apresentem fortes ligações de hidrogênio Sastri e Rao (1995 apud POLING et al., 2004) apresentam a fórmula:

$$\sigma = KP_c^x T_e^y T_c^z \left[\frac{1 - T_r}{1 - T_{er}} \right]^m \quad (12)$$

As constantes presentes no modelo dependem da natureza do líquido e estão tabuladas.

Maloka e Hashim (2004) desenvolveram uma equação empírica para estimar a tensão superficial de líquidos puros tanto com ligações de hidrogênio quanto sem. Para os primeiros obteve desvios em torno de 0,33. Para os outros os desvios em relação aos dados experimentais foram de 0,34. Esta pode ser expressa por:

$$\sigma_i = (A_1 + A_2\omega + A_3\omega^2 + A_4\omega^3 + A_5\omega^4 + A_6\omega^5 + A_7\omega^6) (M^{A_8} \omega^{A_9} T_c^{A_{10}} P_c^{A_{11}}) (1 - T_r)^{A_{12}} \quad (13)$$

em que A_1 a A_{12} são constantes universais e M é a massa molar.

II.2.3 – Teoria do gradiente de densidade

Fowler (1937 apud KIRKWOOD; BUFF, 1949) desenvolveu um método da mecânica estatística para analisar a relação entre a tensão superficial e as forças intermoleculares atuantes na interface entre duas fases fluidas. Nesse modelo são necessárias duas funções de distribuição moleculares, quais sejam $\rho^{(1)}(R)$ e $\rho^{(2)}(R_1, R_{12})$. A densidade singlet $\rho^{(1)}(R)$ é utilizada no cálculo do número de moléculas $\rho^{(1)}dv$ no elemento de volume dv no raio R a partir de um centro de massa. A densidade de pares $\rho^{(2)}(R_1, R_{12})$ especifica o número de pares moleculares $\rho^{(2)}dv_1dv_{12}$ sendo uma espécie situada em um elemento de volume dv no ponto R_1 e outra que esteja em dv_{12} na distância R_{12} . A função de correlação do par $g^{(2)}(R_1, R_{12})$ é definida pela relação $\rho^{(2)}(R_1, R_{12}) = \rho^{(1)}(R_1)\rho^{(1)}(R_2)g^{(2)}(R_1, R_{12})$. No interior de uma fase fluida homogênea a densidade singular é independente de R e a função de correlação $g^{(2)}(R_{12})$ depende apenas da distância do par e é idêntica a função de distribuição radial dos líquidos. Com base nestas considerações a tensão superficial de um líquido puro pode ser calculada por:

$$\sigma = -kT \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s^1(z) dz + \frac{1}{2} \int \left(\frac{x_{12}^2}{R_{12}} \frac{dV}{dR_{12}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s^2(z, R_{12}) dz \right) \right) (R_{12}) dv_{12} \quad (14)$$

O subscrito s indica que a espécie está na fase superficial. $V(R_{12})$ é o potencial de força intermolecular atuando entre um par de moléculas separadas pela distância (R_{12}) . k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Kirkwood e Buff (1949) desenvolveram uma teoria geral da mecânica estatística de fenômenos de interface a partir do modelo de Fowler para relacionar a tensão superficial ao potencial intermolecular. Calcularam a tensão superficial para argônio líquido a 90 K e compararam com dados experimentais com considerável erro de 25% (para um valor de 11,9 encontraram 14,9). A equação deles é idêntica à expressão de Fowler para a tensão superficial de uma interface entre a fase líquida e a fase vapor de densidade desprezível que é baseada na mesma aproximação para o par de densidades. As abordagens diferenciam-se pouco. A equação de Kirkwood e Buff para a tensão superficial é:

$$\sigma = \frac{\pi}{8} \left(\rho_s^{(1)} \right)^2 \int_0^\infty R^4 \frac{dV}{dR} g_s^{(2)}(R) dR \quad (15)$$

As variáveis são as mesmas do modelo de Fowler (1937 apud KIRKWOOD; BUFF, 1949).

Li e Lu (2001) utilizaram a extensão feita por Winterfeld et al. (1978) a fim de obter expressões que calculassem as contribuições de esferas rígidas, de dispersão e de interações polar-polar para a tensão superficial de líquidos polares. Para os líquidos puros o desvio do modelo proposto em relação aos dados experimentais foi de 0,59. Assumiram que estas contribuições são aditivas e que a tensão superficial de líquidos polares seria calculada a partir de:

$$\sigma = \sigma^{\text{ep}} + \sigma^{\text{dis}} + \sigma^{\text{dd}} \quad (16)$$

em que σ^{ep} representa a tensão superficial de um fluido de esferas rígidas na mesma densidade e temperatura do sistema; σ^{dis} é a contribuição da interação de dispersão para a tensão superficial e σ^{dd} é a contribuição dipolo-dipolo. Para líquidos puros as equações são:

$$\sigma^{\text{ep}} = -\frac{9kT}{2\pi d^2} \frac{\eta(2-\eta)}{2(1-\eta)^3}; \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho \delta(d)^3 \quad (17)$$

$$\sigma^{\text{dis}} = 3\pi\rho^2 \varepsilon d^4 \left[\left(\frac{d^2}{2r_2(d)^2} - \frac{d^8}{4r_2(d)^8} \right) + \frac{r_2(d)^3 - \delta(d)^3}{3r_1(d)^2} \left(\frac{d^2}{r_1(d)^3} - \frac{2d^8}{r_1(d)^9} \right) \right] \quad (18)$$

$$\sigma^{\text{dd}} = \frac{\pi\rho^2\mu^4}{2kT(4\pi\varepsilon_0)^2} \left[\frac{1}{2r_2(d)^2} + \frac{r_2(d)^3 - \delta(d)^3}{3r_1(d)^2} \frac{1}{r_1(d)^3} \right] \quad (19)$$

em que k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, $\delta(d)$ é o diâmetro efetivo de esfera rígida, ρ é a densidade molecular, ε é o parâmetro de energia de Lennard–Jones, ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo, σ é o diâmetro do potencial de Lennard–Jones, $r_1(d)$ é a localização das moléculas na primeira camada de coordenação do modelo, $r_2(d)$ é o raio externo da primeira da camada de coordenação,

μ é o momento de dipolo. Para cada líquido puro é necessário estimar os dois parâmetros do potencial de Lennard–Jones.

II.2.4 – Considerações

Pode-se concluir que os modelos apresentados para a predição da TS de fluidos puros são capazes de descrever a TS como função da densidade, da temperatura e até da pressão a partir de diferentes metodologias, sendo encontrados resultados com erros de poucas unidades percentuais. Entretanto, para a avaliação de interesse deste trabalho, esses erros são considerados grandes, e poderiam influenciar significativamente na análise do desempenho dos diferentes modelos de mistura estudados. Por esse motivo, neste trabalho optou-se por utilizar dados experimentais de substâncias puras nos modelos para cálculo de TS de misturas.

II.3 – MODELOS PREDITIVOS PARA MISTURAS

As versões preditivas para o cálculo da tensão superficial de misturas através das diferentes abordagens encontradas no estado da arte serão apresentadas a seguir.

II.3.1 – Parácoro

A correlação de Macleod e Sudgen (1924 apud POLING et al., 2004) para misturas para n igual a 4 é;

$$\sigma = \left[[P_{Lm}] \rho_{Lm} - [P_{Vm}] \rho_{Vm} \right]^n \quad (20)$$

em que σ é a TS da mistura, $[P_{Lm}]$ é o parácoro da mistura líquida; $[P_{Vm}]$ é o parácoro do vapor da mistura; ρ_{Lm} é a densidade molar da mistura líquida e ρ_{Vm} é a densidade molar do vapor da mistura (POLING et al., 2004), sendo ambos calculados considerando aditividade de volumes, e

$$[P_{Lm}] = \sum_j x_j [P_j]; \quad [P_{Vm}] = \sum_j y_j [P_j] \quad (21)$$

Para pressões baixas, a densidade do vapor é baixa e a expressão pode ser simplificada:

$$\sigma = \left(\rho_{Lm} \sum_j x_j [P_j] \right)^n \quad (22)$$

De acordo com Poling et al. (2004), trabalhos recentes vêm sugerindo utilizar $n = 3,6$ para este modelo.

Weinaug e Katz (1943 apud MIQUEU et al., 2001) introduziram o conceito do parácoro na indústria do petróleo e sugeriram um modelo para determinação deste para sistemas multicomponentes como uma combinação linear de equações para substâncias puras com fração molar dada por:

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = \sum_{i=1}^N [P_i] (x_i \rho_{L,i} - y_i \rho_{V,i}) \quad (23)$$

em que o subscrito i indica o componente, N é o número de componentes, x e y são as frações molares nas fases líquida e vapor respectivamente, ρ é a densidade molar. Os subscritos L e V indicam a propriedade na fase líquida e na fase vapor respectivamente.

Algumas equações para o cálculo do parácoro de frações de petróleo foram encontradas na literatura. As três primeiras foram obtidas a partir de expressões simples em termos das massas molares de frações reais de petróleo. A primeira criada por Firoozabadi (1988 apud MIQUEU et al., 2001) para o expoente da correlação do parácoro $n = 4$ é:

$$[P] = -11,4 + 3,23M - 0,0022M^2 \quad (24)$$

sendo M a massa molar. A correlação de Fanchi (1990 apud MIQUEU et al., 2001) também usa $n = 4$ e é representada por:

$$[P] = 2,3M + 69,9 \quad (25)$$

Já a de Fawcett (1994 apud MIQUEU et al., 2001) utiliza $n = 11/3$ e é calculada por:

$$[P] = 2,448M + 81,2 \quad (26)$$

Miqueu et al. (2001) propuseram dois métodos para o cálculo do parâmetro de frações de petróleo $[P_{\text{corte}}]$ considerando-se as proporções entre parafínicos (P), naftênicos (N) e aromáticos (A) no corte avaliado. O primeiro método é dado por:

$$[P_{\text{corte}}] = \frac{(0,85 - 0,19\omega_{\text{corte}})T_{\text{c,corte}}^{12/11}}{P_{\text{c,corte}}^{9/11}} \quad (27)$$

em que o fator acêntrico ω_{corte} , a temperatura crítica $T_{\text{c,corte}}$ e a pressão crítica $P_{\text{c,corte}}$ do corte são calculadas em função das frações molares x de (P), (N) e (A) através de:

$$\omega_{\text{corte}} = x_P \omega_P + x_A \omega_A + x_N \omega_N \quad (28)$$

$$T_{\text{c,corte}} = x_P T_{\text{c,P}} + x_A T_{\text{c,A}} + x_N T_{\text{c,N}} \quad (29)$$

$$P_{\text{c,corte}} = x_P P_{\text{c,P}} + x_A P_{\text{c,A}} + x_N P_{\text{c,N}} \quad (30)$$

No segundo método que é mais simples que o primeiro são necessários apenas a massa molar do corte M_{corte} e as frações molares x de (P), (N) e (A) como mostrado a seguir:

$$[P_{\text{corte}}] = (2,9963x_P + 2,7367x_A + 2,8332x_N)M_{\text{corte}} + (27,503x_P + 18,384x_A + 25,511x_N) \quad (31)$$

II.3.2 – Termodinâmica de superfícies

Butler (1932 apud BELTON; EVANS, 1945) desenvolveu a aplicação do método de Gibbs de tratamento de sistemas em que a descontinuidade é restrita para uma única camada de moléculas. Mostrou por métodos puramente termodinâmicos que a tensão superficial de uma solução binária ideal é dada por:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_1^s}{x_1} = \sigma_2 + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_2^s}{x_2} \quad (32)$$

Uma vez que $x_1^s + x_2^s = 1$, tem-se que

$$x_1 \exp\left[\frac{(\sigma - \sigma_1)A}{RT}\right] + x_2 \exp\left[\frac{(\sigma - \sigma_2)A}{RT}\right] = 1 \quad (33)$$

em que σ é a TS, x é a fração molar, A é a área ocupada por um mol de qualquer uma das espécies na camada superficial, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, o sobrescrito s indica que a espécie está na fase superficial e os números indicam a espécie. Quando a solução não é ideal pode-se calcular a tensão superficial por:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_1^s \gamma_1^s}{x_1 \gamma_1} = \sigma_2 + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_2^s \gamma_2^s}{x_2 \gamma_2} \quad (34)$$

em que γ é o coeficiente de atividade.

Sprow e Prausnitz (1966 apud TESTER; MODELL, 1997) utilizaram um formalismo análogo ao de Butler (1932 apud BELTON; EVANS, 1945) para o cálculo da tensão superficial de misturas não ideais com áreas diferentes, utilizando-se as equações seguintes (TESTER; MODELL, 1997):

$$\sigma = \sigma_1 \frac{A_1}{A} + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_1^s \gamma_1^s}{x_1 \gamma_1} = \sigma_2 \frac{A_2}{A} + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_2^s \gamma_2^s}{x_2 \gamma_2} \quad (35)$$

$$\frac{x_1 \gamma_1}{\gamma_1^s} \exp\left[\frac{\sigma \bar{A}_1 - \sigma_1 A_1}{RT}\right] + \frac{x_2 \gamma_2}{\gamma_2^s} \exp\left[\frac{\sigma \bar{A}_2 - \sigma_2 A_2}{RT}\right] = 1 \quad (36)$$

em que a barra indica propriedade parcial molar (SMITH et al., 2007). Sprow e Prausnitz (1966 apud TESTER; MODELL, 1997) utilizaram o conceito de solução regular para a obtenção do coeficiente de atividade e as áreas superficiais foram correlacionadas com os volumes de líquido das misturas através do modelo de esferas empacotadas, sendo utilizada para tal a equação seguinte, onde N_A é o número de Avogadro e V é o volume molar .

$$A = \sqrt[3]{V^2 N_A} \quad (37)$$

Para o cálculo da TS, obtém-se uma estimativa para a composição da superfície (e.g., igual à da fase volumar), calcula-se a TS a partir da Eq. (36) e atualiza-se a

composição da superfície pela Eq. (35), repetindo-se o procedimento até atingir a convergência.

Essa abordagem foi empregada no cálculo de TS de misturas apolares, utilizando dados de equilíbrio líquido-vapor para o cálculo do coeficiente de atividade através da teoria de solução regular, e utilizando dados de volume de líquido para o cálculo da área molar.

Suarez et al. (1989 apud POLING et al., 2004) usaram uma versão do modelo UNIFAC de Larsen et al. (1987) para determinar os coeficientes de atividade tanto da fase volumar do líquido quanto da camada superficial do modelo de Sprow e Prausnitz (1966 apud TESTER; MODELL, 1997) para misturas não aquosas com uma diferença de tensão superficial dos puros menor que 20 mN/m. Calcularam as áreas dos componentes puros A_i através da equação de Paquette.

$$A_i = 1,021 * 10^8 V_c^{6/15} V_L^{4/15} \quad (38)$$

em que V_c e V_L são os volumes crítico e da fase volumar do líquido respectivamente.

O modelo de Guggenheim (1945) que é correlativo foi estendido por Hildebrand e Scott (1950 apud TESTER; MODELL, 1997) para misturas de diferentes tipos de moléculas. Considerando que tanto o interior do líquido quanto a camada superficial formam soluções ideais, a tensão superficial da mistura binária é calculada por:

$$\sigma = x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 - x_1x_2 \frac{A_x}{2RT} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \text{ e } A_x = \sum_i x_i A_i \quad (39)$$

em que A_x é a área molar média da mistura. Para o caso particular em que as TS dos puros não são muito diferentes, a expressão anterior se reduz a uma expressão aditiva para a TS em função da fração molar:

$$\sigma = x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 \quad (40)$$

Para sistemas que contenham moléculas com tamanhos muito diferentes Hildebrand e Scott (1950 apud TESTER; MODELL, 1997) desenvolveram:

$$\sigma = y_1\sigma_1 + y_2\sigma_2 - y_1y_2 \frac{(y_1A_2 + y_2A_1)}{2RT} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \quad (41)$$

em que y_i descreve a relação entre a área superficial molar para a molécula i e a área superficial molar total. y_i é definido pela expressão:

$$y_i = \frac{x_i A_i}{x_1 A_1 + x_2 A_2} \quad (42)$$

Prigogine (1958 apud DOMINGUEZ-PÉREZ et al., 2005) desenvolveu um modelo para determinação da tensão superficial de misturas considerando a influência das forças intermoleculares e dos efeitos quânticos na superfície. A equação para a teoria refinada de Prigogine é:

$$\begin{aligned} \sigma = & x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2 + x_1 x_2 \left\{ \frac{1}{2} T^2 \frac{\partial^2 \sigma_1}{\partial T^2} (-\delta^2 + 4\theta \delta x_2 + 4\theta^2 x_1 x_2) + \right. \\ & \sigma_1 (-11.5\mu^2 - \mu\delta) + \left(\sigma_1 - T \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} \right) (2\theta - 18\mu^2 - 4\theta \mu x_2 + 2\mu\delta) \\ & \left. - \frac{1}{2} \left[\left(\sigma_1 - T \frac{\partial \sigma_1}{\partial T} \right) (-\delta + 2\theta(x_2 - x_1)) + 2\mu\sigma_1 \right]^2 \frac{A_x}{RT} \right\} \end{aligned} \quad (43)$$

A_x é calculado como demonstrado anteriormente. Os parâmetros μ , δ e θ são definidos a partir de valores críticos dos componentes puros como a seguir:

$$\mu = \frac{P_{c1} T_{c2}}{P_{c2} T_{c1}} - 1; \quad \delta = \frac{T_{c2}}{T_{c1}} - 1; \quad \theta = \frac{1}{8} \delta^2 \quad (44)$$

DOMINGUEZ-PÉREZ et al. (2005) avaliaram os comportamentos dos modelos de Hildebrand e Scott (1950 apud TESTER; MODELL, 1997) para moléculas tanto de tamanhos parecidos quanto diferentes e o de Prigogine em relação a misturas binárias polares. Segundo os autores os três modelos não apresentaram bons desempenhos. O pior caso foi o modelo de Prigogine.

II.3.3 – Estados correspondentes

Escobedo e Mansoori (1998) criaram uma expressão baseada na mecânica estatística para a tensão superficial e a aplicaram para misturas binárias polares e apolares. Os desvios em relação aos dados experimentais foram de 0,5%. O cálculo é feito utilizando-se as equações a seguir, em que T_r é a temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$):

$$\sigma = \left[(1 - T_r)^{0,37} T_r \exp\left(\frac{0,30066}{T_r} + 0,86442 T_r^9\right) ([P]_L \rho_L - [P]_V \rho_V) \right]^4 \quad (45)$$

$$[P] = \left\{ \sum_i \sum_j \left[x_i x_j \left(\frac{P_{c,ij}}{T_{c,ij}} \right)^{\frac{7}{3}} [P]_i^2 [P]_j^2 (1 - m_{ij}) \right] \right\}^{\frac{1}{4}} \left[\sum_i \sum_j \left[x_i x_j \left(\frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}} \right)^{\frac{7}{12}} \right] \right] \quad (46)$$

$$[P] = \sum_i x_i [P]_i \quad (47)$$

$$T_c = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}} (1 - k_{ij}^{RM}) \sqrt{T_{c,ii} T_{c,jj}}}{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}}} \quad (48)$$

$$\frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}} = \frac{\left(\sqrt[3]{\frac{T_{c,ii}}{P_{c,ii}}} + \sqrt[3]{\frac{T_{c,jj}}{P_{c,jj}}} \right)^3}{8} \quad (49)$$

O parâmetro de interação binário k_{ij}^{RM} depende da temperatura crítica ($T_{c,ii}$), da pressão crítica ($P_{c,ii}$) e do fator de compressibilidade crítico ($Z_{c,ii}$) dos componentes puros. Os índices L e V indicam as fases líquida e vapor. O somatório corre sobre todos os componentes. Nesse trabalho, considerou-se que a densidade do vapor é muito baixa em pressões baixas, sendo desprezado o termo $[P]_V \rho_V$, e o parâmetro binário m_{ij} foi considerado nulo.

II.3.4 – Teoria do gradiente de densidade

Winterfeld et al (1978) estenderam o modelo de Fowler–Kirkwood–Buff para sistemas multicomponentes. Aplicaram-no para sistemas binários polares e apolares. Para misturas binárias de hidrocarbonetos que tiveram parâmetros estimados foram encontrados erros menores que 3%. A expressão correlaciona a tensão superficial com a função de distribuição radial para moléculas não simples a baixas pressões de vapor como:

$$\sigma = \frac{\pi}{8} \sum_{i=1} \sum_{j=1} \rho_s^{(i)} \rho_s^{(j)} \int_0^{\infty} R^4 \frac{dV_{ij}}{dR} g_s^{(ij)}(R) dR \quad (50)$$

As variáveis são as mesmas do modelo de Fowler (1937 apud KIRKWOOD; BUFF, 1949). Para soluções binárias não aquosas em que a massa específica da fase vapor é pequena em relação à da fase líquida, a TS da mistura pode ser calculada por:

$$\sigma = \sum_{i=1} \sum_{j=1} \rho^2 \frac{X_i X_j}{\rho_i \rho_j} \Psi_{ij} \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (51)$$

em que os índices i e j indicam propriedades dos puros. Ψ_{ij} é o parâmetro de interação binária que deve ser calculado a partir de dados experimentais. Entretanto, a expressão recomendada por PERRY e GREEN (1997) considera esse parâmetro igual a 1. Adicionalmente, considerando-se a aditividade de volumes, tem-se que

$$\sigma = \sum_{i=1} \sum_{j=1} \phi_i \phi_j \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (52)$$

em que ϕ_i é a fração volumétrica do componente i .

II.4 – MODELOS CORRELATIVOS PARA MISTURAS

As versões correlativas para o cálculo da tensão superficial de misturas através das diferentes abordagens encontradas no estado da arte serão apresentadas a seguir.

II.4.1 – Parácoro

Hugill e Van Welsenens (1986 apud POLING et al., 2004) desenvolveram um modelo correlativo para o parácoro redefinindo os valores do parácoro de mistura tanto na fase líquida quanto na fase vapor do modelo de Macleod e Sudgen (1924 apud POLING et al., 2004). As modificações são:

$$\sigma = [P_{Lm}]p_{Lm} - [P_{Vm}]p_{Vm}]^n \quad (53)$$

$$[P_{Lm}] = \sum_i \sum_j x_i x_j [P_{ij}]; [P_{Vm}] = \sum_i \sum_j y_i y_j [P_{ij}]; [P_{ij}] = \lambda_{ij} \frac{[P_i] + [P_j]}{2} \quad (54)$$

em que λ_{ij} é um parâmetro de interação binário determinado a partir de dados experimentais. Em geral, λ_{ij} é próximo de 1 e n recebe o valor 4. Estudos recentes recomendam o valor de 3,6 para n. A baixas pressões o termo que envolve a densidade do vapor pode ser negligenciado (POLING et al., 2004) resultando em

$$\sigma^n = p_{Lm} \sum_i \sum_j x_i x_j \lambda_{ij} \frac{[P_i] + [P_j]}{2} \quad (55)$$

II.4.2 – Termodinâmica de superfícies

Guggenheim (1945) deduziu a dependência da TS de soluções regulares binárias com as composições das mesmas em resposta ao artigo de Belton e Evans (1945) que fizeram o cálculo para soluções ideais. Utilizou os valores dos dados experimentais de Belton e Evans (1945) para soluções ideais encontrando bons resultados. Não encontrou valores de dados experimentais para soluções regulares. Não citou os erros encontrados. Em contraste com a Eq. (32), o modelo apresentado foi:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_1^s}{x_1} + \frac{w}{a} l \left[(x_2^s)^2 - (x_2)^2 \right] - \frac{w}{A} m (x_2)^2 \quad (56)$$

em que w é um parâmetro de interação binária, a ser estimado. Considerando o fluido dividido em camadas, l é a fração de vizinhos que estão na mesma camada e m é a fração de vizinhos que estão na camada adjacente. Considerando o espaço dividido

como uma rede cúbica, $l = 2/3$ e $m = 1/6$, e considerando uma rede de alta compactação, $l = 1/2$ e $m = 1/4$. A utilização desse modelo para misturas binárias requer que três equações sejam resolvidas (Eq. (56), a equação análoga à Eq. (56) para a substância 2, e a soma das composições na superfície ser igual à unidade) para que sejam encontradas três incógnitas (a TS e as composições na superfície), requerendo um algoritmo de cálculo análogo ao necessário para a utilização do modelo de Sprow e Prausnitz (1966 apud TESTER; MODELL, 1997).

Uma equação de um único parâmetro ajustável para misturas binárias líquidas foi proposta por Eberhart (1966). Considerou-se que a tensão superficial era uma função linear da fração molar da camada superficial e que a mistura estava em equilíbrio com o seu próprio vapor. A condição de equilíbrio em relação às composições na camada superficial e na fase volumar do líquido impõe que o potencial químico de cada componente seja o mesmo nas duas camadas. Com isso, as razões entre as atividades de cada espécie nas duas fases foram chamadas de constantes de distribuição dependentes apenas da temperatura. Respeitando a condição de equilíbrio anteriormente citada surge o fator de separação S , função da temperatura, que dá a extensão do aumento de concentração do componente de menor tensão superficial na camada superficial. Este fator é calculado por:

$$S = \frac{x_1^s \gamma_1^s}{x_2^s \gamma_2^s} \frac{x_2 \gamma_2}{x_1 \gamma_1} \text{ ou } S' = \frac{x_1^s x_2}{x_2^s x_1} \quad (57)$$

em que S' é o equivalente do fator S quando se considera os coeficientes de atividade das espécies 1 e 2 iguais tanto na fase volumar quanto na superfície do líquido.

A partir destas considerações a TS da mistura é calculada por:

$$\sigma = \frac{S' x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2}{S' x_1 + x_2} \quad (58)$$

Aplicou seu modelo para misturas binárias de ligas metálicas, sais fundidos e misturas de líquidos orgânicos e inorgânicos. Apresentou apenas um exemplo de cada afirmando ter obtido boa acurácia.

Um modelo alternativo que dá informações sobre a estrutura de superfície de misturas binárias e que está apto a calcular a mudança de energia livre na camada superficial foi desenvolvido por Shereshefsky (1966). Assumiu-se que a camada superficial é homogênea, que sua massa específica é menor que a da fase volumar do

líquido e que a energia de interação entre as moléculas na região da superfície é menor que na fase volumar do líquido devido à maior distância média entre as moléculas. A partir destas considerações o autor considerou que nesta região a TS da mistura obedece à lei de aditividade (assim como Eberhart (1966)) e pode ser expressa como

$$\sigma = x_1^s \sigma_1 + x_2^s \sigma_2 \quad (59)$$

O autor considerou que a camada superficial estava em equilíbrio com a fase volumar do líquido e que os componentes tinham aproximadamente a mesma área molecular chegando à definição da mudança de energia de Gibbs quando o solvente da camada superficial é substituído por um mol de soluto ocupando uma área A_2/t . A_2 é a área molar do soluto e t é a espessura da camada superficial escolhida pelo usuário. O parâmetro em questão é calculado a partir de:

$$\Delta G^s = (\sigma_1 - \sigma_2) \frac{A_2}{t} = RT \ln \frac{x_2^s x_1}{x_1^s x_2} \quad (60)$$

Após rearranjo, a TS de misturas binárias pode ser calculada pela equação a seguir:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) x_2 e^{\Delta G^s/RT}}{1 + x_2 (e^{\Delta G^s/RT} - 1)} \quad (61)$$

Este modelo foi aplicado a dezessete misturas binárias entre polares e apolares, obtendo resultados excelentes. O autor afirmou que os desvios encontrados em relação às curvas experimentais estavam nos limites de precisão das medidas.

Comparando-se o modelo de Eberhart (1966) com o de Shereshefsky (1966), percebe-se que após rearranjo os modelos são funcionalmente idênticos, contanto que seja utilizada a seguinte relação, que é inteiramente compatível com o conceito de constante de equilíbrio:

$$S' = e^{\Delta G^s/RT} \quad (62)$$

O modelo de Wang-Fu (Fu et al., 1986) é baseado na equação de Hildebrand-Scott, modificada para misturas não ideais utilizando-se o modelo de composição local

proposto por Wilson (1964), e considerando que $A|\sigma_i - \sigma_j| \approx 2RT$ (em que A é a área média das espécies i e j), sendo a equação final do modelo dada por:

$$\sigma = \sum_i \frac{x_i \sigma_i}{\sum_j f_{ij} x_j} - \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j |\sigma_i - \sigma_j|}{\sum_l f_{il} x_l \sum_k f_{jk} x_k} \quad (63)$$

em que os somatórios correm sobre todos os componentes e f_{ij} são parâmetros binários dados por:

$$f_{ij} = \frac{A_j}{A_i} \exp\left(-\frac{\Delta g_{ij}}{RT}\right) \quad (64)$$

A ordem dos componentes i e j interfere no cálculo do segundo parâmetro ajustável Δg_{ij} . Por isto, primeiramente são estimados os parâmetros ajustáveis Δg_{ij} e Δg_{ji} para depois se proceder o cálculo de f_{ij} . Avaliaram 251 misturas binárias obtendo desvios em torno de 0,46%. Não explicaram a natureza das substâncias estudadas. Li et al. (2000) utilizaram o modelo de Wang-Fu em seu estudo, tendo apresentado tal modelo sem a dependência com a temperatura apresentada na equação anterior, sendo então os parâmetros f_{ij} considerados constantes. Visando obter um modelo preditivo, esses parâmetros são considerados iguais a 1 nesta dissertação, chegando-se à expressão simplificada:

$$\sigma = \sum_i x_i \sigma_i - \sum_i \sum_j x_i x_j |\sigma_i - \sigma_j| \quad (65)$$

II.4.3 – Modelos empíricos

Jouyban et al. (2004) estudaram misturas binárias e ternárias usadas em formulações farmacêuticas. Desenvolveram uma equação de simples utilização para a tensão superficial de misturas em que ζ pode ser fração volumétrica (ϕ), mássica (w) ou a molar (x) e χ_i é um parâmetro estimado a partir de dados experimentais.

$$\ln(\sigma) = \sum_i \zeta_i \ln(\sigma_i) + \sum_i \sum_j \zeta_i \zeta_j \sum_{l=0}^2 \chi_l (\zeta_i - \zeta_j)^l \quad (66)$$

Os autores testaram a equação na correlação da tensão superficial de misturas aquosas. O desvio padrão foi de $1,39 \pm 0,37$. Visando-se obter um modelo preditivo, os parâmetros χ_l podem ser considerados nulos, chegando-se a:

$$\ln(\sigma) = \sum_i \zeta_i \ln(\sigma_i) \quad (67)$$

II.4.4 – Modelos para tensão superficial de excesso

A dependência da tensão superficial de misturas com a composição das mesmas pode ser representada em termos da TS em excesso, σ^E , definida como:

$$\sigma^E = \sigma - \sum_i x_i \sigma_i \quad (68)$$

Algumas expressões podem ser encontradas na literatura correlacionando propriedades em excesso com composição. Redlich e Kister (1948 apud KIJEVCANIN et al., 2004) criaram uma equação polinomial em que B_k é um parâmetro ajustável:

$$\sigma^E = x_i x_j \sum_{k=0}^p B_k (x_i - x_j)^k \quad (69)$$

A equação de Malanovsky-Marsh (1977 apud KIJEVCANIN et al., 2004) é mais flexível. B_k e C_l são parâmetros ajustáveis.

$$\sigma^E = x_i x_j \frac{\sum_k B_k (x_i - x_j)^k}{1 + \sum_l C_l (x_i - x_j)^l} \quad (70)$$

Li et al. (2000) criaram um modelo baseado na equação de Wilson (1964) para descrever a energia de Gibbs em excesso. A expressão da TS de misturas multicomponentes, em que Λ_{ij} é o parâmetro binário de Wilson, é dada por:

$$\sigma = \sum_i x_i \sigma_i - RT \sum_i \frac{x_i}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \sum_j x_j \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial A} \right)_{T,P,x} = \sum_i x_i \sigma_i + \sum_i \frac{x_i}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \sum_j x_j \Lambda_{ij} U'_{ij} \quad (71)$$

em que U'_{ij} é um parâmetro ajustável do modelo, sendo válidas as seguintes relações após simplificações sugeridas pelos autores:

$$U'_{ij} = -U'_{ji} \text{ e } \Lambda_{ij} = \frac{1}{\Lambda_{ji}} \quad (72)$$

Este modelo funcionou bem tanto para soluções binárias aquosas quanto orgânicas, cujos desvios estavam entre 0,54 e 0,74%.

III – METODOLOGIA

III.1 – ELABORAÇÃO DO MODELO PROPOSTO

Foi criado no presente trabalho um modelo para o cálculo de tensão superficial de misturas análogo ao modelo preditivo para soluções ideais de Hildebrand–Scott (1950 apud TESTER; MODELL, 1997) e ao modelo correlativo de Jouyban–Acree (JOUYBAN et al., 2004).

Para esclarecer a analogia feita em relação ao modelo baseado na termodinâmica de superfícies de Hildebrand–Scott (1950 apud TESTER; MODELL, 1997) desenvolver-se-á o modelo de Sprow e Prausnitz (1966 apud TESTER; MODELL, 1997), para que, com as simplificações adequadas, o primeiro modelo seja obtido.

III.1.1 – Modelo Hildebrand–Scott a partir do modelo de Sprow–Prausnitz

Seguindo a abordagem apresentada por Tester e Modell (1997),

$$\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i \gamma_i} = \exp\left(\frac{\sigma \bar{A}_i - \sigma_i A_i}{RT}\right) \therefore \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} = x_i \exp\left(\frac{\sigma \bar{A}_i - \sigma_i A_i}{RT}\right) \quad (73)$$

Uma vez que para muitas misturas (incluindo as de hidrocarbonetos) são muito baixos os valores encontrados para volume em excesso, é também comum supor que o equivalente seja encontrado para a área superficial da mistura. Nesse caso, a área parcial molar é substituída pela área molar da substância pura:

$$\frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} = x_i \exp\frac{A_i(\sigma - \sigma_i)}{RT} \quad (74)$$

Aplicando-se o somatório na expressão anterior, tem-se:

$$\sum_i \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} = \sum_i x_i \exp\frac{A_i(\sigma - \sigma_i)}{RT} \quad (75)$$

Lembrando que uma função exponencial pode ser expandida como uma série infinita de Taylor em torno de zero (série de MacLaurin), tem-se que:

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (76)$$

Expandindo o somatório da Eq. (75),

$$\sum_i \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} = \sum_i x_i \left[1 + \frac{A_i}{RT} (\sigma - \sigma_i) + \frac{1}{2} \left(\frac{A_i}{RT} \right)^2 (\sigma - \sigma_i)^2 + \dots \right] \quad (77)$$

$$\sum_i \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} = 1 + \sum_i x_i \frac{A_i}{RT} (\sigma - \sigma_i) + \frac{1}{2} \sum_i x_i \left(\frac{A_i}{RT} \right)^2 (\sigma - \sigma_i)^2 + \dots \quad (78)$$

Como σ não tem índice, pode ser retirado do somatório. Isolou-se σ do segundo termo da igualdade anterior a fim de obter-se uma expressão explícita em σ . Para não gerar confusão escreveu-se $\sum_i x_i A_i$ que multiplica σ do segundo termo como $\sum_j x_j A_j$ no denominador da função rearranjada. O índice j é um índice mudo. Após rearranjo:

$$\sigma = \frac{\sum_i x_i A_i \sigma_i}{\sum_j x_j A_j} - \frac{1}{2RT} \frac{\sum_i x_i A_i^2 (\sigma - \sigma_i)^2}{\sum_j x_j A_j} + \dots + \frac{RT}{\sum_j x_j A_j} \left(\sum_i \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} - 1 \right) \quad (79)$$

Introduzindo o conceito de fração de área, como utilizado por Hildebrand e Scott, tem-se:

$$\sigma = \sum_i y_i \sigma_i - \frac{1}{2RT} \sum_i y_i A_i (\sigma - \sigma_i)^2 + \dots + \frac{RT}{\sum_j x_j A_j} \left(\sum_i \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} - 1 \right) \quad (80)$$

O primeiro termo da expansão pode ser considerado um modelo de TS que é aditivo em relação a uma variável composicional (y), uma vez que se somam os produtos entre as frações de área dos componentes puros e as TS dos mesmos.

Os termos seguintes até o penúltimo são termos de correção devido à diferença entre a TS da solução e a TS dos componentes puros.

O último termo da expansão é devido à não idealidade da mistura, sendo uma medida de quão afastada da solução ideal a mistura analisada estaria. A expectativa de

idealidade de uma mistura pode ser obtida a partir da análise físico-química das moléculas envolvidas. Moléculas muito parecidas (em natureza química e tamanho) em geral apresentam propriedades físico-químicas muito próximas, e em uma mistura, mesmo sendo diferentes se comportam como se fossem aproximadamente iguais. Esse comportamento pode ser mensurado pelos coeficientes de atividade das substâncias. Espera-se que os coeficientes de atividade de substâncias muito parecidas sejam praticamente iguais tanto na fase volumar do líquido quanto na fase superficial. Adicionalmente, se a mistura só contém moléculas parecidas em natureza química e tamanho, o coeficiente de atividade delas é próximo da unidade. O denominador do termo de não idealidade é uma área média, A_x . A equação anterior é implícita em σ . Uma vez que a série é convergente, e o primeiro termo é o mais importante, uma simplificação plausível considera apenas o primeiro termo da série (modelo aditivo, linear em composição e TS) no cálculo da TS que aparece do segundo ao penúltimo termo da série. Ainda devido ao fato do primeiro termo ser o mais importante na expansão, truncá-la no segundo termo é também uma simplificação razoável. Assim,

$$\sigma = \sum_i y_i \sigma_i - \frac{1}{2RT} \sum_i y_i A_i \left(\sum_j y_j \sigma_j - \sigma_i \right)^2 + \frac{RT}{A_x} \left(\sum_i \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} - 1 \right) \quad (81)$$

Se a solução é ideal, $\gamma_i^s = \gamma_i = 1$, $\forall i$, então,

$$\frac{RT}{A_x} \left(\sum_i \frac{x_i^s \gamma_i^s}{\gamma_i} - 1 \right) = 0 \therefore \sigma = \sum_i y_i \sigma_i - \frac{1}{2RT} \sum_i y_i A_i \left(\sum_j y_j \sigma_j - \sigma_i \right)^2 \quad (82)$$

Fazendo-se $A_i = A_x \forall i$, tem-se que:

$$\sigma = \sum_i y_i \sigma_i - \frac{A_x}{2RT} \sum_i y_i \left(\sum_j y_j \sigma_j - \sigma_i \right)^2 \quad (83)$$

Aplicando-se para uma mistura binária, em que $y_1 + y_2 = 1$,

$$\sigma = y_1 \sigma_1 + y_2 \sigma_2 - \frac{A_x}{2RT} \left[y_1 (y_1 \sigma_1 + y_2 \sigma_2 - \sigma_1)^2 + y_2 (y_1 \sigma_1 + y_2 \sigma_2 - \sigma_2)^2 \right] \therefore \quad (84)$$

$$\sigma = y_1\sigma_1 + y_2\sigma_2 - \frac{A_x}{2RT} [y_1 y_2^2 (\sigma_2 - \sigma_1)^2 + y_2 y_1^2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2] \quad (85)$$

$$\sigma = y_1\sigma_1 + y_2\sigma_2 - \frac{A_x}{2RT} y_1 y_2 (\sigma_2 - \sigma_1)^2 \quad (86)$$

Chegando-se então à versão de Hildebrand–Scott tendo sido feitas as seguintes simplificações:

- Área parcial molar igual à do componente puro;
- Exponencial expandida em uma série de MacLaurin;
- Áreas dos componentes puros iguais à área média da mistura em um dos termos;
- Solução ideal.

Dentre estas simplificações, a duas primeiras podem ser consideradas as menos restritivas, a terceira também pouco restritiva (e específica para o desenvolvimento apresentado) e a última, a mais restritiva.

III.1.2 – Modelo proposto neste trabalho

Bezerra et al. (2006) estudaram modelos preditivos e correlativos para o cálculo da tensão superficial de algumas misturas de hidrocarbonetos. Inicialmente, foram feitas simplificações em modelos correlativos de maneira a transformá-los em modelos preditivos. Esta modificação implica na obtenção de um erro de estimativa maior do que quando se utiliza um modelo correlativo, tendo como ganho o fato de não serem necessários dados experimentais de TS da mistura em questão. Esse trabalho, apresentado no Apêndice A, aponta o modelo de Jouyban–Acree (JOYBAN et al., 2004) simplificado (Eq. A12 do Apêndice A) (utilizando a fração volumétrica como variável composicional) como o modelo de melhor desempenho. Neste modelo simplificado a TS de uma mistura é calculada por:

$$\ln(\sigma) = \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i) \quad (87)$$

Devido aos resultados apresentados e por ser uma função aditiva da TS com uma variável composicional, de forma análoga à Eq. (40), considerou-se nesta dissertação o termo $\sum_i \phi_i \ln(\sigma_i)$ como modelo de solução ideal para a variável $\ln(\sigma)$.

De volta às interpretações feitas em relação aos termos do modelo apresentado no item III.1.1, obtiveram-se termos aditivos, de correção por diferença de tensão superficial e de não idealidade. O modelo proposto nesta dissertação é escrito no mesmo

formato. Onde havia fração de área usou-se fração volumétrica. Onde havia σ utilizou-se $\ln(\sigma)$. Para que houvesse coerência dimensional, a proposta desse trabalho correlata à de Hildebrand–Scott é:

$$\ln(\sigma) = \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i) - \frac{1}{2} \sum_j \phi_j \left(\sum_k \phi_k \ln(\sigma_k) - \ln(\sigma_i) \right)^2 + \dots + \ln \sigma^E \quad (88)$$

O primeiro termo da expansão é o modelo de Joyban–Acree simplificado. Os termos seguintes até o penúltimo são termos de correção devidos às diferenças entre a TS da mistura e a dos componentes puros. O último termo da expansão é o termo associado à não idealidade da mistura. Mantendo uma analogia em relação ao modelo de Jouyban–Acree, propõe-se o cálculo de $\ln \sigma^E$ a partir de uma expansão do tipo de Redlich–Kister, truncada no primeiro e no segundo termos:

$$\ln \sigma^E = \sum_i \sum_{i < j} A_{ij} \phi_i \phi_j \quad \text{ou} \quad \ln \sigma^E = \sum_i \sum_{i < j} \phi_i \phi_j [A_{ij} + B_{ij}(\phi_i - \phi_j)] \quad (89)$$

Mantendo a lógica de truncamento utilizada no item III.1.1, o modelo proposto neste trabalho pode ser construído como um modelo preditivo (considerando $\ln \sigma^E = 0$); correlativo a um parâmetro; ou a dois parâmetros para uma mistura binária, como segue:

$$\ln(\sigma) = \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i) - \frac{1}{2} \sum_j \phi_j \left(\sum_k \phi_k \ln(\sigma_k) - \ln(\sigma_i) \right)^2 \quad (90)$$

$$\ln(\sigma) = \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i) - \frac{1}{2} \sum_j \phi_j \left(\sum_k \phi_k \ln(\sigma_k) - \ln(\sigma_i) \right)^2 + \sum_i \sum_{i < j} A_{ij} \phi_i \phi_j \quad (91)$$

$$\ln(\sigma) = \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i) - \frac{1}{2} \sum_j \phi_j \left(\sum_k \phi_k \ln(\sigma_k) - \ln(\sigma_i) \right)^2 + \sum_i \sum_{i < j} \phi_i \phi_j [A_{ij} + B_{ij}(\phi_i - \phi_j)] \quad (92)$$

A e B são parâmetros do modelo estimados a partir de dados experimentais. A decisão sobre o número de parâmetros a serem utilizados varia de acordo com o comportamento da mistura. A versão preditiva do modelo será denominada VP (Eq. (90)), a versão correlativa a um parâmetro denominada VCI (Equação (91)) e a dois parâmetros denominada VCII (Equação (92)).

III.2 – TRATAMENTO DOS DADOS

A fim de se estudar a eficiência do modelo proposto nesta dissertação, nas suas diferentes versões, na previsão dos valores de TS de misturas de hidrocarbonetos, buscou-se na literatura o maior número de dados experimentais de TS de misturas binárias. Os dados encontrados permitem avaliar misturas envolvendo substâncias parafínicas, naftênicas e aromáticas, de diferentes tamanhos de cadeias, em diferentes temperaturas. Foram avaliadas trinta e sete misturas binárias de hidrocarbonetos, em que os componentes apresentavam não apenas assimetria em tamanho de cadeia e natureza química, mas também assimetria quanto à estrutura da cadeia (através da presença de ramificações e ciclos), sendo possível avaliar o impacto das assimetrias na modelagem da TS.

A Tabela 1 apresenta as misturas avaliadas, sua numeração (N°), as referências e as classes adotadas, as temperaturas mínimas (T_{\min}) e máximas (T_{\max}) dos dados, o número de temperaturas por mistura (NT), o número de pontos (NP) por mistura e o total estudado. As classes foram Parafínico/Parafínico (P/P), Parafínico/Naftênico (P/N), Naftênico/Naftênico (N/N), Naftênico/Aromático (N/A), Aromático/Aromático (A/A) e Parafínico/Aromático (P/A). Há dados para todas as classificações adotadas. Foram avaliados no total 773 dados experimentais.

Tabela 1. Misturas avaliadas, numeração, referências, classes, temperaturas máximas e mínimas, número de temperaturas e número de pontos.

Nº	Substância 1	Substância 2	Classe	T _{mín} (K)	T _{máx} (K)	NT	NP
1 ^a	n-decano	n-heptano	P/P	293,15	333,15	5	25
2 ^a	n-hexadecano	n-heptano	P/P	293,15	333,15	5	25
3 ^a	n-hexadecano	n-decano	P/P	293,15	333,15	5	25
4 ^a	n-eicosano	n-hexadecano	P/P	313,15	343,15	4	28
5 ^b	n-dodecano	2,2,4-trimetil-pentano	P/P	303,15	303,15	1	9
6 ^c	n-heptano	n-eicosano	P/P	313,15	343,15	4	20
7 ^c	n-heptano	n-docosano	P/P	323,15	343,15	3	15
8 ^c	n-heptano	n-tetracosano	P/P	323,15	343,15	3	15
9 ^d	2,2,4-trimetil-pentano	n-decano	P/P	298,15	298,15	1	6
10 ^e	2,2,4-trimetil-pentano	ciclo-hexano	P/N	298,15	323,15	6	126
11 ^f	n-heptano	ciclo-hexano	P/N	287,81	327,88	5	55
12 ^g	n-hexano	ciclo-hexano	P/N	293,15	293,15	1	8
13 ^d	n-decano	ciclo-hexano	P/N	298,15	298,15	1	6
14 ^h	ciclo-hexano	cis-decalina	N/N	298,15	298,15	1	11
15 ^h	ciclo-hexano	trans-decalina	N/N	298,15	298,15	1	11
16 ^g	ciclo-hexano	benzeno	N/A	293,15	293,15	1	9
17 ^h	ciclopentano	benzeno	N/A	298,15	298,15	1	11
18 ^h	ciclopentano	tolueno	N/A	298,15	298,15	1	12
19 ^h	ciclo-hexano	benzeno	N/A	293,15	303,15	2	32
20 ^h	ciclo-hexano	tolueno	N/A	298,15	298,15	1	13
21 ⁱ	ciclo-hexano	o-xileno	N/A	298,16	308,15	2	28
22 ^j	ciclo-hexano	m-xileno	N/A	298,16	308,16	2	28
23 ⁱ	ciclo-hexano	p-xileno	N/A	298,16	308,16	2	28
24 ⁱ	ciclo-hexano	etilbenzeno	N/A	298,16	308,16	2	28
25 ^h	benzeno	o-xileno	A/A	298,15	298,15	1	10
26 ^j	benzeno	tolueno	A/A	293,15	303,15	3	29
27 ^k	difenilacetileno	benzeno	A/A	333,15	333,15	1	15
28 ^k	dibenzil	benzeno	A/A	333,15	333,15	1	10
29 ^k	difenil	benzeno	A/A	343,15	343,15	1	14
30 ^k	difenil-octano	benzeno	A/A	298,15	298,15	1	11
31 ^b	2,2,4-trimetil-pentano	benzeno	P/A	303,15	303,15	1	9
32 ^l	n-hexano	benzeno	P/A	298,15	313,15	4	23
33 ^l	n-dodecano	benzeno	P/A	298,15	313,15	4	23
34 ^m	n-heptano	tolueno	P/A	297,82	327,88	4	27
35 ^g	n-hexano	benzeno	P/A	293,15	293,15	1	8
36 ⁿ	n-hexano	m-xileno	P/A	298,15	298,15	1	20
						Total	773

a. (ROLO et al., 2002); b. (EVANS; CLEVER, 1964); c. QUEIMADA et al. (2003); d. GÓMEZ-DÍAZ et al. (2002); e. GÓMEZ-DÍAZ et al. (2001); f. KAHL et al. (2003a); g. RIDGWAY; BUTLER (1967); h. LAM; BENSON (1970); i. JAIN; SINGH (1974); j. NIGAM; MAINI (1971); k. MARECHAL (1952); l. SCHMIDT et al. (1966); m. KAHL et al. (2003b); n. DOMINGUEZ-PÉREZ et al. (2006).

III.2.1 – Acurácia dos dados

Para a avaliação da acurácia na representação dos dados experimentais das misturas, obteve-se o desvio quadrático médio (DQM) entre os valores calculados pelos modelos e os dados experimentais. Compararam-se estes valores de DQM dos modelos com os valores de DQM obtidos utilizando-se o modelo de Redlich–Kister (RK, Eq. 69). Escolheu-se o modelo de Redlich–Kister como base de comparação por este ser utilizado na literatura como modelo de referência (DOMINGUEZ-PÉREZ et al., 2006; GÓMEZ-DIAZ et al., 2002; GÓMEZ-DIAZ et al., 2001; LAM; BENSON, 1970). O grau do polinômio apresentado na Eq. 69 que foi empregado no presente estudo, assim como a dependência dos parâmetros do modelo com a temperatura, foram determinados de acordo com o seguinte critério:

- Uma vez que a TS em excesso dos componentes puros é necessariamente nula, esses dados não foram contabilizados no cômputo do número de dados experimentais disponíveis;
- Uma análise prévia dos dados disponíveis indicou que não foi necessário utilizar em sistema algum um polinômio de grau maior que três (Eq. 69) para descrever adequadamente os dados experimentais avaliados;
- Com o intuito de evitar que o modelo descrevesse exatamente o mesmo valor experimental (para evitar que o erro experimental fosse embutido no modelo), o número máximo de coeficientes utilizados nessas correlações foi igual ao número de dados experimentais disponíveis menos um;
- Para sistemas que tiveram dados experimentais em mais de uma temperatura, os coeficientes da Eq. 69 foram considerados funções de temperatura utilizando-se para tal um polinômio no inverso da temperatura. Nesses casos, o número de parâmetros de cada polinômio foi igual ao número de temperaturas presentes.

Para fins de avaliação dos resultados, considerou-se que um DQM de um certo modelo avaliado de até 3 vezes o DQM gerado pelo modelo de referência indica um resultado de modelagem compatível com o erro experimental. Cabe ressaltar que, uma vez que não foram encontrados os erros experimentais (EE) e/ou o número de réplicas geradas (NRG) para todos os sistemas analisados, a análise estatística rigorosa dos desvios de modelagem frente aos erros experimentais não foi realizada. A Tabela 2 apresenta as informações obtidas sobre os EE e os NGR.

Fez-se a análise dos DQM por classes de hidrocarbonetos estudados e de maneira global, a fim de se identificar quais modelos obtiveram melhor desempenho e em que categorias.

Tabela 2: Informações obtidas sobre os EE e os NGR.

Nº	EE (mN/m)	NRG
1	0,03	Não citada
2	0,04	Não citada
3	0,03	Não citada
4	0,01	Não citada
5	0,03	Não citada
6	0,07	Não citada
7	0,07	Não citada
8	0,07	Não citada
9	Não citada	10
10	0,1	5 a 10
11	0,1	4
12	0,2	Não citada
13	Não citada	10
14	0,03	Não citada
15	0,03	Não citada
16	0,2	Não citada
17	0,03	Não citada
18	0,03	Não citada
19	0,03	Não citada
20	0,03	Não citada
21	0,02	Não citada
22	0,02	Não citada
23	0,02	Não citada
24	0,02	Não citada
25	0,03	Não citada
26	0,02	Não citada
27	0,1	Não citada
28	0,1	Não citada
29	0,1	Não citada
30	0,1	Não citada
31	0,14	Não citada
32	Não citada	Não citada
33	Não citada	Não citada
34	Uma para cada ponto	4
35	0,2	Não citada
36	0,03	Não citada

III.2.2 – Cálculo de propriedades físico-químicas

Utilizou-se o método de Joback (POLING et al., 2004) para o cálculo da temperatura crítica, da pressão crítica, do volume crítico e por conseqüência, do fator de compressibilidade crítico.

Calculou-se o volume molar de líquido saturado pelo método de Racket modificado (POLING et al., 2004). Como o tratamento foi feito em pressão atmosférica para todas as TS de líquido saturado com ar, pode-se afirmar que o efeito de pressão sobre o volume molar de líquido é muito baixo. Assim, utilizou-se o dado de volume molar do líquido saturado como dado do volume molar do líquido em pressão atmosférica na temperatura desejada. Para se usar o modelo de Racket modificado é necessário conhecer-se uma massa específica de referência em uma temperatura de referência. Usaram-se dados de Poling et al (2004) para este fim. Para as massas específicas do difenil-acetileno e do difenil-octano utilizaram-se dados obtidos através do software *Advanced Chemistry Development (ACD/LABS) v 9.04 for solaris 1994-2007*.

III.3 – MODELOS DA LITERATURA ESCOLHIDOS PARA A COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO

O modelo proposto nesta dissertação foi comparado a vinte e dois modelos dentre os encontrados na literatura. Ao se avaliar quais serviriam como base de comparação para a determinação do desempenho do modelo proposto nesta dissertação nas suas diferentes versões, optou-se por aqueles que utilizassem como dados de entrada a composição, a TS dos puros e, quando necessário, massa específica (e indiretamente, área superficial) ou temperatura e pressão críticas. Os modelos de interesse deveriam necessariamente acertar o valor da TS dos puros para que assim se pudesse avaliar o efeito de mistura apenas.

Alguns modelos preditivos como o de Brock e Bird (1955 apud POLING et al., 2004) estimam a TS da mistura a partir de propriedades críticas dos componentes puros e não dos valores de tensão superficial destes. Com isso, podem errar estes valores sistematicamente tendo seus desempenhos comprometidos.

Um outro exemplo em termos de modelo correlativo é o caso de Li e Lu (2001). Eles modelaram a tensão superficial de misturas utilizando potencial de Lennard-Jones como potencial dispersivo mais potencial de referência de esferas rígidas mais o potencial de dipolo-dipolo permanente. Para se isolar a tensão superficial dos componentes puros é necessário inicialmente obter os parâmetros de tamanho e energia

de interação de Lennard–Jones que acertam pelo menos dois valores de TS dos puros. Entretanto, em várias misturas estudadas apenas uma temperatura estava disponível, não sendo possível esse procedimento.

A Tabela 3 traz as siglas empregadas nos modelos preditivos avaliados nesta dissertação e suas características principais. O de Sprow e Prausnitz (1966 apud TESTER; MODELL, 1997), Eq. (36), foi utilizado de acordo com a recomendação de Poling et al. (2004) e da maneira clássica. Foi empregada a versão do modelo de Hildebrand e Scott para soluções não ideais, Eq. (41), com os dois modelos para o cálculo da área molar. Também foi utilizado o modelo linear para a TS de misturas, Eq. (40). Foram avaliadas as duas versões preditivas para o parâmetro recomendadas por Poling et al. (2004), Eq. (20). Respeitou-se a recomendação de PERRY e GREEN (1997) que sugere a utilização do modelo de Winterfeld e colaboradores com o parâmetro de interação binário igual a 1, Eq. (52). Os modelos de Escobedo e Mansoori (1998), Eq. (45 a 49), Wang-Fu (FU et al., 1986) simplificado, Eq. (65), e o de Jouyban–Acree (2004) simplificado, Eq. (67) foram estudados conforme explicado no Apêndice A.

Tabela 3: Siglas e características dos modelos preditivos avaliados.

Sigla	Equação	Características	Abordagem
SP ₁	36, 37	UNIFAC original + área de esferas empacotadas	a
SP ₂	36, 38	UNIFAC original + área de Paquette	a
SP ₃	36, 37	UNIFAC sugerido + área de esferas empacotadas	a
SP ₄	36, 38	UNIFAC sugerido + área de Paquette	a
HS ₁	41,37	Área de esferas empacotadas	a
HS ₂	41,38	Área de Paquette	a
L	40	Modelo linear	a
P ₁	20	n=4	b
P ₂	20	n=3,6	b
WSD ₁	52	Parâmetro binário igual a 1	c
EM ₁	45, 46, 48, 49	Com modelo de parâmetro mais complexo	d
EM ₂	45, 47, 48, 49	Com modelo de parâmetro mais simples	d
WF ₁	65	Com simplificação	a
JA _x	67	Com fração molar	a
JA _w	67	Com fração mássica	a
JA _φ	67	Com fração volumétrica	a
VP	90	Versão preditiva do modelo proposto	a

a. Termodinâmica de superfícies; b. Parâmetro; c. Teoria do gradiente de densidade; d. Estados correspondentes.

A Tabela 4 traz as siglas empregadas nos modelos correlativos avaliados nesta dissertação e suas características principais.

Tabela 4: Siglas e características dos modelos correlativos avaliados.

Sigla	Equações base	Características	Abordagem	Nº parâmetros
VC ₁	91	Versão correlativa do modelo proposto com 1 parâmetro	a	1
P ₃	54	Parácoro	b	1
WSD ₂	51	Modelo de Winterfeld e colaboradores (1978)	c	1
ES	58, 61	Modelo de Eberhart ou Shereshefsk (1966)	a	1
VC ₂	92	Versão correlativa do modelo proposto com 2 parâmetros	a	2
WF ₂	63	Modelo de Wang–Fu (1986)	a	2
LWW	71	Modelo de Li e colaboradores (2000)	a	2
RK	69	Modelo de Redlich–Kister (1948) utilizado como referência	d	Dependente do tamanho da amostra

a. Termodinâmica de superfícies; b. Parácoro; c. Teoria do gradiente de densidade; d. Tensão superficial de excesso.

III.3.1 – Cálculo dos parâmetros dos modelos correlativos

Os parâmetros dos modelos correlativos estudados nesta dissertação foram obtidos através da minimização da soma dos quadrados dos desvios entre TS calculada pelo modelo e TS experimental. Os métodos numéricos utilizados foram *Simulated Annealing* e *Simplex*, como implementado por Paredes (2004). A vantagem em utilizá-los está no fato de serem métodos de cálculo que caminham na função. O *Simulated Annealing* é capaz de encontrar a região em que provavelmente se encontra o ponto de mínimo da função. O *Simplex* minimiza a função objetiva nessa região. A ordem de utilização dos mesmos quando não se tem idéia do melhor chute inicial é primeiro encontrar a melhor região com *Simulated Annealing* e alimentar o *Simplex* com este dado.

III.4 – CORRELAÇÃO COM A POLARIZABILIDADE

Sabe-se que as moléculas se ordenam na superfície do líquido dependendo da natureza química e que esta ordenação está associada à diminuição da energia do sistema. Nessa ordenação, grupos que tendem a se atrair mais tendem a se posicionar

no interior da superfície, e grupos que tendem a se atrair menos se voltam para a superfície. Na busca de um caminho para correlacionar TS com alguma propriedade físico-química relacionada com a tendência a atração, optou-se por relacionar parâmetros de modelos com a polarizabilidade das moléculas. A TS de aromáticos é maior que a de naftênicos que por sua vez é maior que a de parafínicos mantendo o mesmo tamanho de cadeia. Em contrapartida, a relação entre as polarizabilidades tem comportamento inverso. Assim, há uma promissora correlação entre essas propriedades.

Dentre os modelos avaliados o que se mostrou promissor foi o modelo de Eberhart (1966) Eq. (58) ou de Shereshefsk (1967), Eq. (61). Esse modelo usa um único parâmetro para a mistura binária, que está relacionado à diferença de energia de Gibbs no processo de substituição de componentes na superfície. Além disso, a capacidade de correlação desse modelo se mostrou estar entre as melhores dentre os modelos avaliados.

Há métodos de contribuição de grupos capazes de calcular a polarizabilidade resultante em uma molécula. Mas a modelagem molecular que tem por base a mecânica quântica pode calcular a polarizabilidade de cada eixo da molécula e não apenas a resultante. Além de calcular também a energia de conformação, dentre muitas outras propriedades. Este método é uma ferramenta promissora na obtenção de propriedades microscópicas da molécula isolada, que podem ser usadas para se entender o comportamento macroscópico.

Os valores de polarizabilidade calculados por modelagem molecular das substâncias estudadas nesta dissertação foram obtidos por colaboração do professor André Luiz Barboza Formiga em trabalho conjunto. Os cálculos foram feitos em três etapas. Primeiramente usou-se um campo de força empírico MM1 para chegar-se à geometria preliminar da estrutura das moléculas. Usou-se o aplicativo GHEMICAL (GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM, 2005) nesta etapa. Os respectivos arquivos foram cedidos ao professor anteriormente citado para que este procedesse aos devidos cálculos. Em seguida com o software GAMESS – General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM, 2005) calculou-se a geometria das moléculas a partir do resultado preliminar usando-se o potencial B3LYP e o método de cálculo *ab initio* DFT. Na última etapa fez-se o cálculo da polarizabilidade. Inicialmente o software GAMESS usa o método de cálculo *ab initio* Hartree–Fock para depois utilizar o método de cálculo *ab initio* DFT que é mais demorado. A base de cálculo utilizada foi a 6-31 G(d). A rotina utilizada neste procedimento foge do escopo deste trabalho.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – AVALIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DE EXCESSO

Fez-se a avaliação da TS de excesso (TSE, σ^E) das misturas binárias avaliadas a fim de se observar a dependência da mesma com a composição e, quando possível, com a temperatura. A natureza química e o tamanho de cadeia das substâncias envolvidas influem diretamente no comportamento da mistura. Em termos de natureza química é necessário maior trabalho para deslocar do interior do líquido para a interface substâncias que se atraem mais do que para deslocar as que se atraem menos.

Um valor de TSE negativo indica um enriquecimento do componente de menor tensão superficial na camada da superfície. Utilizando-se o conceito de aditividade da TS com a composição da superfície, Eq. (59), e o de TSE, Eq. (68), tem-se:

$$\sigma^E = x_1^s \sigma_1 + (1 - x_1^s) \sigma_2 - [x_1 \sigma_1 + (1 - x_1) \sigma_2] \quad (93)$$

Após rearranjo, chega-se à seguinte expressão:

$$\sigma^E = (x_1^s - x_1)(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (94)$$

Se o componente 1 apresenta menor TS, em princípio ele tende a ter maior concentração na superfície do que na fase volumar, e a TSE deve ser negativa. Entretanto, essa lógica parece mais coerente quando há grupos de diferentes energias de interação na mistura. Quando todos os grupos apresentam mesma energia de interação, outras formas de análise devem ser utilizadas.

Dentre as misturas binárias avaliadas algumas tiveram dados disponibilizados em uma única temperatura, e outras em várias temperaturas. Para os sistemas com mais de uma temperatura, foi possível avaliar o efeito da mesma na TSE.

Nas Figuras 2 a 6 são apresentados os valores médios (média aritmética de todos os dados disponíveis) de TSE de cada sistema, agrupados por classes de forma análoga ao realizado na Tabela 1.

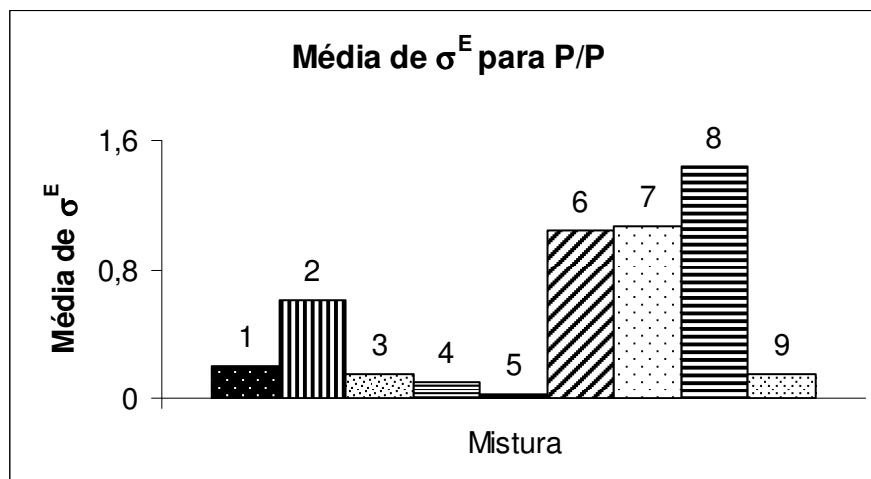


Figura 2. Médias das tensões TSE das misturas da classe parafínico/parafínico.

Como se pode observar nesta classe as amostras estudadas apresentaram valores positivos de TSE. Uma vez que nesta classe as substâncias apresentam a mesma natureza química, a tendência a haver grupos que se atraem menos mais concentrados na superfície não se faz presente. Isso indica que a assimetria em tamanho de cadeia é o fator que predomina nos valores de TSE das misturas. A fim de se investigar o impacto desta assimetria nas misturas em questão pode-se avaliar as diferenças relativas de números de carbonos das substâncias envolvidas. Definiu-se esta diferença relativa como a diferença entre o número de carbonos das substâncias da mistura dividida pela média do número de carbonos das mesmas. A inserção da média foi feita acreditando-se que a diferença relativa é mais conveniente nessa análise do que a diferença absoluta. Analisando-se a diferença relativa de número de carbonos das misturas da classe P/P presentes na Tabela 1, percebe-se que as misturas de 1 a 9 seguem a seguinte seqüência: $8 > 7 > 6 > 2 > 3 > 5 > 1 > 4 = 9$. Analisando-se apenas as misturas com n-alcenos, tem-se: $8 > 7 > 6 > 2 > 3 > 1 > 4$. Na Figura 2 observa-se que, com exceção das misturas 1 e 4, a TSE de misturas de n-alcenos segue a mesma ordem da assimetria. Analisando as duas misturas com 2,2,4-trimetil-pentano (5 e 9), percebe-se uma inversão em relação ao comportamento das misturas de n-alcenos. Esse resultado ressalta que a ramificação contribui para a não idealidade da mistura de forma diferente da contribuição do carbono na cadeia linear.

No sistema contendo n-parafínicos, só há grupos metila e metileno presentes. Uma possível explicação para a TSE positiva é a seguinte: as substâncias na camada superficial acabam por perder graus de liberdade, perdendo entropia. Moléculas maiores apresentam mais restrições quanto ao número de configurações possíveis do que moléculas menores, quando analisado o mesmo número total de segmentos. Logo, a

presença de moléculas maiores na superfície acabaria por impor menor perda de entropia do que a presença de moléculas menores na superfície. Quanto maior a temperatura, mais acentuado esse efeito, uma vez que a entropia aumenta com o aumento da temperatura em pressão constante.

Apesar de não ser mostrado o gráfico para a classe naftênico/naftênico (por haver apenas duas misturas disponíveis), os resultados encontrados para TSE também são positivos, de forma análoga aos encontrados na discussão anterior.

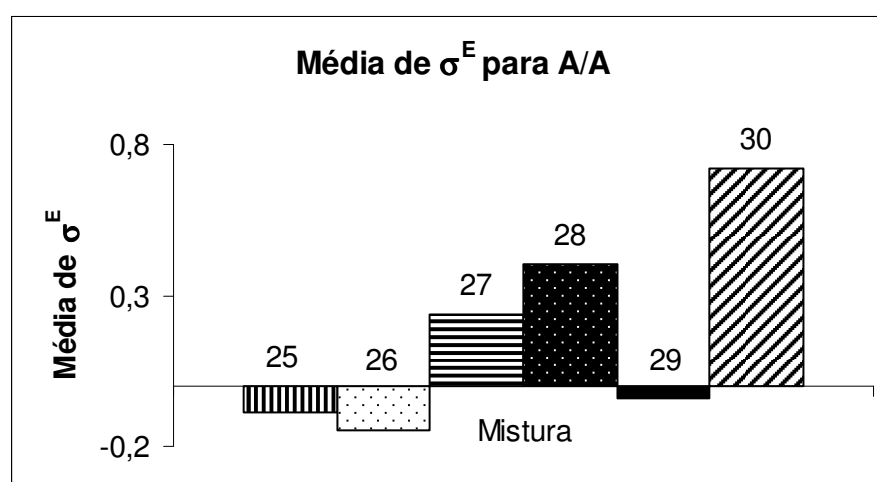


Figura 3. Médias das TSE das misturas da classe aromático/aromático.

Na classe aromático/aromático a análise se torna mais complexa, uma vez que substâncias aromáticas nessas misturas apresentam grupamentos alquil. Nesse caso, sendo possível orientar o grupo alquil na superfície, há a expectativa de que haja diminuição da energia do sistema, havendo aumento da concentração dessa substância na superfície. Se a TS dessa substância for menor do que a do outro componente (em todos os casos, benzeno), a TSE deve ser negativa. Entretanto, se a TS desse componente for maior do que a do benzeno, mais energia é necessária para gerar um aumento de área, e assim diferentes efeitos influenciam o equilíbrio. Nas misturas analisadas, apenas o tolueno apresenta menor TS do que o benzeno.

Analisando os resultados da Figura 3, percebe-se que as misturas 25 e 26, nas quais as moléculas são de tamanhos próximos e há grupos alquil presentes, a TSE é negativa. A mistura 29, onde não há grupos alquil presentes, apresenta TSE negativa. Nos três casos, o módulo é baixo, indicando soluções ideais. Nas demais misturas a TSE é positiva e maior em módulo do que as anteriores, sendo a TSE maior para a maior assimetria em tamanho.

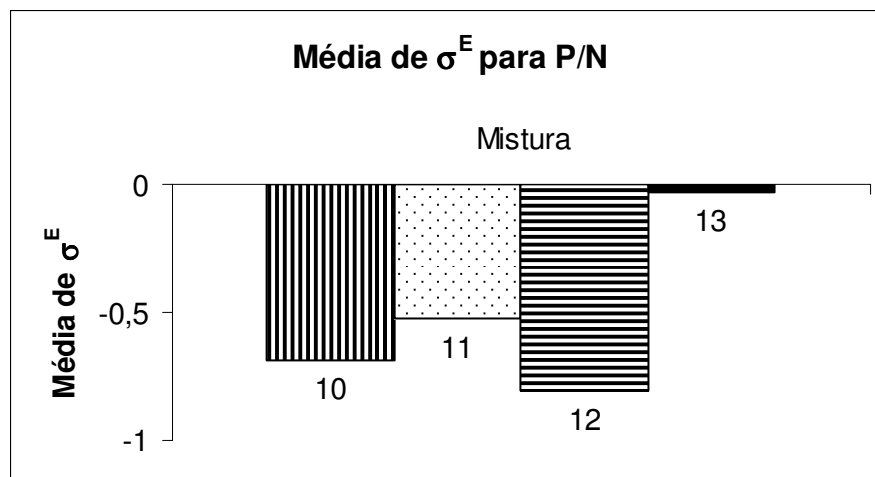


Figura 4. Médias das TSE das misturas da classe parafínico/naftênico.

Na classe parafínico/naftênico (Figura 4) as amostras estudadas apresentaram valores negativos para a TSE, demonstrando que a natureza química das substâncias teve papel relevante na propriedade estudada. O ciclo-hexano está presente em todas as misturas. A mistura que apresentou menor não idealidade foi a que possui o n-alcano de maior cadeia, e assim de maior TS. Como nas outras misturas os parafínicos envolvidos têm números de carbonos similares ao do ciclo-hexano, fica reforçada a hipótese de que a migração para a superfície de substâncias de maior TS não é energeticamente favorável.

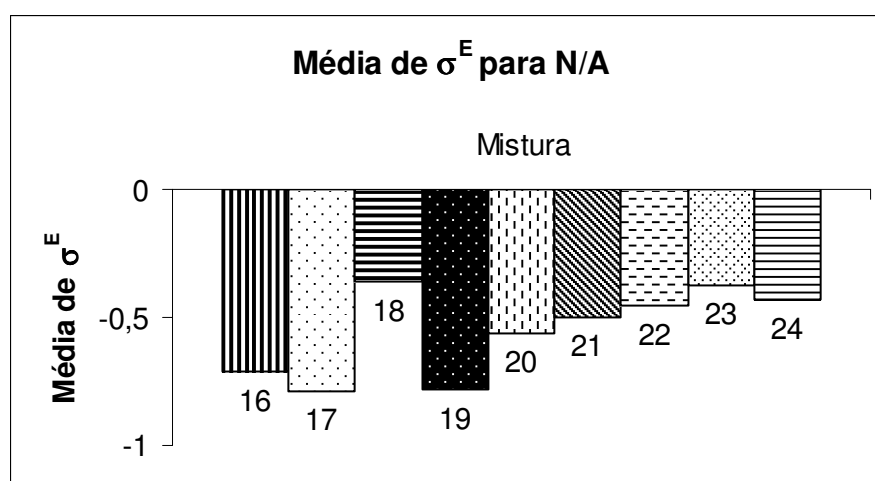


Figura 5. Médias das TSE das misturas da classe naftênico/aromático.

Na classe naftênico/aromático todas as amostras estudadas apresentaram valores negativos de TSE mostrando a importância da natureza química das substâncias da mistura nessa propriedade. Nestes casos mais uma vez os componentes têm números

de carbonos similares podendo-se descartar a influência do tamanho das cadeias. É importante ressaltar que em todos os casos o aromático apresenta maior TS. Duas misturas (16 e 19) de referências diferentes contêm as mesmas substâncias, e de fato apresentaram resultados muito próximos.

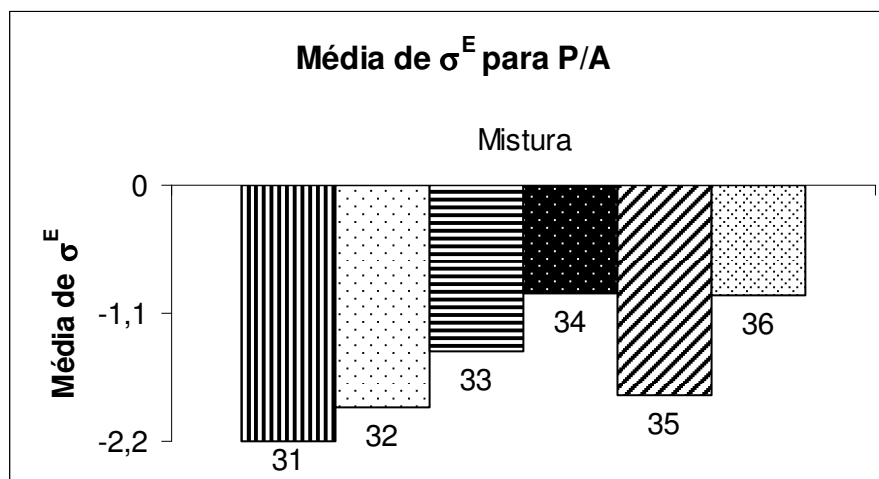


Figura 6. Médias das TSE das misturas da classe parafínico/aromático.

Na classe parafínico/aromático mais uma vez prevaleceu a natureza química das substâncias. Em todos os casos o aromático apresenta maior TS.

O efeito da temperatura na TSE é exemplificado através das Figuras 7 a 9, nas quais são apresentados os resultados para três misturas contendo n-heptano. Na Figura 7, mistura parafínico/parafínico, observa-se que a TSE aumenta com o aumento da temperatura, aumentando a não idealidade, porém sendo esse efeito relativamente baixo.

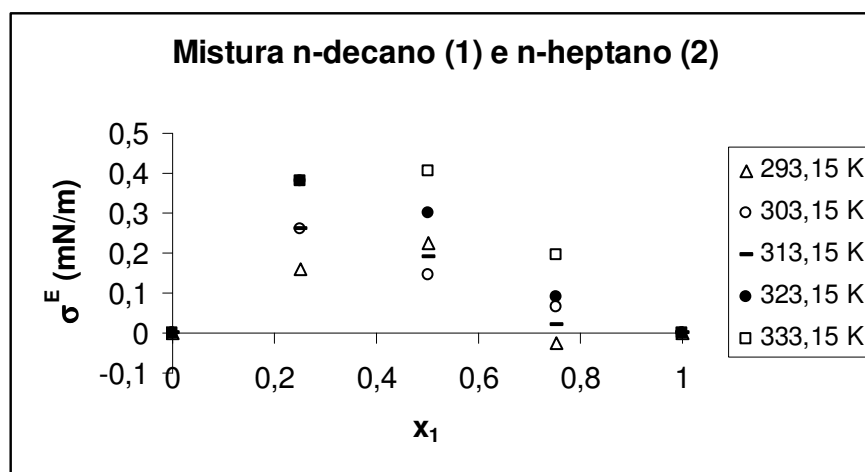


Figura 7. TSE da mistura n-heptano/n-decano em diferentes temperaturas.

Na mistura contendo um naftênico (Figura 8), parece não haver influência significativa da temperatura na TSE, enquanto que na Figura 9 o aumento da temperatura aumenta a TSE, diminuindo a não idealidade. Nesse caso, a variação da TSE com a temperatura parece ser maior do que no sistema parafínico/parafínico.

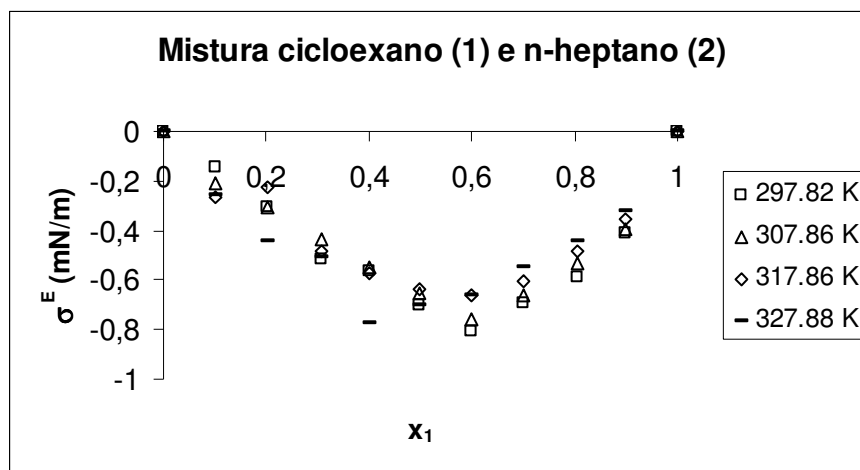


Figura 8. TSE da mistura n-heptano/ciclo-hexano em diferentes temperaturas.

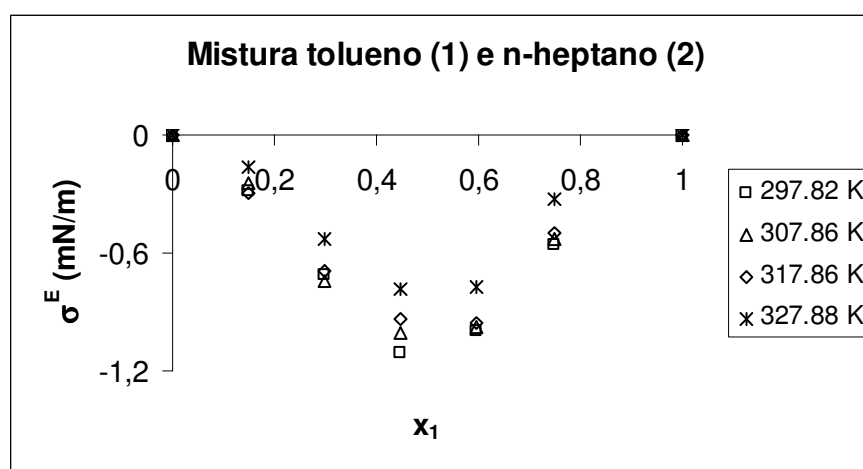


Figura 9. TSE da mistura n-heptano/tolueno em diferentes temperaturas.

Uma possível explicação para esse resultado é que quando a interação molecular é a maior causa de não idealidade, um aumento na temperatura tende a diminuir a não idealidade, como ocorre com outras propriedades termodinâmicas. Esse deve ser o caso da mistura n-heptano/benzeno.

Na comparação naftênico/parafínico, tem-se que, com o mesmo número de carbonos, cicloalcanos apresentam TS maior do que n-alcanos. Nesse caso, a diferença de TS deve ser a maior responsável pela não idealidade, e como observado na Figura 8,

a temperatura não teve efeito significativo na TSE. O efeito da temperatura na TSE de misturas de parafínicos foi explicado anteriormente.

IV.2 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS PREDITIVOS ESTUDADOS

Os valores dos desvios quadráticos médios (DQM) obtidos com os modelos preditivos estudados e o do modelo de referência (RK) são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Desvios quadráticos médios (DQM) de nove modelos preditivos e o de referência.

Nº	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	HS ₁	HS ₂	L	P ₁	P ₂	RK
1	0,25	0,36	0,25	0,36	0,25	0,37	0,24	0,12	0,12	0,04
2	0,57	1,00	0,6	1,06	0,65	1,17	0,65	0,37	0,37	0,16
3	0,19	0,31	0,19	0,31	0,2	0,32	0,22	0,18	0,18	0,09
4	0,12	0,14	0,12	0,14	0,12	0,14	0,12	0,09	0,09	0,04
5	0,24	0,61	0,25	0,62	0,26	0,66	0,05	0,26	0,26	0,04
6	0,66	1,35	0,75	1,51	0,89	1,81	0,88	0,57	0,58	0,07
7	0,80	1,60	0,93	1,82	1,13	2,25	1,08	0,6	0,61	0,03
8	1,06	1,87	1,21	2,13	1,46	2,64	1,46	0,52	0,53	0,17
9	0,31	0,50	0,31	0,51	0,31	0,51	0,16	0,09	0,08	0,001
P/P	0,47	0,86	0,51	0,94	0,59	1,1	0,54	0,31	0,32	0,07
10	0,18	0,11	0,18	0,11	0,18	0,12	0,75	0,19	0,19	0,08
11	0,24	0,11	0,24	0,12	0,24	0,13	0,55	0,24	0,24	0,07
12	0,43	0,22	0,44	0,23	0,43	0,21	0,85	0,52	0,53	0,08
13	0,07	0,09	0,07	0,09	0,07	0,09	0,04	0,11	0,11	0,002
P/N	0,23	0,13	0,23	0,14	0,23	0,13	0,55	0,26	0,27	0,06
14	0,22	0,6	0,23	0,61	0,24	0,64	0,08	0,31	0,32	0,03
15	0,08	0,27	0,08	0,28	0,09	0,29	0,1	0,24	0,24	0,02
N/N	0,15	0,43	0,16	0,44	0,17	0,47	0,09	0,28	0,28	0,02
16	0,5	0,41	0,49	0,38	0,53	0,45	0,73	0,55	0,55	0,03
17	0,44	0,22	0,43	0,2	0,5	0,32	0,82	0,63	0,63	0,02
18	0,17	0,06	0,17	0,05	0,21	0,05	0,38	0,41	0,42	0,01
19	0,58	0,48	0,57	0,47	0,6	0,53	0,8	0,62	0,62	0,03
20	0,48	0,4	0,48	0,4	0,49	0,43	0,59	0,55	0,55	0,03
21	0,38	0,23	0,39	0,25	0,4	0,27	0,53	0,57	0,57	0,07
22	0,44	0,37	0,44	0,37	0,45	0,39	0,49	0,54	0,54	0,04
23	0,35	0,29	0,36	0,29	0,36	0,31	0,39	0,44	0,45	0,03
24	0,39	0,31	0,39	0,31	0,4	0,33	0,46	0,51	0,51	0,04
N/A	0,41	0,31	0,41	0,3	0,44	0,34	0,58	0,53	0,54	0,03
25	0,13	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,09	0,16	0,16	0,01
26	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,06
27	0,5	1,51	0,65	1,77	0,7	2	0,26	1	1,02	0,06
28	0,28	0,79	0,37	0,96	0,4	1,04	0,47	0,7	0,7	0,1
29	0,3	1,14	0,33	1,21	0,39	1,36	0,21	0,98	0,99	0,16
30	0,17	0,63	0,38	1	0,36	1,07	0,79	1,05	1,06	0,11
A/A	0,26	0,73	0,34	0,88	0,36	0,96	0,34	0,68	0,69	0,08
31	0,43	0,34	0,45	0,32	0,61	0,32	2,25	0,67	0,69	0,07
32	0,41	0,41	0,47	0,31	0,7	0,36	1,95	0,83	0,84	0,09
33	0,33	0,77	0,26	0,64	0,23	0,62	0,71	0,17	0,17	0,04
34	0,66	1,35	0,75	1,51	0,89	1,81	0,88	0,57	0,58	0,07
35	0,52	0,2	0,45	0,31	0,77	0,44	1,92	0,93	0,94	0,04
36	0,14	0,67	0,18	0,56	0,28	0,52	1,1	0,67	0,68	0,1
P/A	0,41	0,62	0,43	0,61	0,58	0,68	1,47	0,64	0,65	0,07
DQM_{global}	0,38	0,54	0,4	0,58	0,45	0,65	0,66	0,49	0,49	0,06

Tabela 6. Desvios quadráticos médios (DQM) de oito modelos preditivos e o de referência.

Nº	WSD ₁	EM ₁	EM ₂	WF ₁	JA _x	JA _w	JA _o	VP	RK
1	0,12	0,4	0,12	1,89	0,32	0,12	0,13	0,19	0,04
2	0,41	1,57	0,42	3,61	0,9	0,46	0,33	0,31	0,16
3	0,19	0,54	0,17	1,74	0,27	0,2	0,18	0,15	0,09
4	0,09	0,15	0,11	0,73	0,13	0,09	0,09	0,09	0,04
5	0,31	0,29	0,29	2,83	0,25	0,31	0,2	0,05	0,04
6	0,67	2,27	0,66	4,82	1,32	0,75	0,48	0,24	0,07
7	0,72	2,61	0,65	5,37	1,6	0,82	0,49	0,21	0,03
8	0,62	3,18	0,56	5,78	1,99	0,72	0,42	0,38	0,17
9	0,07	0,24	0,08	2,16	0,27	0,07	0,11	0,22	0,001
P/P	0,35	1,25	0,34	3,22	0,78	0,39	0,27	0,21	0,07
10	0,22	0,21	0,19	1,42	0,59	0,27	0,15	0,09	0,08
11	0,26	0,09	0,25	1,14	0,47	0,33	0,22	0,14	0,07
12	0,56	0,49	0,54	1,43	0,7	0,67	0,49	0,34	0,08
13	0,11	1,34	0,06	0,42	0,03	0,09	0,11	0,11	0,002
P/N	0,29	0,53	0,26	1,1	0,45	0,34	0,24	0,17	0,06
14	0,36	0,44	0,33	3,12	0,29	0,47	0,26	0,07	0,03
15	0,27	0,49	0,26	2,25	0,21	0,33	0,21	0,1	0,02
N/N	0,32	0,46	0,29	2,69	0,25	0,4	0,24	0,08	0,02
16	0,56	0,48	0,55	0,79	0,68	0,62	0,53	0,48	0,03
17	0,67	0,63	0,63	1,66	0,66	0,8	0,59	0,43	0,02
18	0,45	0,3	0,43	2,06	0,23	0,56	0,38	0,23	0,01
19	0,63	0,55	0,62	0,71	0,75	0,69	0,6	0,55	0,03
20	0,56	0,56	0,55	0,76	0,55	0,61	0,54	0,49	0,03
21	0,59	0,49	0,58	1,51	0,44	0,67	0,54	0,45	0,07
22	0,55	0,45	0,55	0,9	0,44	0,6	0,53	0,48	0,04
23	0,46	0,36	0,45	0,91	0,35	0,5	0,43	0,39	0,03
24	0,52	0,41	0,52	1,03	0,4	0,57	0,49	0,44	0,04
N/A	0,55	0,47	0,54	1,15	0,5	0,62	0,51	0,44	0,03
25	0,17	0,29	0,19	0,41	0,09	0,16	0,16	0,16	0,01
26	0,19	0,14	0,19	0,17	0,19	0,19	0,19	0,19	0,06
27	1,17	1,46	0,96	5,87	0,91	1,42	0,83	0,18	0,06
28	0,78	1,9	0,78	4,31	0,82	0,86	0,61	0,28	0,1
29	1,13	0,62	1,11	5,36	0,59	1,3	0,83	0,28	0,16
30	1,12	6,09	0,36	3,99	1,01	1,12	0,99	0,74	0,11
A/A	0,76	1,75	0,6	3,35	0,6	0,84	0,6	0,3	0,08
31	0,78	0,29	0,69	1,96	1,81	1,04	0,57	0,18	0,07
32	0,94	0,6	0,84	2,17	1,5	1,3	0,71	0,29	0,09
33	0,16	0,26	0,16	2,56	0,44	0,31	0,2	0,43	0,04
34	0,67	2,27	0,66	4,82	1,32	0,75	0,48	0,24	0,07
35	1,02	0,7	0,94	2,02	1,54	1,36	0,84	0,48	0,04
36	0,77	0,69	0,7	2,68	0,69	1,07	0,57	0,21	0,1
P/A	0,72	0,8	0,67	2,7	1,22	0,97	0,56	0,3	0,07
DQM_{global}	0,53	0,94	0,49	2,25	0,69	0,62	0,44	0,3	0,06

IV.2.1 – Misturas parafínico/parafínico

A partir dos dados das Tabelas 5 e 6 pode-se observar que para a classe parafínico/parafínico apenas a versão preditiva do modelo proposto apresentou um valor de DQM dentro do limite estipulado para a acurácia dos dados que foi de três vezes o DQM do modelo de referência (RK). O segundo melhor modelo foi o de JA simplificado utilizando-se fração volumétrica. Cabe ressaltar que esta versão simplificada é o modelo de solução ideal do modelo proposto. Ou seja, o segundo termo da equação corrige satisfatoriamente o primeiro dependendo da complexidade da mistura. Os demais modelos erraram mais que três vezes o DQM do modelo RK. Estes resultados indicam que os modelos tiveram dificuldade em descrever os dados experimentais de TS em questão.

Analisando-se os modelos SP e HS, percebe-se que a área de esferas empacotadas levou aos melhores resultados. Ainda para o SP, o UNIFAC original levou também aos melhores resultados, apesar da pequena diferença em relação ao de Larsen. Mesmo o melhor desempenho do SP foi sensivelmente inferior ao do VP. Entre os parácoros, o desempenho foi muito próximo, ligeiramente melhor para o P_1 , e razoavelmente superior ao SP_1 .

Entre os modelos de estados correspondentes, o modelo mais simples, EM_2 , se mostrou bem superior ao EM_1 .

A simplificação do modelo de Wang–Fu levou a resultados muito ruins. Dentre as simplificações para o modelo de Jouyban–Acree, o JA_0 apresentou o melhor resultado, com desvio maior do que o VP.

As misturas 6, 7 e 8 apresentaram as maiores assimetrias em tamanho. Em geral, os piores resultados dos modelos avaliados foram para essas misturas, com exceção do modelo VP, que mesmo para essas misturas apresentou resultados compatíveis com os das outras misturas.

IV.2.2 – Misturas parafínico/naftênico

Nessa classe a maioria dos modelos apresentou valores de DQM dentro do esperado. Os piores resultados foram para os modelos L, EM_1 , WF_1 e JA_x . O melhor resultado ficou com os modelos SP_2 , SP_4 , HS_2 (área de Paquette) e VP. O modelo JA_0 apresentou resultado consideravelmente pior que o VP.

IV.2.3 – Misturas naftênico/naftênico

Para as duas misturas da classe naftênico/ naftênico os únicos modelos que obtiveram resultados o mais próximo do satisfatório foram o L e o VP. O que chama atenção é que as misturas entre si são virtualmente iguais e mesmo assim houve considerável discrepância na modelagem dos dados para um mesmo modelo. Mais uma vez a área de esferas empacotadas levou aos melhores resultados, EM₂ obteve melhor resultado que EM₁ e os dois parácoros são equivalentes. O SP₁ levou a resultados um pouco superiores ao HS₁. Nessa classe foi bastante alta a diferença entre VP e JA_φ.

IV.2.4 – Misturas aromático/aromático

Os modelos que representaram melhor os dados das misturas da classe aromático/aromático foram SP₁, VP, L e SP₃. Todos os outros apresentaram altos desvios. Para vários modelos, a predição da TS da mistura 30 apresentou resultados entre os piores, incluindo nessa análise o VP. O que pode ser devido ao fato desta ser a mistura onde há o maior número de carbonos parafínicos envolvidos. Mais uma vez o modelo VP foi bastante superior ao JA_φ. Para a classe aromático/aromático apenas o modelo VP apresentaria um valor de DQM dentro do esperado (0,22 em comparação com 0,08 do RK).

IV.2.5 – Misturas naftênico/aromático

Todos os modelos analisados apresentaram desempenho ruim. Esse resultado deve-se ao fato da não idealidade por diferença de natureza química estar fortemente presente nessa classe. Os modelos que apresentaram os melhores resultados foram o SP₂ e o SP₄ errando em torno de dez vezes o valor do modelo de referência. O que mostra que os modelos preditivos estudados não são capazes de corrigir a não idealidade apresentada pelas misturas avaliadas desta classe.

IV.2.6 – Misturas parafínico/aromático

De forma análoga à classe anterior, todos os modelos analisados apresentaram desempenho ruim. Os melhores resultados foram obtidos com os modelos VP, SP₁ e SP₃.

IV.2.7 – Avaliação geral

Analisando-se o DQM global, tem-se que o melhor desempenho foi obtido com o modelo VP (DQM = 0,30), seguido do SP₁ (DQM = 0,38), enquanto JA_φ apresentou DQM = 0,44, o que mostra que o modelo proposto nessa dissertação é uma evolução real em relação não apenas ao de Jouyban–Acree simplificado, como também em relação aos modelos preditivos recomendados na literatura.

Quando são analisados os sistemas com menor não idealidade (P/P, N/N, A/A e P/N), fica mais evidente a eficiência do modelo VP. Nesse caso, o DQM global do modelo é o melhor de todos (0,22 para RK = 0,07), modelando os dados com desvios quase que compatíveis com o erro experimental. Como comparação, os dois outros modelos com melhor desempenho nesse caso são JA_φ e SP₁, com DQM globais de 0,36 e 0,33 respectivamente.

IV.3 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MODELOS CORRELATIVOS ESTUDADOS

Os valores dos DQM obtidos pelos modelos correlativos com um e dois parâmetros estudados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Desvios quadráticos médios (DQM) dos modelos correlativos.

Nº	P ₃	WSD ₂	ES	VC ₁	WF	LWW	VC ₂	RK
1	0,12	0,12	0,12	0,13	0,23	0,09	0,11	0,04
2	0,26	0,25	0,28	0,3	0,45	0,28	0,3	0,16
3	0,14	0,14	0,15	0,15	0,19	0,15	0,14	0,09
4	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,04
5	0,04	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
6	0,21	0,16	0,21	0,24	0,38	0,22	0,24	0,07
7	0,16	0,14	0,17	0,21	0,37	0,19	0,21	0,03
8	0,35	0,3	0,32	0,32	0,34	0,23	0,27	0,17
9	0,05	0,06	0,06	0,05	0,02	0,01	0,01	0,001
P/P	0,16	0,14	0,16	0,17	0,23	0,14	0,15	0,07
10	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,11	0,09	0,08
11	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07
12	0,08	0,08	0,1	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08
13	0,009	0,003	0,007	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002
P/N	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
14	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03
15	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
N/N	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02
16	0,1	0,08	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,03
17	0,07	0,08	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,02
18	0,03	0,05	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01
19	0,08	0,07	0,06	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03
20	0,04	0,07	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
21	0,09	0,11	0,08	0,1	0,09	0,1	0,09	0,07
22	0,09	0,1	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,04
23	0,07	0,08	0,04	0,07	0,04	0,04	0,04	0,03
24	0,07	0,09	0,04	0,08	0,07	0,04	0,05	0,04
N/A	0,07	0,08	0,06	0,07	0,05	0,05	0,05	0,03
25	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01
26	0,14	0,14	0,17	0,14	0,14	0,13	0,13	0,06
27	0,07	0,15	0,06	0,08	0,06	0,06	0,06	0,06
28	0,19	0,13	0,16	0,14	0,15	0,17	0,13	0,1
29	0,2	0,22	0,21	0,2	0,2	0,2	0,19	0,16
30	0,16	0,17	0,12	0,14	0,12	0,12	0,12	0,11
A/A	0,13	0,14	0,13	0,12	0,12	0,12	0,11	0,08
31	0,15	0,13	0,09	0,18	0,09	0,09	0,09	0,07
32	0,24	0,24	0,14	0,19	0,19	0,12	0,14	0,09
33	0,16	0,16	0,15	0,17	0,22	0,15	0,16	0,04
34	0,21	0,16	0,21	0,24	0,38	0,22	0,24	0,07
35	0,31	0,3	0,16	0,23	0,08	0,07	0,06	0,04
36	0,18	0,21	0,15	0,17	0,13	0,14	0,13	0,1
P/A	0,21	0,2	0,15	0,2	0,18	0,13	0,13	0,07
DQM_{global}	0,13	0,13	0,11	0,12	0,12	0,1	0,1	0,06

Com base nos dados da Tabela 7 verifica-se que os modelos correlativos estudados, tanto com um quanto com dois parâmetros estimados para uma mistura binária, apresentaram DQM global de no máximo duas vezes o valor do DQM global do modelo RK. Podendo-se afirmar que obtiveram desempenhos virtualmente iguais.

O modelo desenvolvido nesta dissertação merece considerável destaque devido ao fato de ser formulado de maneira que o usuário necessite apenas dos dados de TS dos componentes puros e das frações volumétricas dos mesmos na mistura. Além do fato de ser bastante flexível, pois dependendo do nível de acurácia necessária na avaliação dos dados experimentais pode-se trabalhar apenas com a versão preditiva. Cabe ressaltar que as versões correlativas do mesmo são de fácil implementação.

IV.4 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS DE MELHORES DESEMPENHOS

Decidiu-se avaliar o comportamento dos parâmetros estimados das versões correlativas do modelo proposto nesta dissertação, VC_1 e VC_2 . A Figura 10 traz o comportamento médio do parâmetro A do modelo VC_1 .

Em relação ao parâmetro A do modelo VC_1 , para a maioria das classes estudadas, na média este apresentou valores negativos (a única exceção foi para a classe P/P), com módulo maior para os sistemas mais não ideais. Pois, quanto maior a não idealidade maior a necessidade de correção do modelo.

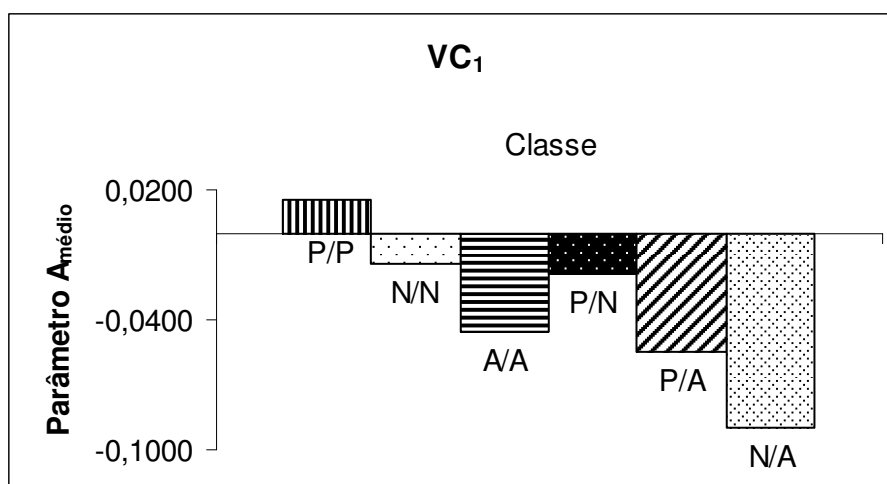


Figura 10. Comportamento médio do parâmetro A do modelo VC_1 .

A Figura 11 traz o comportamento médio do parâmetro A do modelo VC_2 .

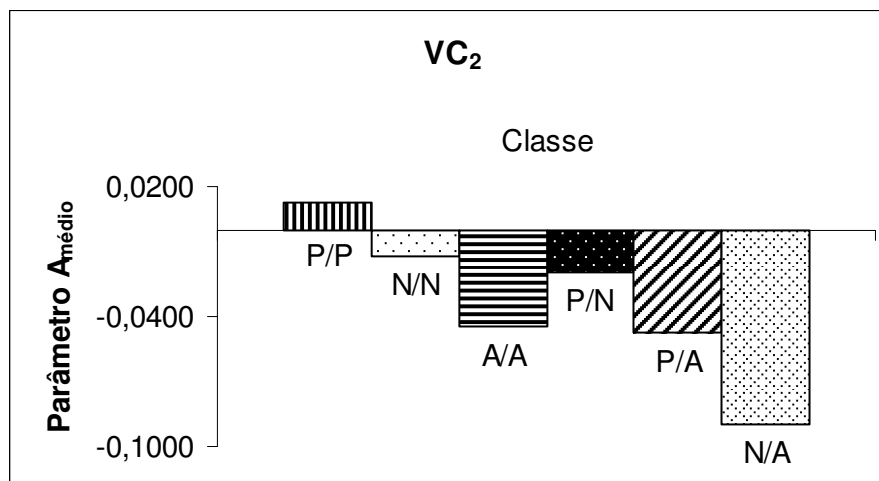


Figura 11. Comportamento médio do parâmetro A do modelo VC_2 .

O parâmetro A da versão VC_2 apresentou o mesmo comportamento que o da versão VC_1 , indicando que esse é o termo mais importante da série de Redlich–Kister para a aplicação em questão.

IV.4.1 – Correlação dos parâmetros do modelo ES com a polarizabilidade

A fim de se investigar se há boa correlação entre o parâmetro do modelo ES e a polarizabilidade foram realizados gráficos dos parâmetros do modelo contra a diferença de polarizabilidade entre as substâncias. Efetuou-se a diferença de polarizabilidade entre as substâncias porque o parâmetro do modelo ES está relacionado à diferença de energia de Gibbs no processo de substituição dos componentes na superfície. Nesse caso, a ordem em que são dispostas as substâncias pouco importa na análise, pois a inversão da ordem inverte o sinal tanto do parâmetro quanto da diferença de polarizabilidade. As Figuras 12 a 16 apresentam o resultado para as diferentes classes.

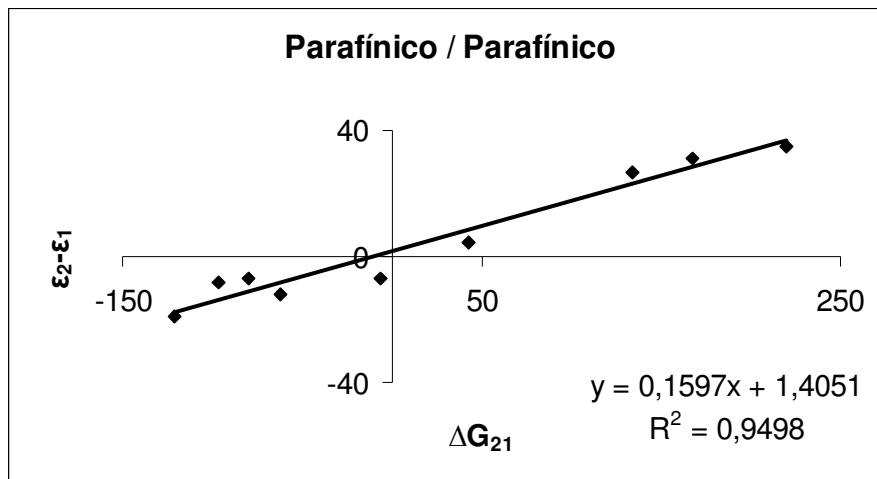


Figura 12. Resultados para a classe parafínico/parafínico.

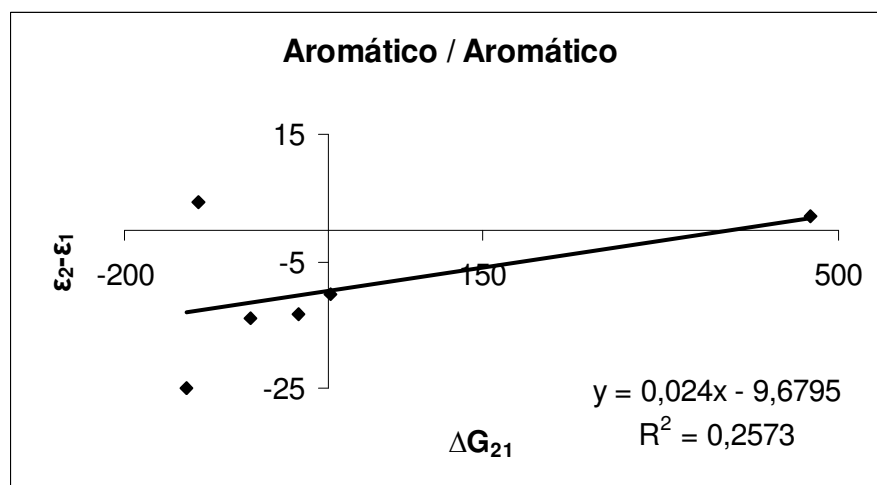


Figura 13. Resultados para a classe aromático/aromático.

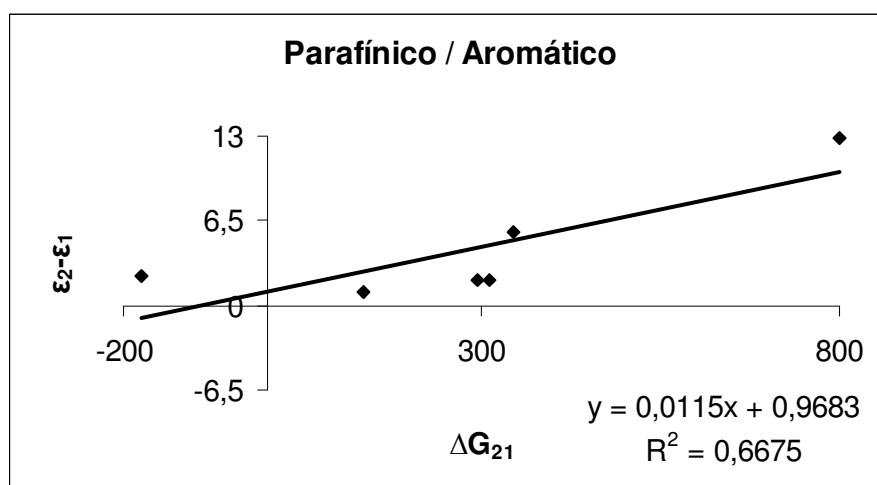


Figura 14. Resultados para a classe parafínico/aromático.

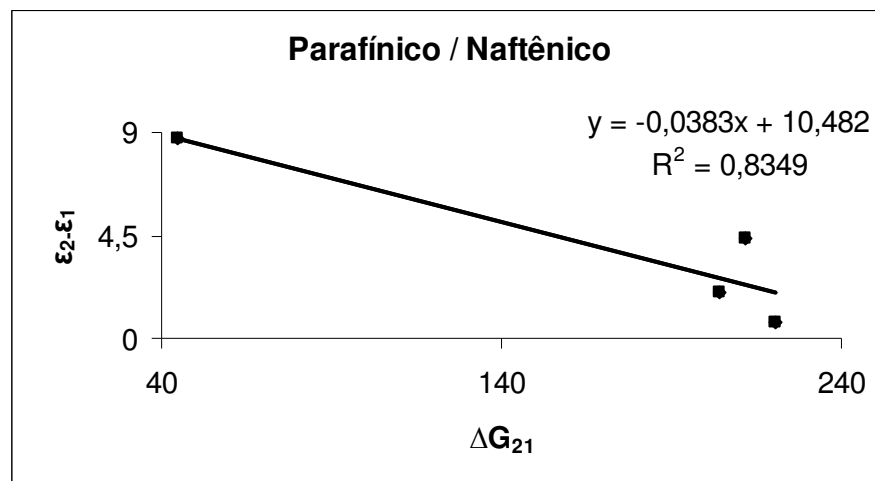


Figura 15. Resultados para a classe parafínico/naftênico.

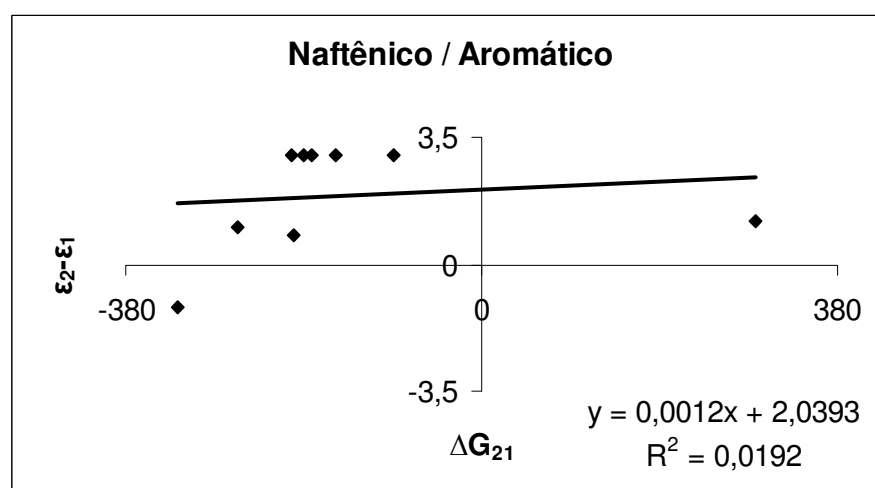


Figura 16. Resultados para a classe naftênico/aromático.

Como se pode observar, o resultado para a classe P/P foi muito promissora, pois a correlação foi boa e a melhor reta passa próxima ao ponto (0, 0), indicando que a polarizabilidade pode ser utilizada para prever o valor do parâmetro do modelo ES. Para a classe P/A, apesar de o desempenho ter sido inferior, pode-se ainda dizer que o resultado da avaliação aponta a tendência global da curva, sem passar muito longe do ponto (0, 0). Os resultados para as outras classes apresentam-se menos promissores que esses. Provavelmente devido a maior não idealidade das misturas. Pois, a polarizabilidade não está relacionada à não idealidade do sistema e sim ao número de elétrons da substância. Pode-se ter um sistema com alta não idealidade por diferença de natureza química por exemplo e as substâncias apresentarem praticamente a mesma polarizabilidade. O parâmetro do modelo ES inclui a não idealidade dos sistemas.

V – CONCLUSÃO

Nesta dissertação foi criado um novo modelo para descrever o valor da tensão superficial de misturas de hidrocarbonetos. A maneira como foi construído permite que o usuário o utilize na forma preditiva ou correlativa. A escolha do número de parâmetros depende das características peculiares das amostras envolvidas na pesquisa. Este modelo é análogo ao modelo preditivo para soluções ideais de Hildebrand–Scott (1950) e ao modelo correlativo de Jouyban–Acree (2004).

Na busca de informações relevantes para o desenvolvimento do modelo proposto, procurou-se na literatura modelos de tensão superficial tanto para líquidos puros quanto para misturas. Ao se avaliar quais serviriam como base de comparação para a determinação do desempenho do modelo proposto nesta dissertação nas suas diferentes versões optou-se por aqueles que utilizavam como dados de entrada a composição, a tensão superficial dos puros e, quando necessário, massa específica (e indiretamente, área superficial), e temperatura e pressão críticas. Os modelos de interesse tinham necessariamente que acertar o valor da tensão superficial dos puros para que assim se pudesse avaliar a eficiência dos modelos como regras de mistura. O modelo proposto nesta dissertação foi comparado a vinte e dois modelos dentre os encontrados na literatura.

Avaliaram-se os desempenhos dos modelos escolhidos na previsão e na correlação da TS de misturas de hidrocarbonetos em diferentes temperaturas que continham diferentes assimetrias na mistura, tanto em natureza química (e.g, parafínicos, naftênicos e aromáticos) quanto em tamanho de cadeia. Considerou-se que a modelagem da tensão superficial da mistura com erros essencialmente da ordem do erro experimental satisfazia plenamente o contexto deste trabalho.

Dentre os modelos preditivos estudados o melhor desempenho de maneira global foi obtido pela versão preditiva do modelo proposto nesta dissertação. Mesmo nos casos em que não apresentou resultados satisfatórios para as amostras estudadas seu comportamento foi semelhante ao dos modelos da literatura, mas com melhor desempenho. O modelo proposto apresentou um desempenho muito bom para misturas aproximadamente ideais.

Os modelos correlativos estudados tanto com um quanto com dois parâmetros estimados para uma mistura binária tiveram um resultado global muito próximo. O erro máximo foi de duas vezes o desvio quadrático médio do modelo de referência. Resultados estes considerados excelentes para a previsão dos dados experimentais

estudados. O melhor resultado global foi obtido tanto pelo modelo proposto na sua versão correlativa a dois parâmetros, quanto pelo modelo de Li et al. (2000).

Pelos resultados obtidos percebe-se que a relevância do modelo desenvolvido nesta dissertação se deve ao fato deste se mostrar bastante acurado na previsão da tensão superficial de misturas binárias aproximadamente ideais de hidrocarbonetos. Além de ser formulado de maneira que o usuário necessite apenas dos dados de tensão superficial dos componentes puros e das frações volumétricas dos mesmos na mistura. O mesmo também é bastante flexível, pois, dependendo do nível de acurácia necessária na avaliação dos dados experimentais, podem-se adicionar termos correlativos à versão preditiva. As versões correlativas são de fácil implementação.

Foi avaliada a correlação entre os parâmetros do modelo de Eberhart (Eq. 58) e de Shereshefsk (Eq. 61) com a diferença de polarizabilidade das substâncias envolvidas. Obteve-se uma correlação muito boa para a classe parafínico/parafínico, indicando que esse procedimento pode ser promissor para a busca de um modelo preditivo baseado no modelo correlativo desses dois autores.

Sugere-se a aplicação do modelo proposto em suas diferentes versões em sistemas multicomponentes tanto apolares quanto polares para futuros trabalhos.

VI – REFERÊNCIAS

ABBAS, S.; NORDHOLM, S. Simple estimation of surface tension of single-component fluids. **Journal of colloid and interface science**, 1994, v. 166. pp. 481- 489.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th ed., New York, Wiley- Interscience, 1997.

ADVANCED CHEMISTRY DEVELOPMENT (ACD/LABS) software v. 9.04 for solaris 1994-2007. Disponível em: <www.acdlabs.com>. Acesso em: 01 set. 2005.

AMORIM, J. A.; PAREDES, M. L. L.; CHIAVONE FILHO, O.; RAJAGOPAL, K. Characterization of Asymmetrical Alkane Mixtures by Correlation of Physic-Chemical Properties: Experimental Data and Modeling. In: ENPROMER 2005, 2005, Mangaratiba. **Anais do 2º Congresso Mercosul de Engenharia Química e 4º Congresso Mercosul de Engenharia de Sistemas e Processos**, 2005, v. único, pp. 1- 10.

AMORIM, J. A.; PAREDES, M. L. L.; CHIAVONE FILHO, O.; RAJAGOPAL, K. Evaluation of petroleum characterization factors using synthetic paraffin-aromatic mixtures. In: Rio Oil & Gas 2006 Conference, 2006, Rio de Janeiro. **Proceedings of the Rio Oil & Gas 2006 Conference**, 2006, v. único, pp. 1- 8.

ANDRADE, B. F.; MENEZES, B. C.; SAKAI, P. N.; MARTINI, R. F. **Caracterização de Frações de Petróleo através da Modelagem de Viscosidade de Misturas por Contribuição de Grupos**. 2006. Monografia. (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

ATKINS. P. W.; PAULA, I. **Físico- química** . 7ª ed., Rio de Janeiro: LCT, 2003.

BELTON, J. W.; EVANS, M. G. Studies in the molecular forces involved in surface formation. II. The surface free energies of simple liquid mixtures. **Transactions of the Faraday Society**, 1945, v. 41. pp. 1- 12.

BEZERRA, E. S.; SANTOS, J. M. T.; PAREDES, M. L. L. et al. Modelagem de tensão superficial de misturas de hidrocarbonetos. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos. **Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2006, v. único, p. 1- 9.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. 1ª ed., Rio de Janeiro: LCT, 1986.

DOMINGUEZ-PÉREZ, M.; SEGADE, L.; CABEZA, O.; FRANJO, C.; JIMÉNEZ, E. Densities, surface tensions and refractive indexes of propyl propanoate + hexane + m-

xylene at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2006, v. 51, pp. 294-300.

DOMINGUEZ-PÉREZ, M. SEGADE, L.; CABEZA, O.; FRANJO, C.; JIMÉNEZ, E. Experimental and theoretical surface tension deviations in the binary systems propyl propanoate + o-, m- and p-xylene at 298,15 K. **Fluid Phase Equilibria**, 2005, v. 232, pp. 9- 15.

DUARTE, E. T. F. M.; MIZUTANI, F. T.; XAVIER, G. M.; MELLO, L. F. **Avaliação dos Métodos de Caracterização PNA para Frações de Petróleo**. 2006. Monografia. (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

EBERHART, J. G. Surface tension of binary liquid mixtures. **The Journal of Physical Chemistry**, 1966, v. 70, pp. 1183- 1186.

ESCOBEDO, J.; MANSOORI, G. A. Surface tension prediction for liquid mixtures. **AIChE Journal**, 1998, v. 44, pp. 2324- 2332.

EVANS, H. B.; CLEVER, H. L. Surface tensions of binary mixtures of isooctane with benzene, cyclohexane, and n-dodecane at 30°C. **The Journal of Physical Chemistry**, 1964, v. 68, pp. 3433- 3435.

FAINERMAN, V. B.; MILLER, R.; AKSENENKO, E. V. Simple model for prediction of surface tension of mixed surfactant solutions. **Advances in colloid and interface science**, 2002, v. 96, pp. 339- 359.

FU, J.; LI, B.; WANG, Z. Estimation of fluid-fluid interfacial tensions of multicomponent mixtures. **Chemical Engineering Science**, 1986, v. 41, pp. 2673- 2679.

GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM (GAMESS). Disponível em: < <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS>>. Acesso em: 01 set. 2005.

GHATEE, M. H.; SHEKOOHI, K. Relation between surface tension and isothermal compressibility: application of statistical mechanical equation of state. **Fluid phase equilibria**, 2005, v. 227, pp. 1- 7.

GÓMEZ-DIAZ, D.; MEJUTO, C. J.; NAVAZA, J. M.; RODRÍGUEZ-ÁLVAREZ, A. Viscosities, densities, surface tensions, and refractive indexes of 2,2,4-trimethylpentane + cyclohexane + decane ternary liquid systems at 298,15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2002, v. 47, pp. 872- 875.

GÓMEZ-DÍAZ, D.; MEJUTO, C. J.; NAVAZA, J. M. Physicochemical properties of liquid mixtures. 1. viscosity, density, surface tension and refractive index of cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane binary liquid systems from 25 °C to 50 °C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2001, v. 46, pp. 720- 724.

GUGGENHEIM, E. A. Statistical thermodynamics of the surface of a regular solution. **Transactions of the Faraday Society**, 1945, v. 41, pp. 150- 156.

HADJICONSTANTINO, N. G.; GARCIA, A. L.; ALDER, B. J. The surface properties of a van der Waals fluid. **Physica A**, 2000, v. 281, pp. 337- 347.

JAIN, D. V. S.; SINGH, S. Thermodynamics of binary mixtures: excess Gibbs energies & surface tension of binary mixtures of cyclohexane with o-xylene, m-xylene, p-xylene & ethylbenzene in surface phase. **Indian journal of chemistry**, 1974, v. 12, pp. 714- 717.

JOUYBAN, A.; FATHI-AZARBAYJANI, A.; ACREE JUNIOR, W. E. Surface tension calculation of mixed solvents with respect to solvent composition and temperature by using Jouyban–Acree model. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, 2004, v. 52, pp. 1219- 1222.

KAHL, H.; WADEWITZ, T.; WINKELMANN, J. Surface tension and interfacial tension of binary organic liquid mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2003a, v. 48, pp. 580- 586.

KAHL, H.; WADEWITZ, T.; WINKELMANN, J. Surface tension and interfacial tension of binary organic liquid mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2003b, v. 48, pp. 1500- 1507.

KIJEVCANIN, M. L. J.; RIBEIRO, I. S. A.; FERREIRA, A. G. M.; FONSECA, I. M. A Water + esters + methanol: experimental data, correlation and prediction of surface and interfacial tensions at 303, 15 K and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, 2004, v. 218, pp. 141- 148.

KIRKWOOD, J. G.; BUFF, F. P. The statistical mechanical theory of surface tension. **The Journal of Chemical Physics**, 1949, v. 17, pp. 338- 343.

KIRMSE, K.; MORGNER, H. The relation between surface tension and surface composition as studied by MIES (metastable induced electron spectroscopy). **Langmuir**, 2006, v. 22, pp. 2193- 2199.

LAM, V. T.; BENSON, G. C. Surface tensions of binary liquid systems. I. Mixtures of nonelectrolytes. **Canadian Journal of Chemistry**, 1970, v. 48, pp. 3774- 3781.

LARSEN, L. B.; FREDENSLUND, P. R.; RASMUSSEN, P. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1987, v. 26, pp. 2274- 2286.

LI, C.; WANG, W.; WANG, Z. A surface tension model for liquid mixtures based on the Wilson equation. **Fluid Phase Equilibria**, 2000, v. 175, pp. 185- 196.

LI, Z.; LU, B. C. Y. A molecular model for representing surface tension for polar liquids. **Chemical Engineering Science**, 2001, v. 56, pp. 6977- 6987.

MALOKA, I. E.; HASHIM, E. T. Estimation of the surface tension of a pure liquid. **Petroleum Science and Technology**, 2004, v. 22, pp. 1527- 1534.

MARÉCHAL, J. The influence of molecular size on the surface tension of hydrocarbon mixtures part 3. **Transactions of the Faraday Society**, 1952, v. 48, pp. 601- 605.

MIQUEU, C.; SATEHERLEY, J.; MENDIBOURE, B.; LANCHAISE, J.; GRACIAA, A. The effect of P/N/A distribution on the parachors of petroleum fractions. **Fluid Phase Equilibria**, 2001, v. 180, pp. 327- 344.

NIGAM, R. K.; MAINI, N. N. Experimental test of statistical mechanical theories of surface tension of binary mixtures of non-electrolytes. **Indian Journal of Chemistry**, 1971, v. 09, pp. 855- 859.

PAREDES, M. L. L., Equilíbrio Químico em Sistemas Heterogêneos: Aplicação em Scilab para um Problema de Catálise. **Anais do VII Encontro de Modelagem Computacional**. Nova Friburgo, 2004.

PELOFSKY, A. H. Surface tension-viscosity relation for liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 1966, v. 11, pp; 394-397.

PENFOLD, R.; ABBAS, S.; NORDHOLM, S. Effective potential approach to bulk thermodynamic properties and surface tension of molecular fluids I. Single component n-alkane systems. **Fluid Phase Equilibria**, 1996, v. 120, pp. 39-67.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th ed., New York: MacGraw-Hill, 1997.

POLING, B. E.; REID, R.C; PRAUSNITZ, J.M. **The Properties of Gases and Liquids**. Digital Engineering Library @ McGraw-Hill, 2004. Disponível em: <www.digitalengineeringlibrary.com>. Acesso em: 01 set. 2005.

QUEIMADA, A. J.; SILVA, F. A. E.; CAÇO, A. I.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P. Measurement and modeling of surface tensions of asymmetric systems: heptane, eicosane, docosane, tetracosane and their mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 2003, v. 214, pp. 211-221.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; ROMERO-MARTÍNEZ, A.; TREJO, A. Prediction of the surface tension, surface concentration, and the relative Gibbs adsorption isotherm of binary liquid systems. **Fluid Phase Equilibria**, 2006, v. 246, pp. 119-130.

REIS, R. A.; PAREDES, M. L. L.; TAVARES, F. W. Modelagem de viscosidade de substâncias puras e misturas não eletrolíticas pela teoria de Eyring. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos. **Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2006. v. único, pp. 1-9.

RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A. Physical properties of n-alkanes and n-alkylhydrocarbons: application to petroleum mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1995, v. 34, pp. 4145-4148.

RIDGWAY, K.; BUTLER, P. A. Some Physical Properties of the Ternary System Benzene-Cyclohexane-Hexane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 1967, v. 12, p. 509-515.

RIVERA, J. L.; MC CABE, C.; CUMMINGS, P. T. Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: Water-*n*-alkane and water-methanol-*n*-alkane systems. **The American Physical Society**, 2003, v. 67, pp. 1-10.

ROLO, L. I.; CAÇO, A. I.; QUEIMADA, A. J.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P. Surface tension of heptane, decane, hexadecane, eicosane, and some of their binary mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2002, v. 47, pp. 1442-1445.

SARMAN, S.; GREBERG, H.; SATHERLEY, I.; PENFOLD, R.; NORDHOLM, S. Effective potential approach to bulk thermodynamic properties and surface tension of molecular fluids II. Binary mixtures of *n*-alkanes and miscible gas. **Fluid Phase Equilibria**, 2000, v. 172, pp. 145-167.

SCHMIDT, R. L. ; RANDAL, J. C. ; CLEVER, H. L. The surface tension and density of binary hydrocarbon mixtures: benzene-*n*-hexane and benzene-*n*-dodecane. **The Journal of Physical Chemistry**, 1966, v. 70, pp. 3912-3916.

SHERESHEFSKY, J. L. A theory of surface tension of binary solutions. 1. Binary liquid mixtures of organic compounds. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1967, v. 24, pp. 317-322.

SMITH, J. M.; VAN-NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica de engenharia química**. 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, A. L.; PERES, A. C. C.; GALOTTA, F. D. C.; MONTEIRO, G. P. **Previsão de Compatibilidade de Petróleos**. 2007. Monografia. (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

TAHERY, R.; MODARRESS, H.; SATHERLEY, I. Surface tension prediction and thermodynamic analysis of the surface for binary solutions. **Chemical Engineering Science**, 2005, v. 60, pp. 4935-4952.

TESTER, J. W.; MODELL, M. **Thermodynamics and its applications**. 3th ed., Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1997.

WIDOM, B. What do we know that van der Waals did not know? **Physica A**, 1999, v. 263, pp. 500-515.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, 1964, v. 86, pp. 127-130.

WINTERFELD, P. H.; SCRIVEN, L. E.; DAVIS, H. T. An approximate theory of interfacial tensions of multicomponent systems: applications to binary liquid–vapor tensions. **AIChE Journal**, 1978, v. 24, pp. 1010-1014.

ZHAO, X.; JOHNSON, K. J.; RASMUSSEN, E. C. Surface tension of quantum fluids from molecular simulations. **Journal of Chemical Physics**, 2004, v.120, pp. 8707-8715.

APÊNDICE A

MODELAGEM DE TENSÃO SUPERFICIAL DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS – Trabalho Apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006

E. S. Bezerra¹; J. M. T. Santos¹; M. L. L. Paredes¹

1- Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, 411, CEP 20550-011, Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Telefone: (21) 2587-7171 – Fax: (21) 2587-7227 – E-mail: paredes@uerj.br

RESUMO – Este trabalho avaliou regras de mistura para previsão de tensão superficial de misturas (TSM) de hidrocarbonetos, envolvendo n-alcenos, alcenos ramificados, cicloalcenos e aromáticos, com diferentes tamanhos de cadeia e temperaturas. Para a previsão da TSM, diferentes abordagens foram utilizadas, como a aditividade do parácoro (McLeod e Sugden); a utilização da termodinâmica de superfícies (Sprow e Prausnitz, e Scott e Hildebrand); do princípio dos estados correspondentes (Escobedo e Mansoori); e simplificações de modelos apresentados na literatura, como Wang-Fu e Jouyban–Acree (JA). De forma geral, os modelos JA; do parácoro; e de Sprow e Prausnitz foram os melhores para a finalidade do trabalho, para misturas com diferentes polaridades e assimetrias de tamanho, em diferentes temperaturas, com o melhor resultado obtido pelo modelo JA. Os modelos do parácoro e JA foram ainda utilizados como conceitos de solução ideal, sendo definidas funções de excesso correspondentes. Mais uma vez o modelo JA mostrou melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: tensão superficial; modelagem; misturas; hidrocarbonetos; caracterização.

ABSTRACT – This work evaluated mixing rules to predict surface tension of mixtures (STM) of hydrocarbons, involving normal, cycle, and branched alkanes and aromatics, with varying chain lengths and at different temperatures. Several approaches were used to predict STM, such as parachor additivity (McLeod and

Sugden); surface thermodynamics (Sprow and Prausnitz, and Scott and Hildebrand); corresponding states (Escobedo and Mansoori); and simplifications of literature models, i.e. Wang-Fu and Jouyban-Acree (JA). In general, the models JA, of parachor, and of Sprow and Prausnitz were the best to the objective of this work, applied to mixtures with different polarity and length asymmetry, with the best result to JA model. The parachor and JA models were used as ideal solution concepts, and the corresponding excess functions were built. Once more, the JA model presented the best results.

A1. INTRODUÇÃO

O conhecimento acurado da relação entre propriedades físico-químicas e a composição de uma mistura é importante, entre outras finalidades, para o projeto de equipamentos e para a utilização dessas propriedades como sensores de processo, sobretudo porque a medição de propriedades físico-químicas pode ser realizada de forma rápida e precisa.

Outra importante aplicação é a caracterização físico-química de petróleos e suas frações. Nesse caso, a mistura em questão é formada por um número demasiadamente grande de componentes, o que acaba por requerer a utilização de indicadores composicionais, como por exemplo, o tamanho de ramificações alquil em “lumps” naftênicos (alquil ciclo-hexano ou ciclo-pentano) ou aromáticos (alquil benzeno). Dessa forma, se estabelecem duas necessidades: obter as propriedades desejadas como função da estrutura molecular das espécies; e obter uma regra de mistura eficiente para misturas assimétricas em tamanho de alcanos, cicloalcanos e aromáticos.

Entre as propriedades de interesse, destaca-se a tensão superficial de líquidos em presença de ar (TS), que vem sendo utilizada na caracterização de frações de petróleo através de métodos empíricos (Riazi e Al-Sahhaf, 1995). Essa propriedade é afetada pela estrutura da cadeia (tamanho, presença de ramificações, ou de ciclos) e pelas interações intermoleculares (entre grupos aromáticos e saturados).

Devido à descontinuidade de interações na interface líquido/ar, ocorre concentração de grupos menos polares na superfície, uma vez que é necessário maior trabalho para deslocar grupos mais polares do interior do líquido para a interface do que é necessário para deslocar grupos menos polares (Tester e Modell, 1997). Uma vez que o fenômeno de TS é afetado primordialmente pelas propriedades da interface, a composição da mesma é um fator que deve ser analisado na interpretação dos

resultados experimentais. Devido a esse fato, pequenas adições de substâncias mais polares a substâncias menos polares fazem com que as primeiras tendam a se encontrar no interior do líquido, e logo alterem pouco, a composição da superfície e a TS da mistura. De forma análoga, adições de substâncias menos polares a substâncias mais polares causam impacto na TS da mistura.

Nesse contexto, o presente trabalho vem avaliar regras de mistura presentes na literatura para o cálculo de TS de misturas de hidrocarbonetos, estudando o efeito da estrutura de cadeia e das interações intermoleculares na propriedade de interesse. Foram escolhidos métodos clássicos, baseados no parácoro (Reid et al., 1987; McLeod, 1923; Sugden, 1924), no princípio dos estados correspondentes (Escobedo e Mansoori, 1998), na termodinâmica de superfícies (Tester e Modell, 1997; Hildebrand e Scott, 1950; Sprow e Prausnitz, 1966), sugeridos por Reid et al. (1987), além de serem avaliadas simplificações de modelos que vêm sendo utilizados para correlacionar dados de TS de misturas (Jouyban et al., 2004; Fu et al., 1986). A seguir são apresentadas as regras de mistura estudadas.

A2. REGRAS DE MISTURA

O método clássico baseado na aditividade do parácoro (P), desenvolvido por McLeod (1923) e Sugden (1924), relaciona a TS (σ) da mistura com a massa específica (ρ) desta na fase líquida e a massa molar (M) da mistura. Tanto ρ quanto M podem ser obtidos a partir de dados dos componentes puros (i), como apresentado na Equação (A1):

$$P = \sum_i x_i \sigma_i^4 \frac{1}{\rho_i^L - \rho_i^V} \frac{M_i}{\rho_i} \approx \sum_i x_i \sigma_i^4 \frac{1}{\rho_i} \frac{M_i}{\rho_i} \quad (\text{A1})$$

em que x_i é a fração molar do componente i e os sobrescritos L e V indicam líquido e vapor, respectivamente. Em pressões bem abaixo da crítica, a massa específica do vapor é em geral muito menor do que a do líquido, o que leva (omitindo o sobrescrito L) ao último termo da equação. Essa última expressão foi a forma utilizada nesse trabalho. Na abordagem da termodinâmica de superfícies foram avaliados dois modelos, o de Sprow e Prausnitz (1966) (SP) e o de Hildebrand e Scott (1950) (HS). O modelo HS é baseado na proposta de Guggenheim, considerando que tanto o interior do líquido quanto a camada superficial formam soluções ideais. A TS da mistura é calculada a partir da Equação (A2)

$$\sigma = x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 - x_1x_2 \frac{A_x}{2RT} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 \quad (\text{A2})$$

onde x_1 é a fração molar do puro 1, σ_1 e σ_2 são as tensões superficiais dos puros, R é a constante dos gases, T é a temperatura e A_x é a área molar da superfície. Esta é expressa em função da composição, do número de Avogadro (N) e do volume molar do componente puro i (V_i), apresentado na Equação (A3):

$$A_x = \sum_i x_i A_i = \sum_i x_i \sqrt[3]{V_i^2 N} \quad (\text{A3})$$

No modelo SP a TS para misturas binárias é calculada a partir da Equação (A4):

$$\sum_i \frac{x_i \gamma_i(x)}{\gamma_i^\sigma(x^\sigma)} \exp\left(\frac{\sigma \bar{A}_i - \sigma_i A_i}{RT}\right) = 1 \quad (\text{A4})$$

onde $\gamma(x)$ é o coeficiente de atividade, \bar{A}_i é a área superficial parcial molar de i (aproximada nesse trabalho para a área superficial do componente puro) e o sobrescrito σ indica que a propriedade é referente à superfície. Foi utilizado nesse trabalho o modelo UNIFAC (Fredenslund et al., 1977) para o cálculo do coeficiente de atividade. É interessante notar que esse modelo fornece uma estimativa para a composição superficial, tendo porém como desvantagem a necessidade de utilização de um método numérico para convergência do resultado.

Na proposta de estados correspondentes Escobedo e Mansoori (1998) (EM), baseada na mecânica estatística, a tensão superficial de uma mistura binária é estimada pelas Equações 5 a 10, onde T_r é a temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$):

$$f(T) = (1 - T_r)^{0,37} T_r \exp\left(\frac{0,30066}{T_r} + 0,86442 T_r^9\right) \quad (\text{A5})$$

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = f(T) \left(P^L \rho^L - P^V \rho^V \right) \approx f(T) P \rho \quad (\text{A6})$$

$$T_c = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}} (1 - k_{ij}^{RM}) \sqrt{T_{c,ii} T_{c,jj}}}{\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}}} \quad (\text{A7})$$

$$\frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}} = \frac{\left(\sqrt[3]{\frac{T_{c,ii}}{P_{c,ii}}} + \sqrt[3]{\frac{T_{c,jj}}{P_{c,jj}}} \right)^3}{8} \quad (\text{A8})$$

O parâmetro de interação binário k_{ij}^{RM} depende da temperatura crítica ($T_{c,ii}$), da pressão crítica ($P_{c,ii}$) e do fator de compressibilidade crítico ($Z_{c,ii}$) dos componentes puros, da ordem de 10^{-2} para as misturas estudadas. A expressão que falta no modelo é a regra de mistura para o parâmetro P . Duas expressões foram propostas pelos autores, apresentadas nas Equações 9 e 10, dando origem aos modelos EMI e EMII, respectivamente:

$$f_1 = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{P_{c,ij}}{T_{c,ij}} \right)^{\frac{7}{3}} P_{ii}^2 P_{jj}^2; \quad f_2 = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}}; \quad P = (f_1)^{\frac{1}{4}} (f_2)^{\frac{7}{12}} \quad (\text{A9})$$

$$P = \sum_i x_i P_i \quad (\text{A10})$$

Na proposta de Jouyban–Acree (Jouyban et al., 2004) a TS de uma mistura pode ser calculada a partir da Equação (A11):

$$\ln(\sigma) = \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i) + \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j \sum_{l=1}^2 K_l (\phi_i - \phi_j)^l \quad (\text{A11})$$

onde ϕ é a fração volumétrica (ou mássica ou molar) e K é um parâmetro estimado a partir de dados experimentais. Nesse trabalho o modelo de Jouyban-Acree simplificado (JAs) foi obtido atribuindo valor nulo aos parâmetros K , como apresentado na Equação 12 (JAsv).

$$\ln(\sigma) = \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i) \quad (\text{A12})$$

Os modelos JAsw e JAsx são obtidos substituindo-se a fração volumétrica na Equação (A12) por fração mássica e fração molar, respectivamente. No modelo de Wang-Fu (Fu et al., 1986) a TS de uma mistura é calculada por:

$$\sigma = \sum_i \frac{x_i \sigma_i}{\sum_j f_{ij} x_j} - \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j |\sigma_i - \sigma_j|}{\sum_l f_{il} x_l \sum_k f_{jk} x_k} \quad (\text{A13})$$

onde f é um parâmetro binário. O modelo de Wang-Fu simplificado (WFs) foi obtido igualando-se os parâmetros f à unidade:

$$\sigma = \sum_i x_i \sigma_i - \sum_i \sum_j x_i x_j |\sigma_i - \sigma_j| \quad (\text{A14})$$

A3. METODOLOGIA

Foram avaliadas misturas binárias de hidrocarbonetos em diferentes temperaturas, em que os componentes apresentavam assimetria em tamanho de cadeia e em alguns casos assimetria quanto à estrutura da cadeia (através da presença de ramificações e ciclos), sendo possível avaliar o impacto das assimetrias na modelagem da tensão superficial. As misturas avaliadas foram n-heptano e n-decano; n-heptano e n-hexadecano; n-decano e n-hexadecano; n-hexadecano e n-eicosano; 2,2,4-trimetil-pentano (TMP) e n-dodecano; TMP e benzeno; ciclo-hexano e TMP; benzeno e n-hexano; benzeno e n-dodecano; tolueno e n-heptano; ciclo-hexano e n-heptano. A menor temperatura estudada foi 287,81 K e a maior foi 343,15 K.

Para avaliação da acurácia na representação das misturas pelos modelos calculou-se o desvio quadrático médio (DQM) entre a previsão do modelo e os dados experimentais. Para fins de avaliação dos resultados, considerou-se que DQMs que diferiram de valores menores que 0,05 mN/m (uma boa estimativa do erro experimental comumente associado à propriedade de interesse) estão relacionados a desempenhos similares. Fez-se a análise por classes de hidrocarbonetos estudados e de maneira global, a fim de se identificar quais modelos obtiveram melhor desempenho. As classes adotadas foram: mistura de n-alcenos; mistura de alcenos ramificados com outros (n-alcenos, aromáticos e cicloalcenos); mistura de aromáticos com n-alcenos e mistura de cicloalcano com n-alcenos.

Os modelos do parácoro (P) e de Jouyban-Acree simplificado (JAsv) foram escolhidos como modelos de solução ideal, sendo gerados modelos de excesso correspondentes. Utilizando-se a expansão de Redlich-Kister truncada no primeiro termo para o cálculo da propriedade em excesso (utilizando fração molar para o modelo P e fração volumétrica para o modelo JAsv), obtém-se para misturas binárias:

$$\frac{p^{\text{experimental}} - \sum_i x_i P_i}{x_1 x_2} = \text{constante} \quad (\text{A15})$$

$$\frac{\ln(\sigma^{\text{experimental}}) - \sum_i \phi_i \ln(\sigma_i)}{\phi_1 \phi_2} = \text{constante} \quad (\text{A16})$$

Os modelos P e JAsv foram escolhidos para essa avaliação em função dos bons resultados obtidos, apresentados na seção seguinte. Apesar dos bons resultados obtidos com o modelo SP, não foi estudada uma propriedade de excesso para esse modelo pois a não idealidade é naturalmente modelada no mesmo, sendo as melhorias ao modelo SP realizadas quanto à escolha do modelo de coeficiente de atividade e quanto ao cálculo da área superficial (de puros e parcial molar). A qualidade do truncamento da expansão de Redlich-Kister foi estudada através da aplicação das Equações 15 e 16 aos sistemas 2,2,4 trimetil pentano e n-dodecano; 2,2,4 trimetil pentano e benzeno; e benzeno e n-dodecano, permitindo estudar não-idealidades por ramificação, tamanho de cadeia e polaridade. As constantes nessas equações foram obtidas a partir dos dados experimentais, sendo utilizada a média das constantes obtidas para cada composição.

A4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentados os DQMs obtidos com os modelos e sistemas escolhidos. A partir desses valores pode-se observar que de maneira global os modelos com os melhores desempenhos foram P, JAsv (ambos empíricos), EMII e SP. Para as misturas de n-alcenos, os modelos com melhores resultados foram o P, o EMII e o JAs (tanto JAsv quanto JAsw). Os modelos que representaram melhor as misturas de alcenos ramificados com n-alcenos, aromáticos e cicloalcenos; assim como de aromáticos com n-alcenos, foram o JAsv e o SP.

Para os modelos baseados em termodinâmica de superfícies (HS e SP), como esperado, globalmente a versão mais simples (HS) obteve resultados inferiores aos alcançados com a versão mais completa (SP). Para os modelos baseados em estados correspondentes (EMI e EMII), o resultado foi oposto ao reportado pelos autores (Escobedo e Mansoori, 1998). Em especial, o modelo mais simples (EMII) foi superior ao mais complexo (EMI), além da curva prevista pelo modelo EMI (ressaltando-se o fato de se estar desprezando a massa específica do vapor no presente trabalho) apresentar comportamento razoavelmente diferente do experimental em alguns sistemas, enquanto o resultado do EMII estar entre os melhores globalmente.

Os modelos P e SP, recomendados por Reid et al. (1987) alcançaram bons resultados, o que também era esperado. Em especial, o desempenho do modelo JAsv foi muito bom; de fato, foi praticamente igual ao melhor desempenho geral (SP). Vale ressaltar também que a simplificação imposta no modelo WFs não gerou bons resultados.

Não foi possível identificar um comportamento definido para os DQMs como função da temperatura, apesar de influência desta sobre os desvios.

A título de ilustração, os resultados obtidos para dois sistemas são apresentados nas Figuras 1 e 2, em que Exp significa experimental.

Tabela 1. DQMs obtidos neste trabalho com os modelos avaliados

Mistura	T(K)	P	SP	HS	EMI	EMII	JAsv	JAsw	JAsx	WFs
	293,15	0,10	0,17	0,32	0,36	0,12	0,10	0,12	0,22	1,79
n-heptano	303,15	0,08	0,18	0,33	0,36	0,09	0,08	0,09	0,24	1,78
+	313,15	0,09	0,19	0,34	0,35	0,10	0,09	0,10	0,26	1,82
n-decano ^a	323,15	0,14	0,30	0,45	0,43	0,12	0,15	0,12	0,37	1,99
	333,15	0,17	0,35	0,51	0,48	0,15	0,20	0,14	0,43	2,06

n-hexadecano	293,15	0,51	0,27	1,03	1,67	0,52	0,45	0,63	0,57	3,29
	303,15	0,39	0,36	1,11	1,65	0,46	0,34	0,52	0,67	3,38
+	313,15	0,31	0,49	1,25	1,66	0,40	0,26	0,43	0,83	3,58
n-heptano ^a	323,15	0,28	0,69	1,45	1,75	0,35	0,26	0,36	1,04	3,80
	333,15	0,28	0,85	1,60	1,83	0,28	0,31	0,27	1,22	3,98

n-hexadecano	293,15	0,35	0,11	0,12	0,54	0,32	0,34	0,38	0,03	1,46
	303,15	0,15	0,15	0,35	0,72	0,14	0,14	0,17	0,22	1,71
+	313,15	0,10	0,23	0,45	0,77	0,10	0,10	0,11	0,32	1,85
n-decano ^a	323,15	0,10	0,20	0,42	0,71	0,11	0,09	0,12	0,30	1,81
	333,15	0,09	0,23	0,45	0,70	0,10	0,09	0,10	0,34	1,86

n-hexadecano	313,15	0,06	0,06	0,08	0,18	0,06	0,06	0,06	0,07	0,61
	323,15	0,10	0,13	0,17	0,26	0,10	0,10	0,09	0,14	0,73
+	333,15	0,05	0,09	0,13	0,21	0,05	0,05	0,05	0,10	0,74
eicosano ^a	343,15	0,12	0,17	0,21	0,29	0,12	0,13	0,12	0,18	0,83

<i>média</i>		0,18	0,27	0,57	0,78	0,19	0,17	0,21	0,40	2,06

TMP ++ n-dodecano ^b	303,15	0,48	0,10	0,56	0,41	0,54	0,43	0,31	0,25	2,83

TMP + benzeno ^b	303,15	0,84	0,56	1,48	0,31	0,85	0,73	1,04	1,81	1,96
	298,15	0,27	0,23	0,60	0,20	0,28	0,23	0,36	0,76	1,50
TMP	303,15	0,16	0,16	0,49	0,27	0,17	0,13	0,25	0,62	1,42
+ Ciclo-hexano ^c	308,15	0,15	0,16	0,47	0,29	0,16	0,12	0,23	0,58	1,42
	313,15	0,13	0,14	0,43	0,33	0,13	0,11	0,20	0,53	1,43
	318,15	0,10	0,12	0,41	0,33	0,10	0,07	0,17	0,50	1,40
	323,15	0,13	0,16	0,46	0,28	0,13	0,10	0,21	0,54	1,36
<i>média</i>		0,28	0,20	0,61	0,30	0,30	0,24	0,35	0,70	1,66
Benzeno	298,15	0,91	0,45	1,26	0,72	0,92	0,80	1,36	1,56	2,19
+ n-hexano ^d	303,15	0,88	0,46	1,27	0,67	0,90	0,76	1,37	1,58	2,18
	308,15	0,83	0,40	1,26	0,63	0,85	0,71	1,31	1,51	2,12
	313,15	0,64	0,31	1,05	0,45	0,66	0,53	1,10	1,29	2,22
Benzeno	298,15	0,95	1,07	1,56	2,39	1,09	0,94	1,05	1,63	0,49
+ n-dodecano ^d	303,15	1,00	1,09	1,44	1,85	1,11	0,99	1,07	1,47	0,77
	308,15	0,82	0,92	1,27	2,09	0,94	0,81	0,89	1,30	0,58
	313,15	0,83	0,94	1,28	2,14	0,97	0,82	0,90	1,31	0,52
	287,81	1,26	0,90	1,42	1,05	1,26	1,18	1,61	1,76	1,69
Tolueno	297,82	0,15	0,32	0,24	0,22	0,15	0,16	0,38	0,51	2,60
+ n-heptano ^e	307,86	0,14	0,29	0,24	0,22	0,14	0,16	0,34	0,47	2,54
	317,86	0,13	0,26	0,24	0,22	0,13	0,15	0,31	0,44	2,48
	327,88	0,23	0,37	0,16	0,36	0,22	0,29	0,19	0,29	2,61
<i>Média</i>		0,67	0,60	0,98	1,00	0,72	0,64	0,92	1,16	1,77
	287,81	0,30	0,24	0,45	0,15	0,30	0,27	0,39	0,54	1,19
Ciclo-hexano	297,82	0,23	0,18	0,39	0,10	0,24	0,21	0,32	0,47	1,22
+ n-heptano ^e	307,86	0,22	0,18	0,38	0,09	0,22	0,19	0,30	0,44	1,16
	317,86	0,21	0,18	0,37	0,07	0,21	0,19	0,29	0,42	1,08
	327,88	0,25	0,23	0,42	0,11	0,25	0,23	0,33	0,46	1,01
<i>média</i>		0,24	0,20	0,40	0,10	0,24	0,22	0,32	0,47	1,13
<i>Média global</i>		0,35	0,35	0,67	0,69	0,37	0,32	0,45	0,68	1,80

Notas: ^a Rolo et al, 2002; ^b Evans e Clever, 1964; ^c Gómez-Díaz et al., 2001; ^d Schmidt et al., 1966; ^e Kahl et al., 2003a; ^f Kahl et al., 2003b. TMP é o acrônimo para 2,2,4 trimetil-pentano.

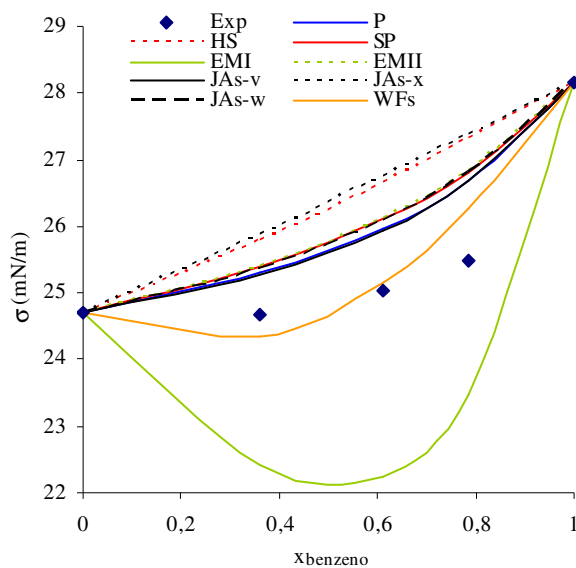


Figura 1. Predição dos modelos e dados experimentais (Schmidt et al.,1966) para a TS da mistura benzeno e n-dodecano a 298,15 K.

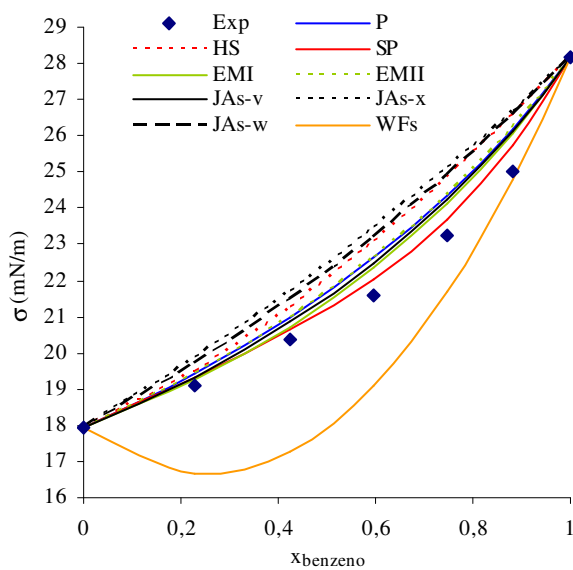


Figura 2. Predição dos modelos e dados experimentais (Schmidt et al.,1966) para a TS da mistura n-hexano e benzeno a 298,15 K.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os resultados obtidos para dois sistemas com as Equações 1 (P), 12 (JAsv), 15 e 16 (incluindo os termos de excesso para P e JAsv, respectivamente).

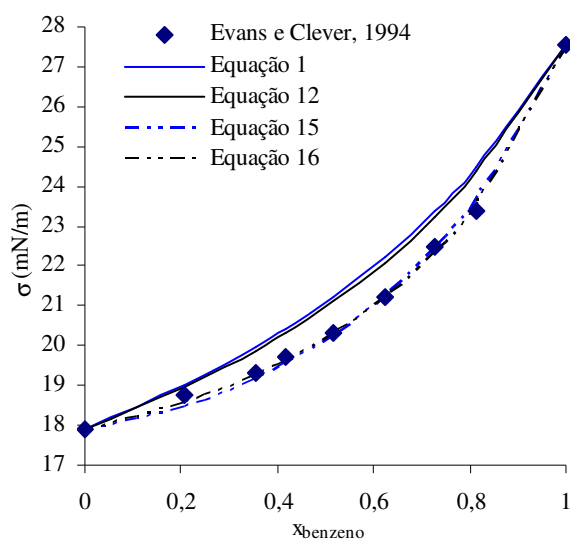


Figura 3. Influência do termo de excesso na modelagem da TS da mistura TMP e benzeno a 303,15 K para os modelos P e JAsv.

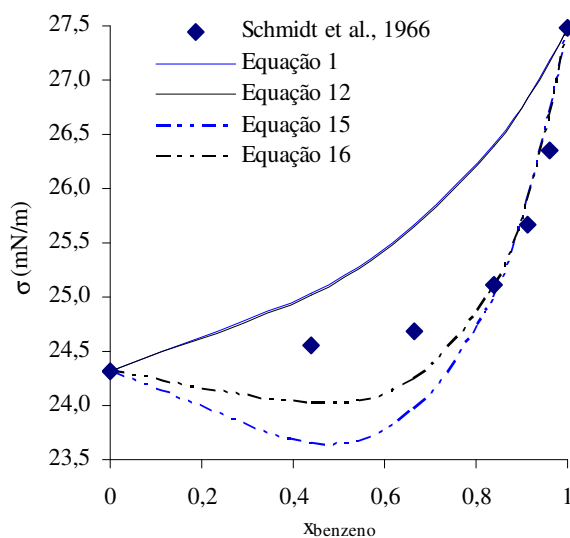


Figura 4. Influência do termo de excesso na modelagem da TS da mistura benzeno e n-dodecano a 303,15 K para os modelos P e JAsv.

Como pode ser observado na Figura 3, a utilização das Equações 15 e 16 permite uma excelente correlação dos dados experimentais. Apesar de não ser apresentado o gráfico aqui, resultados similares foram obtidos para o sistema TMP e dodecano. Assim, essa proposta funciona muito bem para não-idealidades por assimetria de tamanho ou por tipo de interação estudados nesse trabalho. Para o sistema n-hexadecano e n-eicosano, a constante nas Equações 15 e 16 pode ser considerada nula, ou seja, o sistema apresenta comportamento ideal. Analisando a Figura 4, percebe-se que o

truncamento da expansão de Redlich-Kister no primeiro termo não é suficiente para a adequada correlação dos dados experimentais, nos quais estão presentes não-idealidades por assimetria de tamanho e de interação. Entretanto, a utilização do recente modelo JAsv acarretou em menores desvios que os obtidos pelo modelo P, sendo esse um promissor resultado. De fato, o modelo original de Jouyban-Acree para misturas binárias (Equação (A11)) prevê um termo do tipo Redlich-Kister em sua formulação.

A5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram avaliadas regras de mistura para o cálculo da TS de misturas de hidrocarbonetos com assimetrias em tamanho, configuração da cadeia e tipo de interação, sendo estudadas diferentes temperaturas. Dentre os modelos estudados, os melhores desempenhos foram obtidos com o modelo do parácoro, o de Sprow e Prausnitz (ambos recomendados Reid et al.), o de Escobedo e Mansoori (EMII), e o de Jouyban-Acree simplificado (JAsv). Um dos modelos baseado em estados correspondentes (EMI) apresentou comportamentos que não foram compatíveis com os dados experimentais, enquanto a simplificação do modelo Wang-Fu obteve em geral os piores resultados.

Os modelos do parácoro e de Jouyban-Acree simplificado foram utilizados como conceitos de solução ideal, e a expansão de Redlich-Kister truncada no primeiro termo foi utilizada como modelo de excesso. Quando a não-idealidade não é muito grande, ambos os modelos são muito eficientes na correlação de dados experimentais. Para maiores não-idealidades, o desempenho dos modelos é inferior, sendo melhor o de Jouyban-Acree.

Pelos resultados obtidos, percebe-se que mais investimentos em modelagem devem ser realizados para que se possa alcançar alta acurácia na predição da tensão superficial de misturas de hidrocarbonetos.

A6. REFERÊNCIAS

ESCOBEDO, J.; MANSOORI, G. A., Surface tension prediction for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 44, p. 2324, 1998.

EVANS, H.B.; CLEVER, H.L. Surface tensions of binary mixtures of isooctane with benzene, cyclohexane, and n-dodecane at 30°C. *J. Phys. Chem.*, v. 68, p. 3433, 1964.

FREDENSLUND, A; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC - a group contribution method*. Elsevier Sci. Publish. Company, 1977.

GÓMEZ-DÍAZ, D.; MEJUTO, J. C.; NAVAZA, J. M. Physicochemical properties of liquid mixtures. 1. viscosity, density, surface tension and refractive index of cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane binary liquid systems from 25 °C to 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*, v. 46, p. 720, 2001.

HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L. *Solubility of Nonelectrolytes*. Reinhold Pub. Corp., 1950.

JOUYBAN, A.; FATHI-AZARBAYJANI, A.; ACREE, W. E. Surface tension calculation of mixed solvents with respect to solvent composition and temperature by using Jouyban–Acree model. *Chem. Pharm. Bull.* v. 52, p. 1219, 2004.

KAHL, H.; WADEWITZ, T.; WINKELMANN, J. Surface tension and interfacial tension of binary organic liquid mixtures *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p. 580, 2003a.

KAHL, H.; WADEWITZ, T.; WINKELMANN, J. Surface tension and interfacial tension of binary organic liquid mixtures *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p. 1500, 2003b.

MCLEOD, D. B. Relation between surface tension and density. *Trans. Faraday Soc.*, v. 19, p. 38, 1923.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 1 ed. McGraw-Hill Book Company, 1987.

RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A. Physical properties of n-alkanes and n-alkylhydrocarbons: application to petroleum mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 4145, 1995.

ROLO, L.I.; CACÜO, A.I.; QUEIMADA, A. J.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P. Surface tension of heptane, decane, hexadecane, eicosane, and some of their binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 1442, 2002.

SCHMIDT, R.L.; RANDALL, J.C.; CLEVER, H.L. The surface tension and density of binary hydrocarbon mixtures: benzene-n-hexane and benzene-n-dodecane. *J. Phys. Chem.*, v. 70, p. 3912, 1966.

SUGDEN, S. J. The variation of surface tension with temperature and some related functions. *Chem. Soc.*, v. 125, p. 1177, 1924.

SPROW, F. B.; PRAUSNITZ, J. M. Surface tensions of simple liquid mixtures. *Trans. Faraday Soc.*, v. 62, p. 1105, 1966.

TESTER, J. W.; MODELL, M. *Thermodynamics and its applications* 3 ed. Prentice Hall PTR, 1997.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)